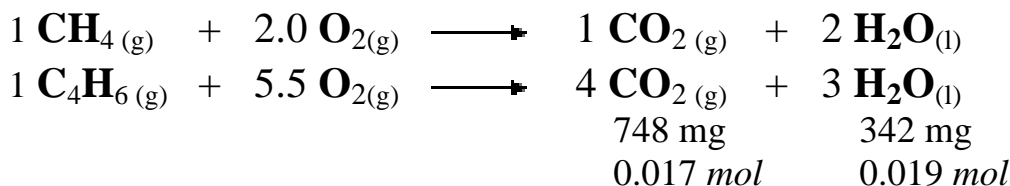


Esercizio 1)

L'esercizio è una sorta di analisi indiretta. Le due singole reazioni bilanciate



Il ragionamento più semplice da fare, dopo avere bilanciato le due reazioni di combustione e trasformato le masse in moli, viene descritto qui di seguito.

Il numero di moli di CO_2 formate (0.017) corrisponde alla somma del numero di moli di metano + quattro volte il numero di moli di butadiene (**1+4**); il numero di moli di acqua prodotte (0.019) risulta pari al doppio delle moli di metano + tre volte le moli di butadiene (**2+3**). Ecco il sistema di equazioni corrispondente:

$$\begin{cases}
 \text{n.mol CH}_4 \times 1 + \text{n.mol C}_4\text{H}_6 \times 4 = \text{n.mol CO}_2 = 0.017 \\
 \text{n.mol CH}_4 \times 2 + \text{n.mol C}_4\text{H}_6 \times 3 = \text{n.mol H}_2\text{O} = 0.019
 \end{cases}$$

sinteticamente:

$$\begin{cases}
 \text{n.mol CH}_4 \times 1 + \text{n.mol C}_4\text{H}_6 \times 4 = 0.017 \\
 \text{n.mol CH}_4 \times 2 + \text{n.mol C}_4\text{H}_6 \times 3 = 0.019
 \end{cases}$$

Dalla prima equazione:

$$\text{n.mol CH}_4 = 0.017 - \text{n.mol C}_4\text{H}_6 \times 4$$

sostituendo nella seconda equazione:

$$(0.017 - 4 \times \text{n.C}_4\text{H}_6) \times 2 + \text{n.C}_4\text{H}_6 \times 3 = 0.019$$

da cui

$$\text{n.C}_4\text{H}_6 = 0.003 \text{ mol}$$

pertanto

$$\text{n.CH}_4 = 0.017 - \text{n.C}_4\text{H}_6 \times 4 = 0.017 - 0.003 \times 4 = 0.005 \text{ mol}$$

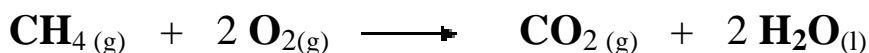
La richiesta del problema è quindi calcolabile.

$$\chi_{\text{C}_4\text{H}_6} = \frac{\text{n.C}_4\text{H}_6}{\text{n.totali}} = \frac{0.003}{0.005 + 0.003} = 0.375$$

Un sistema come quello proposto si risolve più rapidamente con la regola di Kramer.

Esercizio 2)

La reazione di combustione del metano è la seguente.



Il ΔH° della reazione di combustione vale (i dati sono tutti in kcal mol^{-1}):

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{comb}} &= \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \times \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f^\circ \text{CH}_4(\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{O}_2(\text{g}) = \\ &= (-97) + 2 \times (-61.5) - (-21.7) - 0 = -198.3 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Il valore ottenuto si riferisce al calore sviluppato dalla combustione di una mole di metano. La quantità di materia in moli corrispondente ai 4 grammi di metano combusti vale

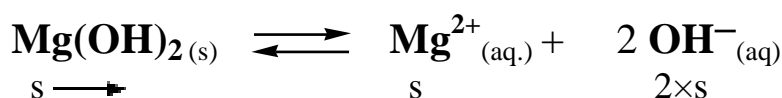
$$n.\text{moli di CH}_4 = \frac{\text{massa}_{(\text{g})}}{PM_{\text{CH}_4}} = \frac{4}{14} = 0.25 \text{ mol}$$

pertanto il calore fornito dalla combustione di 0.25 moli di metano è

$$q = |\Delta H^\circ_{\text{comb}}| \times n.\text{moli} = 198.3 \times 10^3 \text{ cal mol}^{-1} \times 0.25 \text{ mol} = 49.575 \times 10^3 \text{ cal}$$

Supponendo costante il calore specifico dell'acqua, l'incremento della temperatura ottenuta qualora tutto il calore fornito sia assorbito dai 12 kg di acqua, sarà

$$\Delta T = \frac{q}{\text{massa} \times C_p} = \frac{49.575 \times 10^3 \text{ cal}}{\frac{12000}{18} \text{ mol} \times 18 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 4.13 \text{ K}$$

Esercizio 3)

Per questa sostanza poco solubile la costante di solubilità K_s è descritta come

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

In acqua pura $[\text{Mg}^{2+}] = s$, mentre $[\text{OH}^-] = 2 \times s$, pertanto la relazione $K_s = f(s)$ risulta

$$K_s = s \times (2s)^2 = 4s^3 = 4 \times (1.44 \times 10^{-4})^3 = 1.19 \times 10^{-11}$$

Il pH della soluzione satura deriva dalla concentrazione di ioni idrossido che è pari a $2 \times s$

$$[\text{OH}^-] = 2 \times s = 2 \times 1.44 \times 10^{-4} = 2.88 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

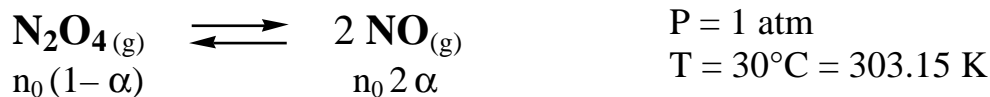
segue $\text{pOH} = 3.54$; $\text{pH} = 10.46$

Se si impone un pH utilizzando un efficace tampone, risulta praticamente fissata la concentrazione degli ioni $[\text{OH}^-]$. L'espressione del K_s rimane immutata, e la concentrazione di Mg^{2+} risulta uguale alla quantità di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ che si solubilizza:

$$s_1 = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_s}{2.5 \times 10^{-5}} = \frac{1.19 \times 10^{-11}}{2.5 \times 10^{-5}} = 4.76 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

In altri termini, in una soluzione tampone efficace è controllato il valore di pH, pOH, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$, pertanto, essendo K_s solo funzione della temperatura, se risolviamo l'espressione del K_s rispetto al catione, si ricava la solubilità dell'idrossido in presenza di tampone.

Esercizio 4)



Il numero di moli totali, in funzione del grado di dissociazione risulta

$$n_t = n_0(1-\alpha) + n_0 2\alpha = n_0(1+\alpha)$$

Per la miscela possiamo scrivere

$$PV = n_t RT$$

Anche se non indicato anche P , V sono pressione globale e volume globale. Esplicitiamo n_t :

$$PV = n_0(1+\alpha)RT$$

Ipotizziamo una massa iniziale di tetraossido che in seguito si dissocia. Ovviamente nel recipiente chiuso la massa risulta costante anche se ripartita, dopo la dissociazione, tra due sostanze diverse. Chiamiamo ad esempio $m^{\circ}_{\text{N}_2\text{O}_4}$ la massa iniziale.

$$PV = \frac{m^{\circ}_{\text{N}_2\text{O}_4}}{PM_{\text{N}_2\text{O}}} (1+\alpha)RT$$

introduciamo ora il termine di densità

$$P = \frac{m^{\circ}_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V} \frac{1}{PM_{\text{N}_2\text{O}}} (1+\alpha)RT$$

$$P = d_{mix} \frac{1}{PM_{N_2O}} (1 + \alpha) RT$$

La densità è quella della miscela. Arrangiamo l'equazione per ricavare il grado di dissociazione (**NOTA**: la densità deve essere espressa in $g\ dm^{-3}$)

$$1 + \alpha = \frac{P \cdot PM_{N_2O}}{d_{mix} \cdot R \cdot T}$$

$$\alpha = \frac{P \cdot PM_{N_2O}}{d_{mix} \cdot R \cdot T} - 1 = \frac{1 \cdot 92}{3.22 \cdot 0.0821 \cdot 303.15} - 1 = 0.148$$

Ora che ci è noto il grado di dissociazione siamo in grado di calcolare la frazione molare delle specie presenti in miscela:

$$\chi_{(NO_2)} = \frac{n_{(NO_2)}}{n_t} = \frac{n_0(2\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = \frac{2 \times 0.148}{1+0.148} = 0.258$$

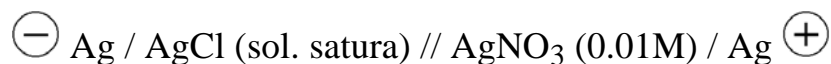
$$\chi_{(N_2O_4)} = \frac{n_{(N_2O_4)}}{n_t} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = \frac{1-0.148}{1+0.148} = 0.742$$

segue che

$$Kp = \frac{\left(P_{(NO_2)}\right)^2}{P_{(N_2O_4)}} = \frac{\left(P \cdot \chi_{(NO_2)}\right)^2}{P \cdot \chi_{(N_2O_4)}} = \frac{0.258^2}{0.742} = 9 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

Esercizio 5)

Si tratta di una pila a concentrazione



La forza elettromotrice di una pila vale

$$\Delta E_{pila} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

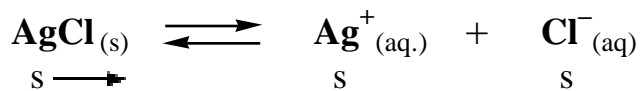
Se è scritta secondo le convenzioni dovrebbe anche valere la seguente espressione

$$\Delta E_{pila} = E_{catodo} - E_{anodo} = E_{right} - E_{left}$$

(alle volte in alcuni esercizi viene richiesto di esplicitare catodo e anodo, in tal caso la convenzione potrebbe non essere rispettata).

Nell'elettrodo di destra la concentrazione ionica è direttamente fornita dal sale solubile ($AgNO_3$) mentre nell'elettrodo di sinistra la concentrazione di ioni Ag^+

deriva solo dalla parte di sale che si è sciolto (AgCl è un sale poco solubile). Per la sostanza poco solubile AgCl, se posta in acqua pura, possiamo scrivere le seguenti equazioni

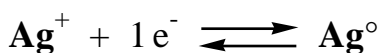


$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s \times s = s^2$$

Pertanto

$$[\text{Ag}^+] = s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1.0 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

I potenziali dei singoli elettrodi si calcolano come segue



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Ag}^{\circ})}{(\text{Ag}^+)} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} + \frac{RT}{F} \ln (\text{Ag}^+)$$

L'elettrodo che fungerà da catodo è quello con la concentrazione ionica maggiore.

La differenza di potenziale della pila sarà

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} =$$

$$\Delta E_{\text{pila}} = \left(E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} + \frac{RT}{F} \ln (\text{Ag}^+)_{\text{cat}} \right) - \left(E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} + \frac{RT}{F} \ln (\text{Ag}^+)_{\text{an}} \right)$$

$$\Delta E_{\text{pila}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Ag}^+)_{\text{cat}}}{(\text{Ag}^+)_{\text{an}}} =$$

$$\Delta E_{\text{pila}} = \frac{8.314 \times 298.15}{96487} \ln \frac{0.01}{1 \times 10^{-5}} = 0.02569 \times \ln (1 \times 10^3) = 0.177 \text{ V}$$

Alcuni autori usano il logaritmo decimale, pertanto dalla conversione si ha

$$\Delta E_{\text{pila}} = 0.02569 \times 2.303 \times \log (1 \times 10^3) = 0.0591 \times \log (1 \times 10^3) = 0.177 \text{ V}$$

Attenzione: se la temperatura non è 25°C oppure il logaritmo non è quello in base 10, non usate il valore senza controllo il valore 0.0591.

Esercizio 6)

$$K_b(\text{NH}_3) = K_w / K_a(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$$

a) La base ammoniacca da sola, considerato il valore della concentrazione $\gg K_b$, ha un pH così ricavabile

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{1.5 \times 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2.87; \text{pH} = 11.13$$

oppure (in questo caso la precisione non è necessaria):

$$[\text{OH}^-] = \frac{\sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot C_b} - K_b}{2} = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

b)

	NH₃	+	HCl	\longrightarrow	NH₄Cl
mix	20×0.1		5×0.2		
mmol iniz.	2		1		
mmol end	1		-		1

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{n_a}{n_s} = 5.5 \times 10^{-10} \frac{1}{1} = 5.5 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 9.26$$

c)

	NH₃	+	HCl	\longrightarrow	NH₄Cl
mix	20×0.1		10×0.2		
mmol iniz.	2		2		
mmol end	-		-		2

$$C_a(\text{NH}_4^+) = C_s = n \cdot \text{mol} / V_{(L)} = 2/30 = 0.0667 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{5.5 \times 10^{-10} \cdot 0.0667} = 6.06 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{n_a}{n_s} = 5.5 \times 10^{-10} \frac{1}{1} = 5.5 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 5.21$$

d)

	NH₃	+	HCl	\longrightarrow	NH₄Cl
mix	20×0.1		12×0.2		
mmol iniz.	2		2.4		
mmol end	-		0.4		2

C'è un eccesso di HCl pari ed essendo la K_a dell'ammonio molto piccola

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = \frac{n \cdot \text{moli}}{V_{(L)}} = \frac{0.4}{32} = 0.0125 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 1.9$$