

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

19 giugno 2019

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

① Quante moli di A possono reagire con 0.750 mol di B?

$$n_A = \underline{0.500} \text{ mol}$$

② Se dalla reazione di 1.300 mol di A con un eccesso di B si formano 0.800 mol di C, qual è la resa percentuale della reazione?

$$\eta = \underline{61.5} \%$$

③ Se si fanno reagire 0.325 mol di A con 0.500 mol di B, qual è il reagente limitante? A B
Calcolare le quantità di tutte le specie una volta che sia avvenuta la reazione, nell'ipotesi in cui la resa percentuale sia quella calcolata al punto ②.

$$n_A = \underline{0.125} \text{ mol} \quad n_B = \underline{0.200} \text{ mol} \quad n_C = \underline{0.200} \text{ mol}$$

A3♦ Vedi esercizio A3 2019.01

A5♦ L'analisi elementare di un solido organico non volatile ha fornito la seguente composizione percentuale: C 56.09%, H 8.83%, N 16.36%, S 18.72%. Calcolare la formula minima del composto.

$$C \underline{8} H \underline{15} N \underline{2} S \underline{1}$$

Viene preparata una soluzione sciogliendo 250 mg del solido in 1.250 g di toluene ($C_6H_5CH_3$). Sapendo che il rapporto tra la pressione di vapore della soluzione e quella del solvente puro è $p/p^\circ = 0.9490$, calcolare la massa molare e quindi la formula molecolare del composto.

$$M_r = \underline{343} \text{ g/mol} \quad C \underline{16} H \underline{30} N \underline{4} S \underline{2}$$

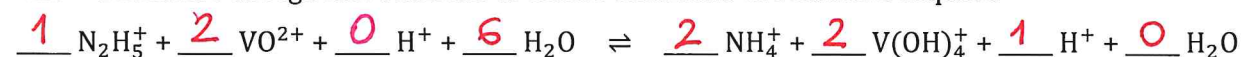
A6♦ Vedi esercizio A6 2019.01

A7♦ Vedi esercizio A7 2019.01

A8♦ Vedi esercizio A8 2019.02a

A9♦ Vedi esercizi A9 2019.01 e A9 2019.02a

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



Conoscendo i potenziali standard di riduzione per le due semireazioni $E^\circ(N_2H_5^+|NH_4^+) = +1.275 \text{ V}$ e $E^\circ(V(OH)_4^+|VO^{2+}) = +1.000 \text{ V}$, stabilire se la reazione (così com'è scritta) è spontanea (SÌ NO) e calcolarne la costante d'equilibrio.

$$K = \underline{2.0 \cdot 10^9}$$

B1● Vedi esercizio B3 2019.01

B2● Calcolare l'entalpia di dissoluzione del bromato d'argento, sapendo che la sua solubilità in acqua alla temperatura di 10.0°C è 0.100 g/L mentre alla temperatura di 30.0°C è di 0.900 g/L.

Calcolare quindi la solubilità in acqua di questo sale alla temperatura di 20.0°C.

Si consideri sempre trascurabile l'idrolisi dell'anione bromato.

$$\Delta H_{\text{sol}}^{\circ} = \underline{157} \text{ kJ} \quad s = \underline{0.311} \text{ g/L}$$

B3● 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 semielemento $\text{N}_2\text{H}_5^+|\text{NH}_4^+$ venga preparato sciogliendo 200 mg di NH_4Br e 200 mg di $\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}$ in 50.0 mL di una soluzione tampone a pH 8.00 (l'attività di tutte le specie nel semielemento $\text{V}(\text{OH})_4^+|\text{VO}^{2+}$ sia invece unitaria). Le costanti di ionizzazione basica dell'ammoniaca NH_3 e dell'idrazina N_2H_4 sono 1.00×10^{-5} e 1.00×10^{-6} , rispettivamente.

In queste condizioni, quale semielemento funziona da catodo? $\text{N}_2\text{H}_5^+|\text{NH}_4^+$ $\text{V}(\text{OH})_4^+|\text{VO}^{2+}$

$$\Delta E = \underline{0.402} \text{ V}$$

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 $n_A = \frac{2}{3} n_B = \frac{2}{3} \cdot 0.750 \text{ mol} = 0.500 \text{ mol}$

② $\eta = \frac{n_{\text{effettive}}}{n_{\text{teoriche}}} = \frac{n_C}{n_A} = \frac{0.800}{1.300} = 61.5\%$

③ Dato che $\frac{2}{3} n_B > n_A$, A è il reagente limitante

$n_{A \text{ finali}} = n_A (1 - \eta) = 0.325 \text{ mol} \cdot (1 - 0.615) = 0.125 \text{ mol}$

$n_{B \text{ finali}} = n_B - \frac{3}{2} n_A \cdot \eta = 0.500 \text{ mol} - \frac{3}{2} \cdot 0.325 \text{ mol} \cdot 0.615 = 0.200 \text{ mol}$

$n_{C \text{ finali}} = n_A \cdot \eta = 0.325 \text{ mol} \cdot 0.615 = 0.200 \text{ mol}$

A5 La formula minima si ottiene dividendo le percentuali per la massa molare degli elementi, dividendo per il numero più piccolo e trovando i numeri interi più piccoli che esprimono correttamente i rapporti.

Si trova $C_8H_{15}N_2S$.

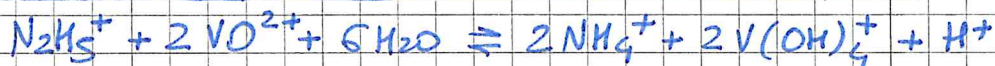
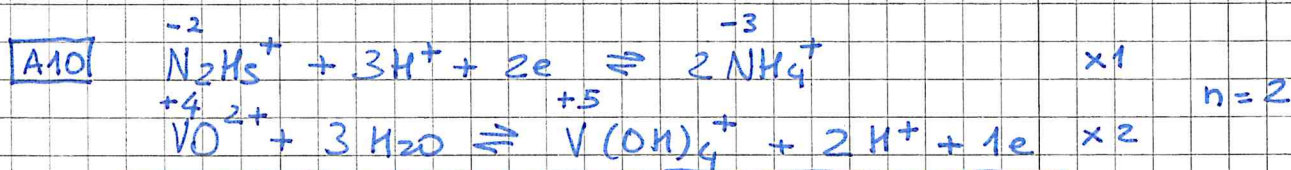
M = molecola S = solvente toluene $M_S = 92.134 \text{ g/mol}$

$\frac{P}{P_0} = X_S \quad 1 - \frac{P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0} = X_M \quad X_S = 0.9490 \quad X_M = 0.0510$

da $\frac{X_S}{X_M} = \frac{n_S}{n_M} = \frac{m_S}{M_S} \cdot \frac{M_M}{m_M}$ si trova $M_M = \frac{X_S}{X_M} \cdot \frac{m_M}{m_S} \cdot M_S$

$M_M = \frac{0.9490}{0.0510} \cdot \frac{250 \text{ mg}}{1250 \text{ mg}} \cdot 92.134 \text{ g/mol} = 343 \dots \text{ g/mol}$

da cui $C_{16}H_{30}N_4S_2$.



$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}} = (1.275 - 1.000) \text{ V} = +0.275 \text{ V}$ spontanea

$K = \exp\left(\frac{\Delta E^\circ \cdot n \cdot F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{0.275 \cdot 2 \cdot 96485}{8.3145 \cdot 298.15}\right) = 2.0 \cdot 10^9$

B2 Dalle solubilità in g/L si calcolano i prodotti di solubilità K_s .

$$A T_1 = 10^\circ\text{C} \quad s = \frac{0.19\text{ g/L}}{235.8\text{ g/mol}} = 4.24 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad K_1 = s^2 = 1.80 \cdot 10^{-7}$$

$$A T_2 = 20^\circ\text{C} \quad s = \frac{0.99\text{ g/L}}{235.8\text{ g/mol}} = 3.82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad K_2 = s^2 = 1.46 \cdot 10^{-5}$$

Dalla van't Hoff $\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ si ricava ΔH :

$$\Delta H = \left(R \ln \frac{K_1}{K_2} \right) / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 8.3145 \cdot 10^{-3} \ln \frac{1.80 \cdot 10^{-7}}{1.46 \cdot 10^{-5}} / \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{283.15} \right) = 157 \text{ kJ}$$

Dal ΔH e da uno dei due punti a scelta (T_1 o T_2) si calcola K_3 :

$$\ln K_3 = \ln K_2 + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) \rightarrow K_3 = 1.74 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{da cui } s = \sqrt{K_3} \cdot M_r = 0.311 \text{ g/L}$$

B3 La Nernst è $E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{NH}_4^+]^2}{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{H}^+]^3}\right)$

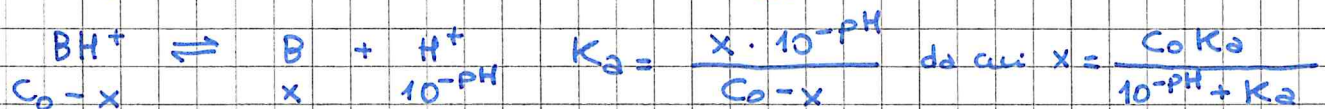
Bisogna calcolare $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ e $[\text{H}^+]$ nelle condizioni del semielemento.

$$C_0 \text{NH}_4^+ = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Br}}}{M_{\text{NH}_4\text{Br}}} \cdot \frac{1}{V} = \frac{200 \text{ mg}}{97.942 \text{ g/mol} \cdot 50 \text{ mL}} = 4.08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_0 \text{N}_2\text{H}_5^+ = \frac{m_{\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}}}{M_{\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}}} \cdot \frac{1}{V} = \frac{200 \text{ mg}}{112.96 \text{ g/mol} \cdot 50 \text{ mL}} = 3.54 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Si calcolano le K_a di NH_4^+ e N_2H_5^+ : $K_a(\text{BH}^+) = K_w / K_b(\text{B})$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \quad K_a(\text{N}_2\text{H}_5^+) = 10^{-14} / 10^{-6} = 10^{-8}$$



$$\text{quindi } [\text{BH}^+] = C_0 - x = C_0 \left(1 - \frac{K_a}{10^{-\text{pH}} + K_a} \right)$$

$$\text{per } \text{NH}_4^+ \quad [\text{NH}_4^+] = 4.08 \cdot 10^{-2} \left(1 - \frac{10^{-9}}{10^{-8} + 10^{-9}} \right) = 3.68 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{per } \text{N}_2\text{H}_5^+ \quad [\text{N}_2\text{H}_5^+] = 3.54 \cdot 10^{-2} \left(1 - \frac{10^{-8}}{10^{-8} + 10^{-8}} \right) = 1.77 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Sostituendo nella Nernst } E = 1.235 - \frac{8.3145 \cdot 298.15}{2 \cdot 96485} \ln \frac{(3.68 \cdot 10^{-2})^2}{1.77 \cdot 10^{-2} (10^{-9})^3} =$$

$$= 0.598 \text{ V per cui il catodo è } \text{V}(\text{OH})_4^+ / \text{VO}^{2+}$$

$$\Delta E = E^\circ \text{V}(\text{OH})_4^+ / \text{VO}_2 - E \text{N}_2\text{H}_5^+ / \text{NH}_4^+ = (1.000 - 0.598) \text{ V} = 0.402 \text{ V}$$