

CHIMICA GENERALE CON ELEMENTI DI CHIMICA-FISICA  
EDIZIONE A-L

27 febbraio 2019

A2♦ Un campione contenente esclusivamente AgBr e AgI, di massa complessiva 1.2355 g, viene trattato con un eccesso di Cl<sub>2</sub> gassoso in modo da trasformare tutti i sali d'argento in AgCl secondo la reazione:



Si recuperano 0.8215 g di AgCl. Calcolare la composizione percentuale in massa del campione.

$$C_{\text{AgBr}} = \underline{35.6} \% \quad C_{\text{AgI}} = \underline{64.4} \%$$

Calcolare inoltre il volume di Cl<sub>2</sub>(g) consumato (misurato in condizioni normali) e il volume di Br<sub>2</sub>(l) e la massa di I<sub>2</sub>(s) prodotti. La densità del Br<sub>2</sub>(l) è 3.120 g/mL.

$$V_{\text{Cl}_2} = \underline{64.2} \text{ mL} \quad V_{\text{Br}_2} = \underline{0.0600} \text{ mL} \quad m_{\text{I}_2} = \underline{430} \text{ mg}$$

A3♦ Calcolare il volume di HCl al 35% in massa e il volume d'acqua che bisogna miscelare per preparare 250.0 mL di HCl al 25% in massa. La densità  $\rho$  delle soluzioni di HCl a 20°C dipende dalla concentrazione percentuale in massa  $C$  secondo la relazione:  $\rho = a + bC$ , in cui  $a = 0.9982$  g/mL e  $b = 0.05033$  g/mL. La densità dell'acqua a 20°C è 0.9982 g/mL.

$$V_{\text{HCl}} = \underline{146.0} \text{ mL} \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{161.5} \text{ mL}$$

(esprimere i volumi con una cifra decimale)

Calcolare inoltre il volume e la concentrazione percentuale in massa della soluzione che si ottiene miscelando 175.0 mL di HCl al 7% in massa con 75.0 mL di HCl al 33% in massa.

$$V_{\text{HCl}} = \underline{223.5} \text{ mL} \quad C_{\text{HCl}} = \underline{18.9} \%$$

(esprimere il volume con una cifra decimale)

A5♦ L'analisi elementare di un solido organico non volatile ha fornito la seguente composizione percentuale: C 38.71%, H 4.87%, F 30.62%, O 25.79%. Calcolare la formula minima del composto.

$$\text{C } \underline{2} \text{ H } \underline{3} \text{ F } \underline{1} \text{ O } \underline{1}$$

Sapendo che 250 mg del solido disciolti in 1.250 g di tetracloruro di carbonio (la cui costante ebullioscopica è  $K_b = 5.03^\circ\text{C kg/mol}$ ) determinano un innalzamento del punto di ebollizione di  $2.32^\circ\text{C}$ , calcolare la massa molare e quindi la formula molecolare del composto.

$$M_r = \underline{434} \text{ g/mol} \quad \text{C } \underline{14} \text{ H } \underline{21} \text{ F } \underline{7} \text{ O } \underline{7}$$

A6♦ ① Calcolare il pH di una soluzione di un acido monoprotico HA di concentrazione  $4.05 \times 10^{-3}$  mol/L, sapendo che la sua costante di ionizzazione acida è  $K_a = 7.15 \times 10^{-5}$ . Calcolare inoltre il grado di dissociazione dell'acido  $\alpha = [\text{A}^-]/[\text{HA}]_0$ .

$$\text{pH} = \underline{3.30} \quad \alpha = \underline{0.124}$$

② Si aggiungono 50.0 mL di una soluzione di HCl di concentrazione  $4.25 \times 10^{-3}$  mol/L a 50.0 mL della soluzione precedente. Calcolare il pH della soluzione così ottenuta e il grado di dissociazione dell'acido.

$$\text{pH} = \underline{2.66} \quad \alpha = \underline{0.316}$$

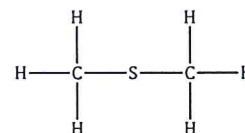
A7♦ Calcolare il pH di una soluzione tampone ottenuta miscelando 50.0 mL di una soluzione 0.125 mol/L di HA con 50.0 mL di una soluzione 0.175 mol/L di NaA, sapendo che la costante di ionizzazione acida di HA è  $K_a = 3.15 \times 10^{-6}$ .

pH = 5.65

Calcolare inoltre la variazione del pH della soluzione precedente se le vengono aggiunti: ① 15.0 mL di una soluzione 0.100 mol/L di HCl; ② 10.0 mL di una soluzione 0.200 mol/L di NaOH.

①  $\Delta\text{pH} = -0.18$       ②  $\Delta\text{pH} = +0.26$

A9♦ Scrivere l'equazione bilanciata per la combustione di una molecola di solfuro dimetile  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}(g)$  a dare  $\text{CO}_2(g)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(g)$  e  $\text{SO}_2(g)$  [Attenzione: alcuni coefficienti stechiometrici possono anche non essere interi.]



solfuro dimetile

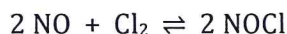
Prevedere l'entalpia di reazione a partire dai seguenti valori dell'entalpia media di legame: C-H 414, C=O (in  $\text{CO}_2$ ) 799, C-S 255, O-H 460, O=O 499, O=S (in  $\text{SO}_2$ ) 536 kJ/mol.

Calcolare inoltre l'entalpia standard di combustione (sia in kJ/mol che in MJ/kg) conoscendo i seguenti valori dell'entalpia standard di formazione:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}(g)$  -37.6,  $\text{CO}_2(g)$  -393.5,  $\text{H}_2\text{O}(g)$  -241.8,  $\text{SO}_2(g)$  -296.4 kJ/mol.

$\Delta H_r = -1789$  kJ (dai valori di entalpia media di legame)

$\Delta H_c^\circ = -1771$  kJ/mol       $\Delta H_c^\circ = -28.50$  MJ/kg (esprimere tutti i valori con quattro cifre significative)

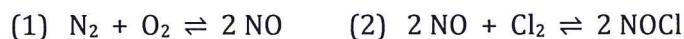
B1● ① Il cloruro di nitrosile NOCl può essere preparato per reazione del monossido d'azoto NO con il cloro molecolare  $\text{Cl}_2$ :



Un reattore, nel quale sono state introdotte 2.00 moli di una miscela equimolare di NO e  $\text{Cl}_2$ , viene mantenuto alla pressione costante di 10.0 atm e alla temperatura di 400°C. Raggiunto l'equilibrio, il volume occupato dalla miscela di reazione è di 8.82 L. Calcolare la resa della reazione e la sua costante d'equilibrio  $K_p$ .

$\eta = 80.6$  %       $K_p = 4.65$

② Il cloruro di nitrosile può anche essere preparato direttamente dai suoi elementi costituenti, in presenza di un catalizzatore, secondo la sequenza di reazioni:



Un reattore, nel quale sono state introdotte 3.00 moli di una miscela equimolare di  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{Cl}_2$ , viene mantenuto alla pressione costante di 10.0 atm e alla temperatura di 400°C. Raggiunto l'equilibrio, il volume occupato dalla miscela di reazione è di 13.49 L. Tenendo conto del valore della costante d'equilibrio della reazione (2) determinato al punto ①, calcolare la composizione della miscela di reazione all'equilibrio, la resa complessiva della reazione di sintesi del cloruro di nitrosile e la costante d'equilibrio  $K_p$  della reazione (1).

$n_{\text{N}_2} = 0.250$        $n_{\text{O}_2} = 0.250$        $n_{\text{Cl}_2} = 0.442$        $n_{\text{NO}} = 0.384$

$n_{\text{NOCl}} = 1.116$        $\eta = 55.8$  %       $K_p = 2.36$   
(esprimere la composizione in moli all'equilibrio con tre cifre decimali)

B2● Facendo riferimento al punto ① dell'esercizio A6, calcolare quanta acqua bisogna aggiungere a 10.0 mL della soluzione affinché il grado di dissociazione dell'acido HA raddoppi.

$V_{\text{H}_2\text{O}} = 36.3$  mL

B3● Si supponga di titolare 10.0 mL di una soluzione  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L di una base  $B(OH)_2$  con una soluzione  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L di HCl.

Sapendo che la prima ionizzazione basica di  $B(OH)_2$  è completa e che la seconda costante di ionizzazione basica è  $K_{b2} = 9.09 \times 10^{-5}$ , calcolare il pH della soluzione dopo l'aggiunta dei seguenti volumi di titolante:

$V_{HCl} = 0.0$ mL	pH = <u>12.00</u>
$V_{HCl} = 3.0$ mL	pH = <u>11.74</u>
$V_{HCl} = 10.0$ mL	pH = <u>10.80</u>
$V_{HCl} = 13.0$ mL	pH = <u>10.25</u>
$V_{HCl} = 20.0$ mL	pH = <u>6.22</u>
$V_{HCl} = 23.0$ mL	pH = <u>3.04</u>

B4● Calcolare il prodotto di solubilità dell'azoturo d'argento  $AgN_3$  sapendo che una pila a concentrazione costituita da un semielemento  $Ag^+|Ag$  in condizioni standard e da un semielemento  $AgN_3|Ag$  saturo in azoturo d'argento e tamponato a pH 4.00 presenta un potenziale di cella di 0.21415 V. La costante di ionizzazione acida dell'acido azotidrico  $HN_3$  è  $6.78 \times 10^{-4}$ .

$K_{ps} = \underline{5.02 \cdot 10^{-8}}$  (esprimere il valore in notazione esponenziale, con tre cifre significative)

Usare esclusivamente questi valori delle masse atomiche, delle costanti fisiche e dei fattori di conversione.

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)

$$R = 0.082057 \text{ (L atm)/(K mol)} = 8.3145 \text{ J/(K mol)}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101.325 \text{ kPa} \quad 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$$

$$T^\circ = 298.15 \text{ K} \quad p^\circ = 1 \text{ atm}$$

$$\boxed{A2} \quad m_{\text{AgBr}} = x \quad m_{\text{AgI}} = y$$

$$\begin{cases} x + y = m_{\text{campione}} \\ x \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgBr}}} + y \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgI}}} = m_{\text{AgCl}} \end{cases}$$

$$\text{da cui } x = \left[ m_{\text{AgCl}} - m_c \cdot \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgI}}} \right] / \left[ \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgBr}}} - \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgI}}} \right]$$

$$x = \left( 0.8215 - 1.2355 \cdot \frac{143.35}{234.80} \right) / \left( \frac{143.35}{187.80} - \frac{143.35}{234.80} \right) = 0.439832$$

$$y = m_c - x = 1.2355 - 0.439832 = 0.795668$$

$$C_{\text{AgBr}} = \frac{m_{\text{AgBr}}}{m_c} \cdot 100 = \frac{0.439832}{1.2355} \cdot 100 = 35.5995 \%$$

$$C_{\text{AgI}} = \frac{m_{\text{AgI}}}{m_c} \cdot 100 = \frac{0.795668}{1.2355} \cdot 100 = 64.4005 \%$$

$$V_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2} \cdot V_m = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} \cdot V_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{0.8215}{143.35} \cdot 22.414 \cdot 1000 = 64.2243 \text{ mL}$$

$$V_{\text{Br}_2} = n_{\text{Br}_2} \cdot \frac{M_{\text{Br}_2}}{\rho_{\text{Br}_2}} = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{AgBr}}}{M_{\text{AgBr}}} \cdot \frac{M_{\text{Br}_2}}{\rho_{\text{Br}_2}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{0.439832}{187.80} \cdot \frac{159.80}{3.12} = 0.0599769 \text{ mL}$$

$$m_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2} \cdot M_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{AgI}}}{M_{\text{AgI}}} \cdot M_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{0.795668}{234.80} \cdot 253.80 = 430.027 \text{ mg} \quad (4)$$

$$\boxed{A3} \quad \rho(\text{HCl } 25\%) = 0.9982 + 0.05033 \cdot 25 = 2.25645 \text{ g/mL}$$

$$\rho(\text{HCl } 35\%) = 0.9982 + 0.05033 \cdot 35 = 2.75975 \text{ g/mL}$$

	V/mL		$\rho/\text{g/mL}$		m sol/g		m HCl/g
HCl 25%	250	$\xrightarrow{\quad * 2.25645 \quad}$			564.112	$\xrightarrow{\quad * 0.25 \quad}$	141.028

HCl 35%	146.005	$\xleftarrow{\quad / 2.75975 \quad}$			402.937	$\xleftarrow{\quad / 0.35 \quad}$	141.028
+					+		

H <sub>2</sub> O	161.466	$\xleftarrow{\quad / 0.9982 \quad}$			161.175		
------------------	---------	-------------------------------------	--	--	---------	--	--

HCl 7%	175	$\xrightarrow{\quad * 1.35051 \quad}$			236.339	$\xrightarrow{\quad * 0.07 \quad}$	16.5437
+					+		

HCl 33%	75	$\xrightarrow{\quad * 2.65909 \quad}$			199.431	$\xrightarrow{\quad * 0.33 \quad}$	65.8124

HCl x%	223.542	$\xleftarrow{\quad / 1.94938 \quad}$			435.770	$\xleftarrow{\quad \downarrow 18.8989\% \quad}$	82.3562
--------	---------	--------------------------------------	--	--	---------	---	---------

AS

C	38.71	$\xrightarrow{M_r}$	3.22314	$\xrightarrow{\text{più piccolo}}$	1.99999	2	$C_2H_3FO$ $M_r = 62.026 \frac{g}{mol}$
H	4.87		4.83134		2.99789	3	
F	30.62		1.51157		1	1	
O	25.79		1.61187		1.00018	1	

$$\text{da } \Delta T = \frac{m_M}{m_s} \cdot K_b \quad M_H = \frac{m_M K_b}{m_s \cdot \Delta T} = \frac{250 \text{ mg} \cdot 5.03 \frac{^\circ\text{C}}{\text{mol}}}{1.250 \text{ g} \cdot 2.32 \text{ }^\circ\text{C}} = 433.620 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

per cui la formula molecolare è  $C_{14}H_{21}F_7O_7$ .



$$x^2 + K_a x - K_a [HA]_0 = 0 \quad [HA]_0 = 4.05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad K_a = 7.15 \cdot 10^{-5}$$

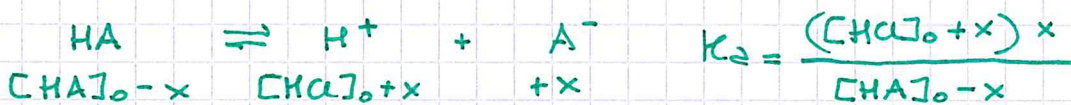
$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a[HA]_0}}{2} = 5.03557 \cdot 10^{-4} = [H^+] \quad \text{pH} = 3.29795$$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \frac{x}{[HA]_0} = 0.124335$$

Dopo l'aggiunta di HCl:

$$[HA]_0 = \frac{C_{HA} \cdot V_{HA}}{V_t} = \frac{4.05 \cdot 10^{-3} \cdot 50}{100} = 2.025 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[HCl]_0 = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_t} = \frac{4.25 \cdot 10^{-3} \cdot 50}{100} = 2.125 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$x^2 + (K_a + [HCl]_0) x - K_a [HA]_0 = 0$$

$$x = \frac{-(K_a + [HCl]_0) + \sqrt{(K_a + [HCl]_0)^2 + 4K_a[HA]_0}}{2} = 6.40496 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = [HCl]_0 + x = 2.125 \cdot 10^{-3} + 6.40496 \cdot 10^{-5} = 2.18904 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

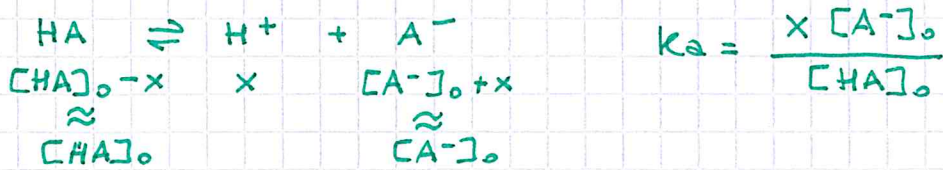
$$\text{pH} = 2.65974$$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \frac{x}{[HA]_0} = 0.0316294$$

5

$$\boxed{A7} \quad [HA]_0 = \frac{C_{HA} \cdot V_{HA}}{V_{HA} + V_{A^-}} = \frac{0.125 \cdot 50}{100} = 0.0625 \text{ mol/L}$$

$$[A^-]_0 = \frac{C_{A^-} \cdot V_{A^-}}{V_{HA} + V_{A^-}} = \frac{0.175 \cdot 50}{100} = 0.0875 \text{ mol/L}$$



$$[H^+] = K_a \frac{[HA]_0}{[A^-]_0} = 3.15 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0.0625}{0.0875} = 2.25 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5.64781$$

① dopo l'aggiunta di 15 mL HCl 0.1 mol/L

$$[HA]_0 = \frac{C_{HA} \cdot V_{HA} + C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HA} + V_{A^-} + V_{HCl}} = \frac{0.125 \cdot 50 + 0.1 \cdot 15}{115} = 6.73913 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[A^-]_0 = \frac{C_{A^-} \cdot V_{A^-} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HA} + V_{A^-} + V_{HCl}} = \frac{0.175 \cdot 50 - 0.1 \cdot 15}{115} = 6.30434 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]_0}{[A^-]_0} = 3.15 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0.0673913}{0.063434} = 3.36724 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = 5.47272 \quad \Delta \text{pH} = 5.47272 - 5.64781 = -0.175084$$

② dopo l'aggiunta di: 10 mL NaOH 0.2 mol/L

$$[HA]_0 = \frac{C_{HA} \cdot V_{HA} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{A^-} + V_{NaOH}} = \frac{0.125 \cdot 50 - 0.2 \cdot 10}{110} = 0.0386363 \text{ mol/L}$$

$$[A^-]_0 = \frac{C_{A^-} \cdot V_{A^-} + C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{A^-} + V_{NaOH}} = \frac{0.175 \cdot 50 + 0.2 \cdot 10}{110} = 0.0977272 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]_0}{[A^-]_0} = 1.24534 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \text{pH} = 5.90470$$

$$\Delta \text{pH} = 5.90470 - 5.64781 = +0.256898$$



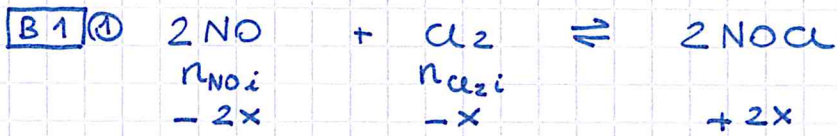
6 C-H	414	4.5 O=O	499	4 C=O	799	6 O-H	460	2 S=O	536
2 C-S	255								
	2994		2245.5		3196		2760		1072

$$\Delta H_r (\text{da H}_2\text{S: legame}) = (2994 + 2245.5) - (3196 + 2760 + 1072) = -1788.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_c^\ominus = 2 \cdot (-393.5) + 3 \cdot (-241.8) + 1 \cdot (-296.4) - 1 \cdot (-37.6) = -1771.2 \text{ kJ/mol}$$

$$1 \text{ kg } C_2H_6S = 16.0932 \text{ mol}$$

$$\Delta H_c^\ominus = -1771.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 16.0932 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{MJ}}{\text{kJ}} = -28.5042 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$$



$$n_f = n_{\text{NO},i} - 2x + n_{\text{Cl}_2,i} - x + 2x = n_i - x$$

$$n_i = 2 \text{ mol} \quad n_f = \frac{p V_f}{RT} = \frac{10 \text{ atm} \cdot 8.82 \text{ L}}{0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \cdot 673.15 \text{ K}} = 1.59676 \text{ mol}$$

$$x = n_i - n_f = 0.403234 \text{ mol}$$

Il reagente limitante è NO.  $\eta = \frac{2x}{n_{\text{NO},i}} = \frac{2 \cdot 0.403234}{1} = 80.6469 \%$

$$K_p = \frac{p_{\text{NOCl}}^2}{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}} = \frac{n_{\text{NOCl}}^2}{n_{\text{NO}}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}} \left( \frac{p}{n_f} \right)^{\Delta \nu} = \frac{(2x)^2}{(1-2x)^2 (1-x)} \cdot \frac{n_f}{p} = 4.64636$$



$$\begin{array}{ccccccc} n_{\text{N}_2} - x & n_{\text{O}_2} - x & 2x - 2y & 2x - 2y & n_{\text{Cl}_2} - y & 2y & \end{array}$$

$$n_f = n_{\text{N}_2} - x + n_{\text{O}_2} - x + 2x - 2y + n_{\text{Cl}_2} - y + 2y = n_i - y$$

Scrivo la seconda  $K_p$  in funzione delle quantità molari:

$$K_2 = \frac{(2y)^2}{(2x-2y)^2 \cdot (n_{\text{Cl}_2} - y)} \frac{(n_i - y)}{p}$$

$$\frac{K_2 p}{n_i - y} = \frac{4y^2}{4(x-y)^2 (n_{\text{Cl}_2} - y)}$$

$$\frac{n_i - y}{K_2 p} = \frac{(x-y)^2 (n_{\text{Cl}_2} - y)}{y^2}$$

$$(x-y)^2 = \frac{(n_i - y)}{K_2 p (n_{\text{Cl}_2} - y)} y^2$$

$$x-y = \sqrt{\frac{n_i - y}{K_2 p (n_{\text{Cl}_2} - y)}} \cdot y$$

$$x = y \left[ \sqrt{\frac{n_i - y}{K_2 p (n_{\text{Cl}_2} - y)}} + 1 \right] \quad \text{in cui conosco } K_2 \text{ dal punto } \textcircled{1}, p, n_i = 3$$

e  $y = n_i - n_f$  (da  $V_f$ )

$$n_f = \frac{p V_f}{RT} = \frac{10 \cdot 13.49}{0.082057 \cdot 673.15} = 2.44221 \text{ mol} \quad y = 3 - 2.44221 = 0.557782 \text{ mol}$$

$$x = 0.557782 \cdot \left[ \sqrt{\frac{2.44221}{4.65 \cdot 10 \cdot (1 - 0.557782)}} + 1 \right] = 0.750007 \text{ mol}$$

Note  $x$  e  $y$  calcolo la composizione all'equilibrio:

$$n_{\text{N}_2} = 1 - x = 0.249992 \quad n_{\text{O}_2} = 1 - x = 0.249992$$

$$n_{\text{NO}} = 2x - 2y = 0.384451 \quad n_{\text{Cl}_2} = 1 - y = 0.442218$$

$$n_{\text{NOCl}} = 2y = 1.11556 \quad \eta = \frac{n_{\text{NOCl}}}{2 n_{\text{Cl}_2,i}} = \frac{1.11556}{2} = 55.7782 \%$$

$\text{Cl}_2$  è il reagente limitante

$$K_1 = \frac{n_{\text{NO}}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{O}_2}} = 2.36499 \quad \text{per la prima reazione } \Delta \nu = 0 \rightarrow K_p = K_c$$

(7)

**B2** Determinare  $[HA]_0$  per cui il grado di dissociazione sia  $2\alpha = 0.248$



$$K_a = \frac{x^2}{[HA]_0 - x} \quad e \quad \frac{x}{[HA]_0} = 2\alpha \rightarrow [HA]_0 = \frac{x}{2\alpha}$$

Sostituire in  $K_a$ :  $K_a = \frac{x^2}{\frac{x}{2\alpha} - x} \quad K_a = \frac{x^2}{x \frac{1-2\alpha}{2\alpha}} \quad x = K_a \frac{1-2\alpha}{2\alpha}$

$$[HA]_0 = \frac{x}{2\alpha} = K_a \frac{(1-2\alpha)}{4\alpha^2} = 7.15 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1-0.248}{4 \cdot (0.124)^2} = 8.74219 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[HA]_0 = \frac{C_{HA} \cdot V_{HA}}{V_{HA} + V_{H_2O}} \rightarrow V_{H_2O} = V_{HA} \left( \frac{C_{HA}}{[HA]_0} - 1 \right)$$

$$V_{H_2O} = 10 \cdot \left( \frac{4.05 \cdot 10^{-3}}{8.74219 \cdot 10^{-4}} - 1 \right) = 36.3270 \text{ mL}$$

**B3** Titolazione di 10 mL  $B(OH)_2$  0.01 mol/L  $K_{b2} = K_2 = 9.09 \cdot 10^{-5}$   
con HCl 0.01 mol/L. Primo punto equivalente  $V_{eq} = \frac{C_{B(OH)_2} \cdot V_{B(OH)_2}}{C_{HCl}} = 10 \text{ mL}$

①  $V_{HCl} = 0$  pH del solo  $B(OH)_2$



$$[BOH^+]_0 = [OH^-]_0 = C_{B(OH)_2}$$

$$K = \frac{x([OH^-]_0 + x)}{[BOH^+]_0 - x} \rightarrow x = \frac{-(K + [OH^-]_0) + \sqrt{[(K + [OH^-]_0)^2 + 4K[BOH^+]_0]}}{2}$$

$$[OH^-] = [OH^-]_0 + x \quad \text{si trova } pH = 12.0039 \dots$$

②  $0 \leq V_{HCl} \leq V_{eq}$  Si consuma  $[OH^-]$  e si diluisce  $[BOH^+]$ . Tutto come prima.

$$[BOH^+]_0 = \frac{C_{B(OH)_2} \cdot V_{B(OH)_2}}{V_{B(OH)_2} + V_{HCl}} \quad [OH^-]_0 = \frac{C_{B(OH)_2} \cdot V_{B(OH)_2} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{B(OH)_2} + V_{HCl}}$$

ecc. per  $V_{HCl} = 3 \text{ mL}$  si trova  $pH = 11.7411$

per  $V_{HCl} = 10 \text{ mL}$  si trova  $pH = 10.7995$

③  $V_{eq} < V_{HCl} < 2V_{eq}$  tampone  $BOH^+/B^{2+}$



$$[BOH^+]_0 = \frac{V_{B(OH)_2} \cdot (C_{B(OH)_2} - (V_{HCl} - V_{eq}) \cdot C_{HCl})}{V_{B(OH)_2} + V_{HCl}}$$



$$[B^{2+}]_0 = \frac{(V_{HCl} - V_{eq}) \cdot C_{HCl}}{V_{B(OH)_2} + V_{HCl}}$$

$$K = \frac{([B^{2+}]_0 + x) \cdot x}{[B(OH)^+]_0 - x} \rightarrow x = \frac{-(K + [B^{2+}]_0) + \sqrt{[(K + [B^{2+}]_0)^2 + 4K[B(OH)^+]_0]}}{2}$$

$$[OH^-] = x \quad \text{Si trova per } V_{HCl} = 13 \text{ mL} \quad \text{pH} = 10.2457 \dots$$

④  $V_{HCl} = 2V_{eq}$  idrolisi di  $B^{2+}$ .

$$[B^{2+}]_0 = \frac{C_{B(OH)_2} \cdot V_{B(OH)_2}}{V_{B(OH)_2} + V_{HCl}}$$



$$[B^{2+}]_0 - x$$

$$x$$

$$x$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{[B^{2+}]_0 - x} \rightarrow x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a[B^{2+}]_0}}{2}$$

$$[H^+] = x \quad \text{Si trova } \text{pH} = 6.21733$$

⑤  $V_{HCl} > 2V_{eq}$  idrolisi di  $B^{2+}$  in presenza di un eccesso di HCl.



$$[B^{2+}]_0 - x$$

$$x$$

$$[HCl]_0 + x$$

$$[B^{2+}]_0 = \frac{C_{B(OH)_2} \cdot V_{B(OH)_2}}{V_{B(OH)_2} + V_{HCl}}$$

$$[HCl]_0 = \frac{(V_{HCl} - 2V_{eq}) \cdot C_{HCl}}{V_{B(OH)_2} + V_{HCl}} \quad \textcircled{9}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = K_a = \frac{x([HCl]_0 + x)}{[B^{2+}]_0 - x} \rightarrow x = \frac{-(K_a + [HCl]_0) + \sqrt{[(K_a + [HCl]_0)^2 + 4K_a[B^{2+}]_0]}}{2}$$

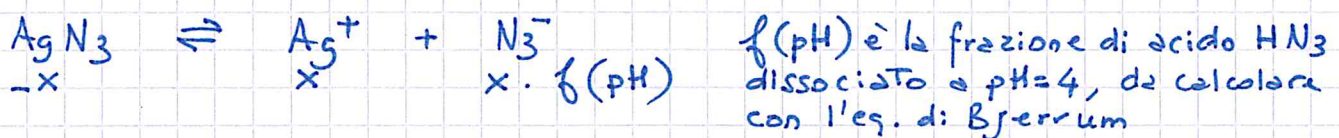
$$[H^+] = [HCl]_0 + x \quad \text{Per } V_{HCl} = 23 \text{ mL si trova } \text{pH} = 3.04139$$

**B4** Per una pila a concentrazione  $\Delta E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^+]_{diluito}}{[Ag^+]_{concentrato}}$

$$[Ag^+]_{conc} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (\text{semielemento standard})$$

$$[Ag^+]_{dil} = \exp\left(-\frac{F \Delta E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{96485}{8.3145 \cdot 298.15} \cdot 0.21415\right) = 2.39963 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$[Ag^+]_{dil}$  è la quantità di  $Ag^+$  derivante dalla solubilità di  $AgN_3$  a  $\text{pH} = 4$ .



$$K_{ps} = x \cdot x \cdot f(\text{pH}) = x^2 \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = (2.39963 \cdot 10^{-4})^2 \frac{6.78 \cdot 10^{-4}}{10^{-4} + 6.78 \cdot 10^{-4}} = 5.01809 \cdot 10^{-8}$$