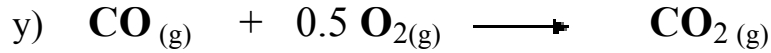
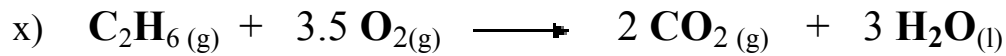


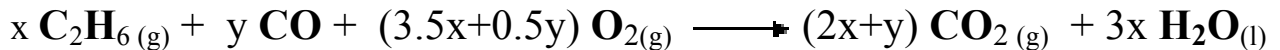
**Esercizio 1)**

Le due singole reazioni bilanciate



Indicando con “x” la quantità di etano e con “y” la quantità di monossido di carbonio, saranno note le quantità stechiometriche relative di ossigeno consumato e di diossido di carbonio formato.

Raggruppando le due reazioni:



Visto che le condizioni di temperatura e pressione non cambiano, i volumi sono proporzionali alle moli delle sostanze. Il volume iniziale è la somma dei volumi dei combustibili; il volume finale comprende l'unico prodotto gassoso ( $V_{\text{CO}_2}=2x+y$ ) cui si somma il volume di ossigeno rimasto in eccesso [ $V_{\text{iniziale}}$  di  $\text{O}_2$  che è pari a 150 mL, meno quello che ha reagito ( $3.5x+0.5y$ )]. Pertanto vale il sistema:

$$\begin{cases} x + y = 60 \text{ mL} & \text{(volume miscela combustibile)} \\ (2x+y) + [(V_{\text{O}_2} - (3.5x+0.5y))] = 150 \text{ mL} & \text{(volume a fine combustione)} \end{cases}$$

Risolviamo per sostituzione di  $x=60-y$  ricavato dalla prima equazione

$$2 \times (60-y) + y + 150 - 3.5 \times (60-y) - 0.5y = 150$$

semplifichiamo i due valori 150 (è una coincidenza) ed eseguiamo le moltiplicazioni

$$120 - 2y + y - 210 + 3.5y - 0.5y = 0$$

$$-90 + 2y = 0$$

$$y = 45 \text{ mL}$$

quindi

$$x = 60 - y = 60 - 45 = 15 \text{ mL}$$

**Esercizio 2)**

Ricordo che la capacità termica dell'acqua, che in questo esercizio si ritiene costante nell'intervallo  $\Delta T$  usato, può assumere approssimativamente i seguenti valori:

$$\begin{aligned} C_{p_{H_2O}} &= 1 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1} && \text{(valore storico)} \\ C_{p_{H_2O}} &= 18 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} && (1 \times \text{PM} = 1 \times 18 = 18) \\ C_{p_{H_2O}} &= 75.312 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} && (18 \times 4.184 = 75.312) \text{ da calorie a Joule} \end{aligned}$$

il calore associato ad una variazione di temperatura per una determinata sostanza è determinabile mediante le seguenti espressioni (quelle a destra sono usabili se il calore specifico può essere ritenuto costante nell'intervallo  $\Delta T$ ):

$$\begin{aligned} q &= \text{massa} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT && q = \text{massa(g)} \times C_p \times \Delta T \\ q &= n.\text{moli} \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT && q = n.\text{moli} \times C_{p,m} \times \Delta T \end{aligned}$$

Se si usa il primo valore di  $C_p$  (la massa in grammi), il calore sarà espresso in calorie. Se si usa il secondo valore (la massa in moli), il calore sarà espresso ancora in calorie. Se si usa il terzo valore (la massa in moli), il calore sarà espresso in Joule.

La massa di acqua proposta dall'esercizio aumenta la sua temperatura del valore

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 15.4874 - 15.0 = 0.4874 \text{ K}$$

pertanto il calore assorbito dall'acqua sarà (uso il terzo valore di  $C_p$ )

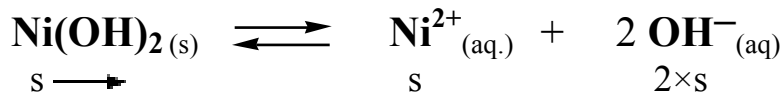
$$\begin{aligned} q &= \text{massa(moli)} \times C_p (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \Delta T (\text{Kelvin}) = \\ q &= \frac{1250}{18} \times 75.312 \times 0.4874 = 2549.1 \text{ Joule} \end{aligned}$$

Se una mole di potassio sviluppa  $-\Delta H_{\text{reaz.}} = 244496 \text{ Joule}$ , per sviluppare 2549.1 Joule ne occorreranno:

$$n.\text{moli di K} = \frac{q}{\Delta H_{\text{reaz.}}} = \frac{2549.1}{244496} = 0.010426 \text{ mol}$$

corrispondenti alla massa di potassio

$$m(\text{g}) = n.\text{moli} \times \text{PA} = 0.010426 \times 36.1 = 406.6 \text{ mg} = 0.407 \text{ g}$$

**Esercizio 3)**

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

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

Se la sostanza viene sciolta in acqua pura avremo  $[\text{Ni}^{2+}] = s$  ed  $[\text{OH}^-] = 2 \times s$ , pertanto la relazione  $K_s = f(s)$  risulta

$$K_s = s \times (2 \times s)^2 = 4 \times s^3$$

In una soluzione tampone vengono abbastanza fissati i valori di pH, pOH,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$ , pertanto, essendo il  $K_s$  dell'idrossido solo funzione della temperatura, se risolviamo l'espressione del  $K_s$  rispetto a  $[\text{Ni}^{2+}]$ , si ricava la solubilità dell'idrossido in presenza di tampone; considerando  $[\text{Ni}^{2+}]$  come valore di solubilità e l' $[\text{OH}^-]$  derivato dal tampone, si può ottenere il valore di  $K_s$

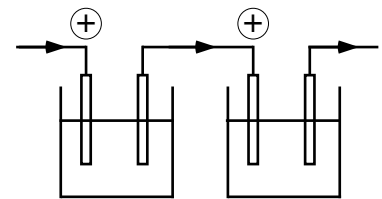
$$K_s = s_{(\text{pH})} \times [\text{OH}^-]_{(\text{pH})}^2 = 2.0 \times 10^{-3} \times (1.0 \times 10^{-6})^2 = 2.0 \times 10^{-15}$$

Al nuovo valore di pH la solubilità sarà:

$$s' = [\text{Ni}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2.0 \times 10^{-15}}{[1.0 \times 10^{-7}]^2} = \frac{2.0 \times 10^{-15}}{1.0 \times 10^{-14}} = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$$

**Esercizio 4)**

In realtà non importa se la corrente si mantiene costante. Infatti, con il collegamento in serie le due celle saranno attraversate certamente dalla stessa corrente e quindi



attraverso esse fluirà la stessa quantità di carica elettrica. Come conseguenza, ai rispettivi elettrodi si depositeranno lo stesso numero di equivalenti.

$$n.\text{equivalenti Ag} = n.\text{equivalenti Cu} = \frac{m_{(g)}}{PE_{Ag}} = \frac{16}{107.9} = 0.148 \text{ eq}$$

Tenendo conto che  $\text{Cu}^{++} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}^\circ$

$$\text{massa Cu} = PE_{Cu} \times n.\text{eq} = \frac{PM_{Cu}}{ne^-} \times n.\text{eq} = \frac{65.35}{2} \times 0.148 = 4.7 \text{ g}$$

**Esercizio 5)**

La forza elettromotrice di una pila vale

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

Se è scritta secondo le convenzioni sarà anche

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

Nel nostro caso abbiamo una pila costituita da un elettrodo  $\text{Cu}/\text{Cu}^{++}$  e da un elettrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Mentre nel primo la concentrazione ionica è direttamente fornita da un sale solubile, nel secondo la concentrazione di ioni  $\text{Ag}^+$  deriva solo dalla parte di sale che si è sciolto ( $\text{AgBrO}_3$  è un sale poco solubile). Per questa sostanza poco solubile, se posta in acqua pura, possiamo scrivere le seguenti equazioni

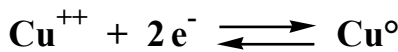


$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{BrO}_3^-] = s \times s = s^2$$

Pertanto

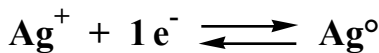
$$[\text{Ag}^+] = s = \sqrt{K_s} = \sqrt{5.8 \times 10^{-5}} = 7.62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

I potenziali dei singoli elettrodi si calcolano come segue



$$E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} = E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Cu}^\circ)}{(\text{Cu}^{++})}$$

$$E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} = 0.34 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96487} \times \ln \frac{1}{0.5} = 0.34 - \frac{0.02569}{2} \times 0.693 = 0.331 \text{ V}$$



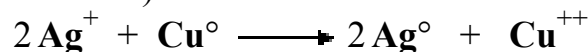
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Ag}^\circ)}{(\text{Ag}^+)}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = 0.80 - 0.02569 \times \ln \frac{1}{7.62 \times 10^{-3}} = 0.80 - 0.02569 \times 4.88 = 0.675 \text{ V}$$

La prima risposta al problema è

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0.675 - 0.331 = 0.344 \text{ V}$$

Pensiamo alla seconda risposta. Durante il funzionamento della pila avviene la seguente reazione (vi ricordo che vince il potenziale di riduzione più alto nel determinare il verso della redox)



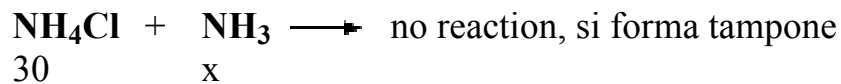
Pertanto si verifica un consumo di ioni  $\text{Ag}^+$  ed un accumulo di ioni  $\text{Cu}^{++}$ . Nulla da dire rispetto all'accumulo di ioni rameici. Per quanto riguarda il consumo di ioni  $\text{Ag}^+$  la situazione è diversa perchè bisogna considerare l'equilibrio di solubilità.

### Esercizio 6)

La soluzione iniziale di HCl ha un pH sicuramente molto minore di 7. Assorbendo ammoniaca si viene a formare il sale cloruro di ammonio. Quando la quantità in moli di ammoniaca aggiunta risulta equivalente all'acido inizialmente presente, in soluzione sarà presente solo cloruro di ammonio.

	<b>HCl</b>	+	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>→</b>	<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>
mix iniz.	300×0.1	-	-	-	-
mmol iniz.	30	-	-	-	-
mmol add	-	-	30	-	-
ad equiv.	-	-	-	-	30

Questo sale contiene l'acido coniugato della base ammoniaca, (ovvero, come si diceva, idrolizza acido), pertanto mantiene un pH ancora minore di 7. Per portare il pH al valore 9.26 (ovvero  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.5 \times 10^{-10}$ ) sarà necessario aggiungere ulteriore ammoniaca. Dopo il punto di equivalenza, al cloruro di ammonio ormai presente, si sommerà ammoniaca. La contemporanea presenza di acido ( $\text{NH}_4^+$ ) e base coniugata ( $\text{NH}_3$ ) costituirà un tampone. Indichiamo con "x" le millimoli di base coniugata da aggiungere rispetto all'ammonio.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{n_a}{n_{b,\text{coniugata}}}$$

$$n_{b,\text{coniugata}} = K_a \frac{n_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5.5 \times 10^{-10} \frac{30}{5.5 \times 10^{-10}} = 30 \text{ mmoli}$$

L'aggiunta complessiva di ammoniaca ammonta pertanto a  $30 + 30 = 60$  mmoli. Il volume di gas ammoniaca complessivamente da aggiungere sarà

$$V_{(\text{Litri})} = \frac{nRT}{P} = \frac{0.06 \times 0.0821 \times 298.15}{1} = 1.47 \text{ Litri}$$