

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

23 gennaio 2019

A2♦ Data la reazione bilanciata  $3A + B \rightarrow 2C$

- ① Quante moli di B possono reagire con 0.900 mol di A?  $n_B = 0.300$  mol  
② Se si fanno reagire 0.900 mol di A con 0.310 mol di B, qual è il reagente limitante?  A /  B E quante moli di C si possono formare?  $n_C = 0.600$  mol  
③ Se dalla reazione di 1.500 mol di A con un eccesso di B si formano 0.800 mol di C, qual è la resa percentuale della reazione?  $\eta = 80.0$  %

A3♦ Calcolare la concentrazione molare di una soluzione di  $H_2SO_4$  al 60.0% in massa, sapendo che la sua densità è 1.500 g/mL. Calcolare inoltre che volume di questa soluzione è necessario prelevare per preparare 2.500 L di una soluzione 0.0500 mol/L di  $H_2SO_4$ .

$[H_2SO_4] = 9.18$  mol/L      $V = 13.6$  mL

A5♦ L'analisi elementare di un solido organico non volatile ha fornito la seguente composizione percentuale: C 35.27%, H 2.37%, N 24.69%, S 37.67%. Calcolare la formula minima del composto.



Sapendo che 250 mg del solido disciolti in 1.250 g di naftalene (la cui costante crioscopica è  $K_f = 6.80^\circ C \text{ kg/mol}$ ) determinano un abbassamento del punto di fusione di  $3.99^\circ C$ , calcolare la massa molare e quindi la formula molecolare del composto.

$M_r = 341$  g/mol     C 10 H 8 N 6 S 4

A6♦ Calcolare il pH di una soluzione del sale  $Na_2A$  di concentrazione  $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L, sapendo che le costanti di ionizzazione acida di  $H_2A$  sono  $K_{a1} = 5.00 \times 10^{-5}$  e  $K_{a2} = 2.00 \times 10^{-9}$ .

pH = 9.85

Calcolare inoltre la concentrazione all'equilibrio di tutte le specie indicate:

$[H_2A] = 1.87 \cdot 10^{-10}$  mol/L      $[HA^-] = 6.60 \cdot 10^{-5}$  mol/L      $[A^{2-}] = 9.34 \cdot 10^{-4}$  mol/L

A7♦ Volendo preparare una soluzione tampone a pH = 6.00 quale coppia acido-base coniugata è da preferire avendo a disposizione l'acido monoprotico HX ( $K_a = 5.00 \times 10^{-5}$ ) e l'acido diprotico  $H_2Y$  ( $K_{a1} = 5.00 \times 10^{-7}$  e  $K_{a2} = 5.00 \times 10^{-10}$ )?  $H_2Y / HY^-$

Calcolare inoltre la concentrazione dell'acido e della base coniugata nella soluzione tampone nel caso in cui la concentrazione complessiva sia 2.000 mol/L.

$[H_2Y] = 1.333$  mol/L      $[HY^-] = 0.667$  mol/L

A8♦ Calcolare la solubilità del solfato d'argento conoscendo il suo prodotto di solubilità  $K_{ps} = 1.00 \times 10^{-5}$  e ammettendo di poter trascurare l'idrolisi dello ione solfato.

$s = 4.23$  g/L

A9♦ Determinare l'intervallo di temperatura in cui una reazione è spontanea, sapendo che la sua entalpia ed entropia standard sono  $\Delta H_r^\circ = \pm 50.0$  kJ e  $\Delta S_r^\circ = \pm 100.0$  J/K, rispettivamente.

A10♦ Bilanciare la seguente reazione di ossido-riduzione in soluzione acquosa



Conoscendo i potenziali standard di riduzione per le due semireazioni  $E^\circ(\text{ReO}_4^-|\text{Re}) = +0.340$  V e  $E^\circ(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}_2) = +0.680$  V, stabilire se la reazione (così com'è scritta) è spontanea ( SÌ /  NO) e calcolarne la costante d'equilibrio.

$$K = \underline{3.47 \cdot 10^{-81}}$$

B1● Calcolare la composizione (frazioni molari) del vapore in equilibrio con una miscela equimolare di solventi A e B alla temperatura di 300 K conoscendo la loro temperatura normale di ebollizione (380 e 350 K per A e B, rispettivamente) e la loro entalpia standard di vaporizzazione (40.0 e 35.0 kJ/mol per A e B, rispettivamente).

$$x_A = \underline{0.202} \quad x_B = \underline{0.798}$$

Calcolare inoltre la composizione (frazioni molari) che deve avere una miscela dei due solventi affinché, alla stessa temperatura, la frazione molare di A nel vapore in equilibrio con la miscela sia 0.600.

$$x_A = \underline{0.847} \quad x_B = \underline{0.153}$$

B2● In un reattore del volume di 1.500 L e mantenuto alla temperatura di 22.0°C viene introdotta ammoniaca gassosa fino a raggiungere la pressione di 1.35 atm. Il reattore viene portato alla temperatura di 550°C e, in presenza di un catalizzatore, avviene la reazione in fase gassosa:



Sapendo che la pressione raggiunta nel reattore all'equilibrio è di 5.70 atm, calcolare la resa della reazione. Calcolare anche la costante d'equilibrio  $K_p$  a questa temperatura.

$$\eta = \underline{51.4} \% \quad K_p = \underline{7.06}$$

B3● Si supponga di titolare 10.0 mL di una soluzione  $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L di un acido diprotico  $\text{H}_2\text{A}$  ( $K_{a1} = 5.00 \times 10^{-4}$  e  $K_{a2} = 5.00 \times 10^{-7}$ ) con una soluzione  $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L di NaOH. Calcolare il pH della soluzione dopo l'aggiunta dei seguenti volumi di titolante:

- |                               |                  |
|-------------------------------|------------------|
| ① $V_{\text{NaOH}} = 0.0$ mL  | pH = <u>3.30</u> |
| ② $V_{\text{NaOH}} = 2.0$ mL  | pH = <u>3.48</u> |
| ③ $V_{\text{NaOH}} = 10.0$ mL | pH = <u>4.95</u> |
| ④ $V_{\text{NaOH}} = 21.0$ mL | pH = <u>9.51</u> |

B4● Calcolare la solubilità dello ioduro di mercurio(I), il cui prodotto di solubilità è  $K_{ps} = 4.00 \times 10^{-9}$ ,

① in acqua, ② in una soluzione 0.0500 mol/L di ioduro di potassio e ③ in acqua, ma in presenza di ioduro di piombo(II), il cui prodotto di solubilità è  $K_{ps} = 6.00 \times 10^{-9}$ .

$$\textcircled{1} s = \underline{655} \text{ mg/L} \quad \textcircled{2} s = \underline{1.05} \text{ mg/L} \quad \textcircled{3} s = \underline{356} \text{ mg/L}$$

B5● Immaginando di costruire una cella galvanica basata sulla reazione di ossido-riduzione descritta nell'esercizio A10, calcolare il potenziale di cella nel caso in cui il solo semielemento  $O_2|H_2O_2$  venga tamponato a pH 12.00 (l'attività di tutte le altre specie sia unitaria). In queste condizioni, quale semielemento funziona da catodo?   $ReO_4^-|Re$  /   $O_2|H_2O_2$

$$\Delta E = \underline{0.370} \text{ V}$$

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)

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

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

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

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

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

**A2** ①  $n_B = \frac{1}{3} n_A$

② Dato che  $\frac{1}{3} n_A < n_B$ , A è il reagente limitante e  $n_C = \frac{2}{3} n_A$

③  $\eta = \frac{n_C \text{ effettive}}{n_C \text{ teoriche}} = \frac{0,8 \text{ mol}}{\frac{2}{3} \cdot 1,5 \text{ mol}} = 0,8$

**A3** Si considerano 100g di soluzione

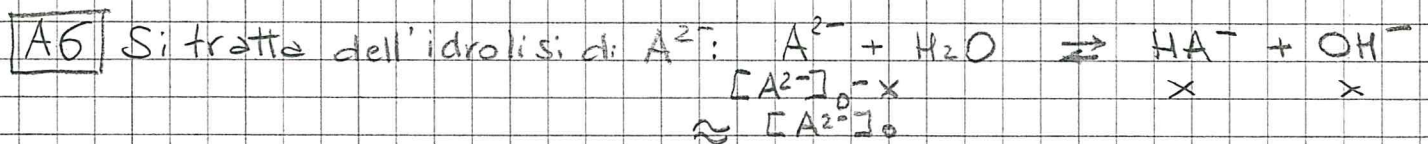
$$[H_2SO_4] = \frac{n_{H_2SO_4}}{V_{sol}} = \frac{m_{H_2SO_4}/M_r}{M_{sol}/\rho} = \frac{60/98,086}{100/1,5} \cdot 1000 = 9,1756 \dots \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Per la diluizione:  $C_1 V_1 = C_2 V_2$   $V_2 = \frac{0,05 \cdot 2500}{9,1756 \dots} \text{ mL} = 13,623 \dots \text{ mL}$

<b>A5</b>	C	35,27	si divide	2,9367...	si divide	2,504...	si trovano	5
	H	2,37	→	2,3511...	→	2,005...	→	4
	N	24,59	per la massa	1,7623...	per il più	1,503...	gli interi	3
	S	37,67	atomica	1,1724...	piccolo	1	più piccoli	2

Da  $\Delta T = \frac{m_{\text{soluto}}/M_r}{m_{\text{solvente}}} \cdot K_f$  si ricava  $M_r = \frac{m_{\text{soluto}} \cdot K_f}{\Delta T \cdot m_{\text{solvente}}} = \frac{250 \cdot 6,80}{3,99 \cdot 1,25} =$

$= 340,852 \dots \text{ g/mol}$  che, confrontato con la massa della formula  $C_5H_4N_3S_2$  ( $170,525 \text{ g/mol}$ ) fornisce la formula molecolare  $C_{10}H_8N_6S_4$



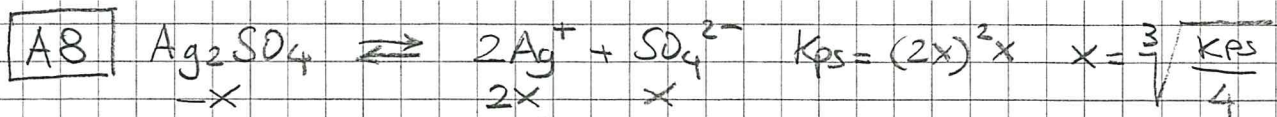
$$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{x^2}{[A^{2-}]_0} \quad \text{da cui } [OH^-] = x = \sqrt{\frac{K_w [A^{2-}]_0}{K_{a2}}} \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_w K_{a2}}{[A^{2-}]_0}} = 1,4142 \dots \cdot 10^{-10} \quad \text{pH} = 9,85$$

$[H_2A]$ ,  $[HA^-]$  e  $[A^{2-}]$  all'equilibrio si calcolano con le equazioni di Bjerrum.

**A7** Si sceglie la coppia acido/base il cui pK è più vicino al pH richiesto  
 $\text{pH} = 6$   $\text{pK}(HX/X^-) = 4,30 \dots$   $\text{pK}(H_2Y/HY^-) = 6,30 \dots$   $\text{pK}(HY^-/Y^{2-}) = 9,30 \dots$

quindi  $H_2Y/HY^-$ .  $[H_2Y]$  e  $[HY^-]$  si ottengono risolvendo il sistema:

$$\begin{cases} [H_2Y] + [HY^-] = C_T (= 2) \\ K_{a1} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot [HY^-]}{[H_2Y]} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} [H_2Y] = \frac{10^{-\text{pH}} C_T}{10^{-\text{pH}} + K_{a1}} = 1,3333 \dots \text{ M} \\ [HY^-] = C_{\text{TOT}} - [H_2Y] = 0,6666 \dots \text{ M} \end{cases}$$

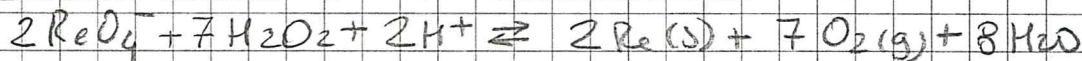
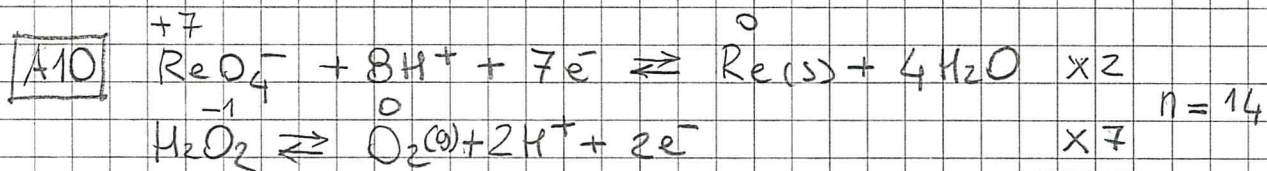


$$S = M_r \cdot x = 311,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \sqrt[3]{\frac{10^{-5}}{4}} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4,2327 \dots \text{g/L}$$

$$\boxed{A9} \quad \text{Si calcola } \bar{T} = \Delta H_r^\ominus / \Delta S_r^\ominus = \pm 50000 \text{ J} / \pm 100 \text{ J/K} = \pm 500 \text{ K, poi}$$

se  $\bar{T} < 0$  allora  $\left\{ \begin{array}{l} \text{se } \Delta H_r^\ominus < 0 \text{ la reazione \u00e8 SEMPRE spontanea} \\ \text{se } \Delta H_r^\ominus > 0 \text{ " NON \u00e8 MAI "} \end{array} \right.$

se  $\bar{T} > 0$  allora  $\left\{ \begin{array}{l} \text{se } \Delta H_r^\ominus < 0 \text{ la reazione \u00e8 spontanea per } T < \bar{T} \\ \text{se } \Delta H_r^\ominus > 0 \text{ " " " } T > \bar{T} \end{array} \right.$



$$\Delta E^\ominus = E_{\text{red}}^\ominus - E_{\text{ox}}^\ominus = +0,34 - 0,68 = -0,34 \text{ V} < 0 \text{ la reazione NON \u00e8 spontanea}$$

$$K = \exp(\Delta E^\ominus n F / RT) = \exp(-0,34 \cdot 14 \cdot 96485 / 8,3145 \cdot 298,15) = 3,4672 \dots \cdot 10^{-81}$$

**B1** Si calcola la pressione di vapore di A e B puri applicando la Clausius-Clapeyron  $\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_v^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  da cui  $P_1 = \exp \left[ \ln P_2 + \frac{\Delta H_v^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$   $T_2$  è la  $T$  di ebollizione,  $T_1$  è 300K

per A:  $P_A^\circ(300K) = \exp \left[ \ln(760) + \frac{40000}{8,3145} \left( \frac{1}{380} - \frac{1}{300} \right) \right] = 25,978 \dots \text{ mmHg}$

per B:  $P_B^\circ(300K) = \text{idem con i valori di B} = 102,38 \dots \text{ mmHg}$

Si usano le leggi di Raoult e di Dalton

$$P_A = X_{A(L)} \cdot P_A^\circ \quad P_B = X_{B(L)} \cdot P_B^\circ \quad X_A(V) = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{X_{A(L)} P_A^\circ}{X_{A(L)} P_A^\circ + X_{B(L)} P_B^\circ} = \frac{0,5 \cdot 25,978 \dots}{0,5 \cdot 25,978 \dots + 0,5 \cdot 102,38 \dots} = 0,20237 \dots$$

$$X_B(V) = 1 - X_A(V) = 0,79762 \dots$$

La seconda parte è più difficile, bisogna trovare  $X_{A(L)}$  - e quindi  $X_{B(L)}$  - che danno un valore prefissato di  $X_{A(V)}$  - e quindi  $X_{B(V)}$  -

$$X_A(V) = \frac{X_{A(L)} \cdot P_A^\circ}{X_{A(L)} P_A^\circ + X_{B(L)} P_B^\circ} = \frac{X_{A(L)} P_A^\circ}{X_{A(L)} P_A^\circ + (1 - X_{A(L)}) P_B^\circ}$$

in cui l'unica incognita è  $X_{A(L)}$ . Con un po' di algebra si trova:

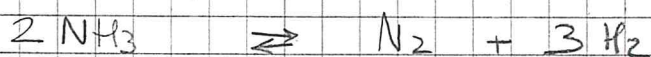
$$X_{A(L)} = \frac{X_A(V) \cdot P_B^\circ}{P_A^\circ + X_A(V) (P_B^\circ - P_A^\circ)} = \frac{0,5 \cdot 102,38 \dots}{25,978 \dots + 0,5 \cdot (102,38 \dots - 25,978 \dots)} = 0,84713 \dots$$

$$X_{B(L)} = 1 - X_{A(L)} = 0,15286 \dots$$

**B2** Si calcolano le moli iniziali e all'equilibrio:

$$n_i = \frac{P_i \cdot V}{R T_i} = \frac{1,35 \cdot 1,5}{0,082057 \cdot 295,15} = 0,083611 \dots \text{ mol}$$

$$n_f = \frac{P_f \cdot V}{R T_f} = \frac{5,70 \cdot 1,5}{0,082057 \cdot 823,15} = 0,12658 \dots \text{ mol}$$



$$n_i - 2x \quad \quad x \quad \quad 3x \quad \Rightarrow \quad n_f = n_i - 2x + x + 3x = n_i + 2x$$

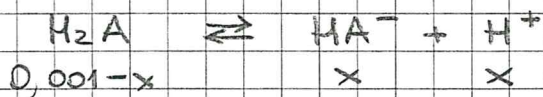
$$x = \frac{n_f - n_i}{2} = 0,021485 \dots \text{ mol}$$

$$\eta = \frac{n_{\text{N}_2} \text{ all'equilibrio}}{n_{\text{N}_2} \text{ teoriche}} = \frac{x}{\frac{1}{2} n_i} = 0,51392 \dots$$

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \quad \text{ma, per ogni sostanza } S, P_S = n_S \left( \frac{P_f}{n_f} \right)$$

$$K_p = \frac{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3}{n_{NH_3}^2} \left( \frac{p_f}{n_f} \right)^2 = \frac{27x^4}{(n_i - 2x)^2} \left( \frac{p_f}{n_f} \right)^2 = 7,0629 \dots$$

B3 ①  $V_{NaOH} = 0 \text{ mL} \Rightarrow \text{pH di } [H_2A]_0 = 0,001 \text{ M}$

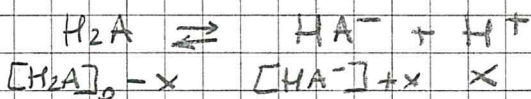


$$K_{a1} = \frac{x^2}{0,001 - x} \text{ da cui } x = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ pH} = 3,30$$

②  $V_{NaOH} = 2 \text{ mL} \Rightarrow \text{pH di un tampone } H_2A/HA^-$

$$[H_2A]_0 = \frac{n_{H_2A} \text{ iniziali} - n_{NaOH} \text{ aggiunte}}{V_{tot}} = \frac{0,001 \cdot 10 - 0,001 \cdot 2}{12} = 6,66 \dots \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[HA^-]_0 = \frac{n_{NaOH} \text{ aggiunte}}{V_{tot}} = \frac{0,001 \cdot 2}{12} = 1,66 \dots \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$K_{a1} = \frac{x \cdot ([HA^-]_0 + x)}{[H_2A]_0 - x} \text{ da cui } x = 3,33 \dots \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ pH} = 3,48$$

③  $V_{NaOH} = 10 \text{ mL} \Rightarrow 1^\circ \text{ punto equivalente, pH di } NaHA \text{ (prima idrolisi)}$

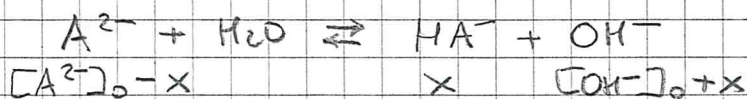
$$[HA^-]_0 = \frac{n_{H_2A} \text{ iniziali}}{V_{tot}} = \frac{0,001 \cdot 10}{20} = 0,0005 \text{ M}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} [HA^-]_0 + K_w}{1 + \frac{[HA^-]_0}{K_{a1}}} = 1,12 \dots \cdot 10^{-5} \text{ M} \text{ pH} = 4,95$$

④  $V_{NaOH} = 21 \text{ mL} \Rightarrow \text{pH di } Na_2A \text{ ma in presenza di un eccesso di } NaOH$

$$[A^{2-}]_0 = \frac{n_{H_2A} \text{ iniziali}}{V_{tot}} = \frac{0,001 \cdot 10}{31} = 3,2258 \dots \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[OH^-]_0 = \frac{n_{NaOH} \text{ in eccesso}}{V_{tot}} = \frac{0,001 \cdot 1}{31} = 3,2258 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

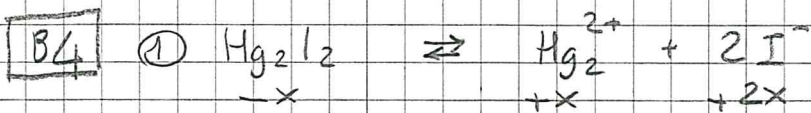


$$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{x ([OH^-]_0 + x)}{[A^{2-}]_0 - x} \text{ da cui } [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]_0 + x} = 3,081 \dots \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

pH = 9,51

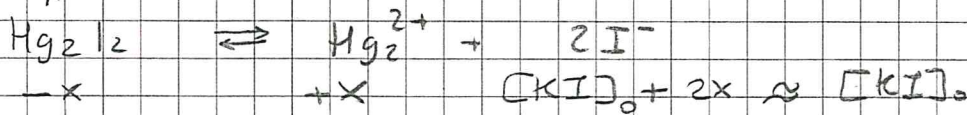
lo stesso risultato lo si ottiene considerando solo l'eccesso di NaOH (però l'approssimazione non sempre è possibile)





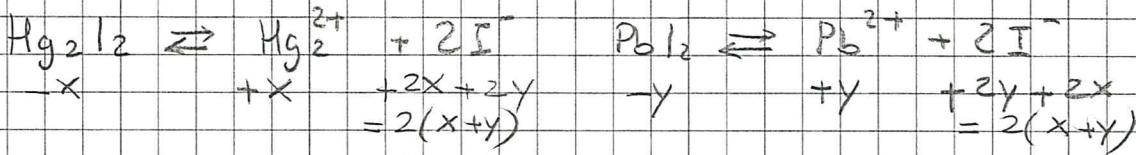
$$K_{ps} = x(2x)^2 \quad x = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} \quad s = M_r \cdot x = \frac{655 \text{ g}}{\text{mol}} \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-9}}{4}} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,655 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

② Effetto dello ione in comune



$$K_{ps} = x \cdot [KI]_0^2 \quad x = \frac{K_{ps}}{[KI]_0^2} \quad s = M_r x = \frac{655 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{4,07 \cdot 10^{-9}}{(0,05)^2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,048 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

③ Equilibr. simultanei



$$\begin{cases} K_{Hg} = x [2(x+y)]^2 \\ K_{Pb} = y [2(x+y)]^2 \end{cases} \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{K_{Pb}}{K_{Hg}}$$

$$K_{Hg} = 4x^3 \left(1 + \frac{y}{x}\right)^2 \quad \text{da cui } x = \sqrt[3]{\frac{K_{Hg}}{4 \left(1 + \frac{y}{x}\right)^2}} = \sqrt[3]{\frac{K_{Hg}}{4 \left(1 + \frac{K_{Pb}}{K_{Hg}}\right)^2}}$$

$$s = M_r x = \frac{655 \text{ g}}{\text{mol}} \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-9}}{4 \left(1 + \frac{6 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 10^{-9}}\right)^2}} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,35552 \dots \text{ g/L}$$

**B5** Si calcola il potenziale del semielemento  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=12$ .

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{O}_2]^2 [\text{H}^+]^2} = +0,68 \text{ V} - \left( \frac{8,3145 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \right) \ln \frac{1}{(10^{-12})^2} = -0,029917 \dots \text{ V}$$

Dato che  $E^\circ(\text{ReO}_4^-/\text{Re}) > E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 \text{ a } \text{pH}=12)$  il catodo è il semielemento

$\text{ReO}_4^-/\text{Re}$  e quindi:  $\Delta E = E^\circ(\text{ReO}_4^-/\text{Re}) - E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 \text{ a } \text{pH}=12) =$

$$= +0,34 - (-0,029917) = 0,369917 \dots \text{ V}$$