

**Esercizio 1)**

La pressione di vapore dell'acqua pura, a 100 °C, vale 1 atm (760 mmHg); la presenza dell'elettrolita  $\text{CaCl}_2$  abbassa la pressione di vapore del sistema soluzione che si viene a formare; il relativo abbassamento ( $\Delta P$ ) può essere dedotto dalla legge di Raoult.

$$\frac{P_{\text{solv.}}^{\circ} - P_{\text{soluz.}}}{P_{\text{solv.}}^{\circ}} = \chi_{\text{soluti}};$$

ovvero

$$\frac{\Delta P}{P_{\text{solv.}}^{\circ}} = \chi_{\text{sale}} \cdot i$$

da cui

$$\Delta P = P_{\text{solv.}}^{\circ} \cdot \chi_{\text{sale}} \cdot i$$

Nelle formule precedenti la frazione molare  $\chi$  è intesa per l'elettrolita come fosse indissociato e il coefficiente "i" lo moltiplica per il numero di ioni prodotti dalla dissociazione di una formula. Nel caso dell'elettrolita in questione il coefficiente  $i = 3$ . Per quantificare  $\chi$  occorre calcolare le moli relative al sale e all'acqua:

$$n.\text{mol CaCl}_2 = \frac{m(\text{g})}{PM} = \frac{69.1}{111} = 0.6225 \text{ mol}$$

$$n.\text{mol H}_2\text{O} = \frac{m(\text{g})}{PM} = \frac{970 - 69.1}{18} = \frac{900.9}{18} = 50.05 \text{ mol}$$

Ora possiamo calcolare il  $\Delta P$ :

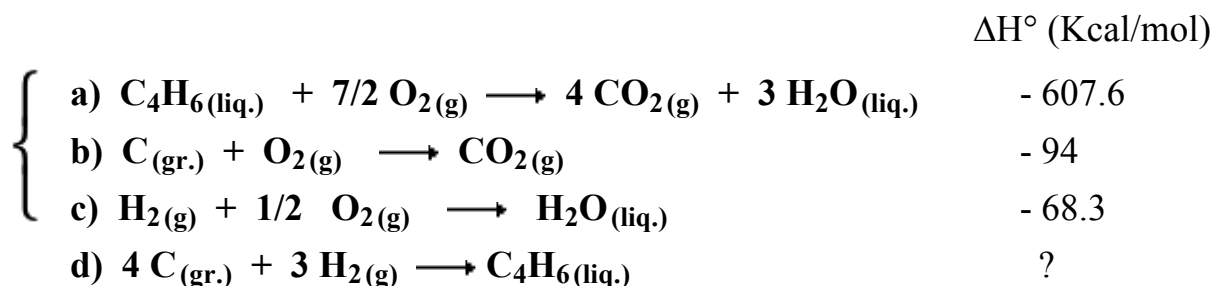
$$\begin{aligned} \Delta P &= P_{\text{solv.}}^{\circ} \cdot \chi_{\text{sale}} \cdot i = P_{\text{solv.}}^{\circ} \cdot \frac{n.\text{CaCl}_2}{n.\text{CaCl}_2 + n.\text{H}_2\text{O}} \cdot i = \\ &= 760 \cdot \frac{0.6225}{0.6225 + 50.05} \cdot 3 = 28 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

La nuova tensione di vapore sarà

$$P_{\text{soluz.}} = \Delta P - P_{\text{solv.}}^{\circ} = 760 - 28 = 732 \text{ mmHg}$$

**Esercizio 2)**

Si tratta di una applicazione della legge di Hess.



La reazione di formazione dell'1,3 butadiene è data dalla seguente combinazione:

$$\text{d) } = 4 \text{ b } + 3 \text{ c } - \text{ a}$$

per cui

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{f,C}_4\text{H}_6,\text{l}} &= 4 \times \Delta H^\circ_{\text{comb,C,gr}} + 3 \times \Delta H^\circ_{\text{comb,H}_2,\text{g}} - \Delta H^\circ_{\text{comb,C}_4\text{H}_6,\text{l}} = \\ &= 4 \times (-94) + 3 \times (-68.3) - (-607.6) = 26.7 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

**Esercizio 3)**

L'elettrolita risulta parzialmente dissociato



Dalla legge di diluizione di Ostwald sarà

$$K_c = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0.207 \times (0.1)^2}{1 - 0.1} = \frac{2.07 \times 10^{-3}}{0.9} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

A temperatura costante  $K_c$  sarà costante mentre il grado di dissociazione aumenta al diminuire della concentrazione dell'elettrolita. Affinché si abbia  $\alpha = 0.15$  la nuova concentrazione dovrà essere:

$$C_0 = K_c \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = 2.3 \times 10^{-3} \times \frac{1 - 0.15}{0.15^2} = \frac{1.725 \times 10^{-3}}{0.0225} = 0.0869 \text{ M}$$

Se si parte da un volume  $V_1$  e dalla conc.  $C_1$ , per ridurre la conc. al valore  $C_2$  sarà necessario aggiungere solvente per arrivare al volume finale  $V_2$ .

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot C_1}{C_2} = \frac{100 \times 0.207}{0.0869} = 238.2 \text{ mL}$$

Pertanto bisognerà aggiungere 138.2 mL.

**Esercizio 4)**

Indichiamo con  $\text{MgX}_2$  l'alogenuro di magnesio che risulterà dissociato secondo il seguente schema:



Se consideriamo **100 g di soluzione** avremo che il solvente acqua sarà pari a

$$m(\text{g})_{\text{H}_2\text{O}} = m(\text{g})_{\text{soluz.}} - m(\text{g})_{\text{soluto}} = 100 - 1.9 = 98.1 \text{ g} = 0.0981 \text{ kg}$$

l'abbassamento crioscopico sarà dato dalla formula

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i$$

dove "m" è la concentrazione molale del sale che andiamo subito a ricavare dalla precedente formula:

$$m = \frac{\Delta T_{cr}}{K_{cr} \cdot i} = \frac{0.586}{1.86 \times 3} = 0.105 \text{ mol kg}^{-1}$$

Ma la molalità dell'alogenuro è data dalla seguente espressione

$$m(\text{MgX}_2) = \frac{m(\text{g})\text{MgX}_2}{PM_{\text{MgX}_2} \cdot \text{kg}_{\text{solv.}}}$$

dalla quale possiamo ora ricavare la massa molare di  $\text{MgX}_2$

$$PM_{\text{MgX}_2} = \frac{m(\text{g})\text{MgX}_2}{m(\text{MgX}_2) \cdot \text{kg}_{\text{solv.}}} = \frac{1.9}{0.105 \times 0.0981} = 184.4 \text{ g mol}^{-1}$$

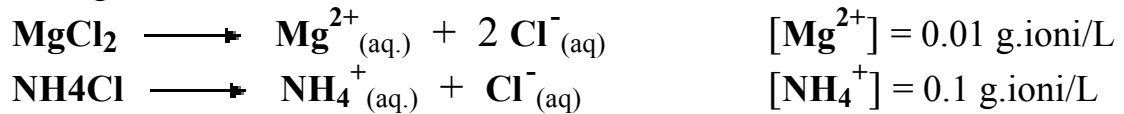
Se dalla massa molare di  $\text{MgX}_2$  si toglie la massa atomica del magnesio e si divide per 2 si otterrà la massa atomica dell'alogenuro X

$$P_{AX} = \frac{PM_{\text{MgX}_2} - P_{AMg}}{2} = \frac{184.4 - 24.3}{2} = 80.05 \text{ g mol}^{-1}$$

Con buona approssimazione si tratta del bromo.

**Esercizio 5)**

Come dice il testo del problema, nella soluzione sono contemporaneamente presenti i cloruri di magnesio e di ammonio



La sostanza poco solubile che può precipitare è l'idrossido di magnesio:

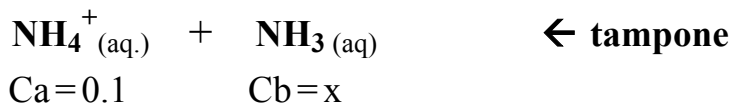


Per cui  $K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2$  con  $[\text{Mg}^{2+}] = 0.01 = \text{cost.}$

Quindi l'idrossido comincerà a precipitare quando

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5.6 \times 10^{-12}}{0.01}} = 2.37 \times 10^{-5} \text{ M}$$

tale valore di concentrazione dello ione idrossido può essere ottenuto aggiungendo la base ammoniacale. In presenza dello ione ammonio si realizzerà un sistema tampone



Essendo

$$[\text{OH}^{-}] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_{a,c}}$$

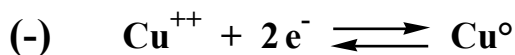
dovrà essere

$$C_b = \frac{[\text{OH}^{-}] \cdot C_{a,c}}{K_b} = \frac{2.37 \times 10^{-5} \times 0.1}{1.8 \times 10^{-5}} = 0.132 \text{ M}$$

**Esercizio 6)**

(-)  $\text{Cu}^\circ / \text{CuSO}_4 (0.1 \text{ M}) // \text{nitrato di sodio } (0.1 \text{ M}) / \text{NO } (1 \text{ Atm}) \text{Pt}^\circ (+)$

Le due semireazioni relative alla pila fornita sono le seguenti:



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

$$= E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{NO})}{(\text{NO}_3^-)(\text{H}^+)^4} - E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Cu}^\circ)}{(\text{Cu}^{++})}$$

Tenendo conto che le attività di NO e  $\text{Cu}^\circ$  sono unitarie, si evidenzia infine che nell'equazione l'unica incognita è ( $\text{H}^+$ )

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{3F} \cdot \ln(\text{NO}_3^-)(\text{H}^+)^4 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln(\text{Cu}^{++})$$

$$\Delta E = 0.62 + \frac{0.02569}{3} \cdot \ln(0.1)(\text{H}^+)^4 - \frac{0.02569}{2} \cdot \ln(0.1)$$

$$\Delta E = 0.62 + \frac{0.02569}{3} \cdot \ln(0.1) + \frac{0.02569}{3} \cdot \ln(\text{H}^+)^4 - \frac{0.02569}{2} \cdot \ln(0.1)$$

$$\Delta E = 0.62 + \frac{0.02569}{3} \cdot \ln(0.1) + \frac{0.02569}{3} \cdot \ln(\text{H}^+)^4 - \frac{0.02569}{2} \cdot \ln(0.1)$$

$$\Delta E = 0.62 - 0.01972 + \frac{4 \times 0.02569}{3} \times 2.303 \times \log(\text{H}^+) + 0.02958$$

$$0.5 = 0.62986 + 0.07888 \times \log(\text{H}^+)$$

$$-0.12985 = 0.07888 \times \log(\text{H}^+)$$

$$-\log(\text{H}^+) = \frac{0.12985}{0.07888} = 1.64$$