

## Soluzione preliminare del problema 13

### Problema 13) Solubilità del CuBr

a) Dalla scrittura deduciamo che si tratta di una pila formata da un'unica cella e non da due infatti non si nota la presenza del ponte salino.

Questa cella è così costituita: una lamina di platino (anodo) dove avviene l'ossidazione dell'idrogeno a ioni  $H^+$  secondo la seguente semireazione  $H_2 \Rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$  collegata ad una lamina di rame (catodo), sulla quale è presente del CuBr e dove avviene la riduzione del rame secondo la seguente reazione  $CuBr + e^- \Rightarrow Cu + Br^-$  inoltre entrambi gli elettrodi sono immersi in una soluzione di HBr

La reazione globale è la seguente

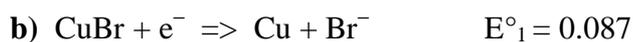


$$E_{cella} = E^\circ + 0.059/2 \log [H_2] / [H^+]^2 [Br^-]^2$$

Da notare che non ho scritto HBr perché è un acido forte e quindi completamente dissociato.

$$E_{cella} = 0.559 V \quad H_2 = 1 \quad H^+ = Br^- = 0.0001 M$$

Quindi otteniamo  $E^\circ = 0.087 V$  che corrisponde anche al potenziale standard della coppia CuBr/Cu essendo per definizione il potenziale standard della coppia  $H_2/H^+$  pari a 0.



I potenziali di queste due coppie dovranno essere uguali:

$$E^\circ_1 + 0.059 \log 1/Br^- = E^\circ_2 + 0.059 \log Cu^+ \quad \text{da cui } K_{ps} \text{ CuBr} = 4.24 \cdot 10^{-8}.$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \Delta G^\circ = 42 \text{ kJ}$$

c) L'equilibrio che dobbiamo considerare è il seguente:



$$x \quad x + 0.0001 \quad x(x + 0.0001) = 4.24 \cdot 10^{-8} \quad \text{con } x = 1.62 \cdot 10^{-4}$$

che corrisponde alla concentrazione del  $Cu^+$ .

Nei calcoli è stata introdotta un'approssimazione, infatti la concentrazione finale di  $Br^-$  vale  $2.62 \cdot 10^{-4}$  e non  $10^{-4}$ ; quindi questo valore andrebbe messo nell'equazione di Nerst iniziale, andrebbe ritrovata una  $K_{ps}$ , e quindi una nuova concentrazione di  $Br^-$ . Questo costituirebbe un processo iterativo, ma evidentemente non viene applicato all'esercizio.

d) Raddoppiando la pressione dell'idrogeno, applicando l'equazione di Nerst si ricava

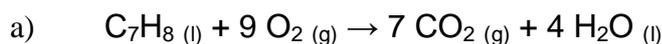
$E = 0.087 + 0.059/2 \log 2 / 10^{-16} = 0.568 V$ , il potenziale come ci si poteva aspettare aumenta, infatti si aumenta un reagente e l'equilibrio si sposta a destra.

Soluzione proposta da

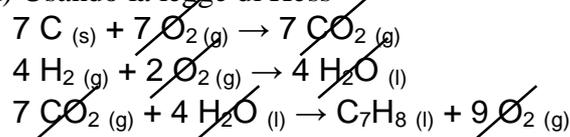
Luca Zucchini

medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

2<sup>a</sup> soluzione



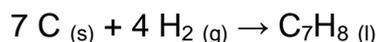
i) Usando la legge di Hess



$$\Delta H^\circ = 7 \Delta_f H^\circ = -2754.5 \text{ kJ}$$

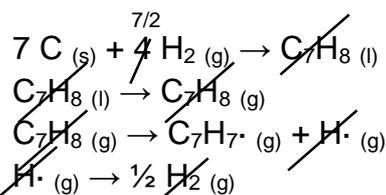
$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ = -1143.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -\Delta_c H^\circ = 3910.2 \text{ kJ}$$



$$\Delta_f H^\circ = 12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ii) Usando la legge di Hess

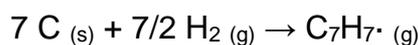


$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ = 12.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ = 38.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta_{\text{b. d.}} H^\circ = 378.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -1/2 \Delta_{\text{at}} H^\circ = -218.0 \text{ kJ}$$



$$\Delta_f H^\circ = 210.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) i)  $\Delta_{\text{vap}} G^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ - T \cdot \Delta_{\text{vap}} S^\circ = 3.80 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 99.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8498 \text{ J}$

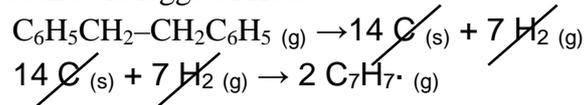
ii) liquido in condizioni standard

iii) durante il passaggio di stato  $\Delta G^\circ = 0$

$$\text{per cui } 0 = \Delta_{\text{vap}} H^\circ - T_{\text{eb}} \cdot \Delta_{\text{vap}} S^\circ$$

$$\text{e quindi } T_{\text{eb}} = \Delta_{\text{vap}} H^\circ / \Delta_{\text{vap}} S^\circ = 3.80 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} / 99.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 384 \text{ K} = 111 \text{ }^\circ\text{C}$$

c) Usando la legge di Hess



$$\Delta H^\circ = -\Delta_f H^\circ = -143.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ = 421.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta_{\text{b. d.}} H^\circ = 277.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Soluzione proposta da

Vincenzo Laterza

Allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte