

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

17 luglio 2019

Esprimere tutti i risultati con tre cifre significative, tranne dove altrimenti indicato. I valori di pH vanno sempre scritti con due cifre decimali, i potenziali d'elettrodo e di cella (in volt) con tre cifre decimali. Prestare molta attenzione alle unità di misura in cui i risultati vanno espressi.

A6♦ Calcolare il pH di una soluzione del sale BCl_2 di concentrazione 1.00×10^{-3} mol/L, sapendo che le costanti di ionizzazione basica di $B(OH)_2$ sono $K_{b1} = 3.00 \times 10^{-4}$ e $K_{b2} = 3.00 \times 10^{-8}$.

pH = 4.74

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

$[B(OH)_2] = \underline{3.33 \cdot 10^{-11}}$ mol/L $[BOH^+] = \underline{1.81 \cdot 10^{-5}}$ mol/L $[B^{2+}] = \underline{9.82 \cdot 10^{-4}}$ mol/L

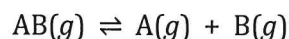
A9♦ Calcolare il calore rilasciato o assorbito (prestare attenzione ai segni!) quando 0.200 mol di cloro $Cl_2(g)$ e 0.500 mol di ossigeno $O_2(g)$ vengono fatte reagire per formare diossido di cloro $ClO_2(g)$, sapendo che l'entalpia standard di formazione di $ClO_2(g)$ è 102.5 kJ/mol.

$q = \underline{+41.0}$ kJ

Supponendo di far avvenire la reazione in un calorimetro a volume costante, a partire da reagenti alla temperatura di 25.0°C, calcolare la temperatura finale raggiunta. I valori del calore specifico molare di $Cl_2(g)$, $O_2(g)$ e $ClO_2(g)$ sono 25.6, 21.1 e 33.7 J/(K mol), rispettivamente; la capacità termica del calorimetro sia pari a 4358 J/K. Se il volume del calorimetro è 5.000 L, qual è la pressione finale?

$T = \underline{15.6}$ °C $p = \underline{2.37}$ atm

B2● Alla temperatura di 800°C la reazione di dissociazione in fase gassosa



ha una costante d'equilibrio K_p di 8.00.

① In un reattore avente il volume di 1.500 L vengono introdotte 0.700 mol di AB. Calcolare la pressione e la composizione molare della miscela di reazione all'equilibrio.

$p = \underline{55.7}$ atm $n_{AB} = \underline{0.452}$ mol $n_A = \underline{0.248}$ mol $n_B = \underline{0.248}$ mol

② Ripetere il calcolo assumendo che alla miscela di reazione vengano aggiunte 0.300 mol di A e 0.200 mol di B.

$p = \underline{73.5}$ atm $n_{AB} = \underline{0.649}$ mol $n_A = \underline{0.351}$ mol $n_B = \underline{0.251}$ mol

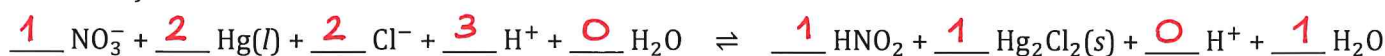
③ Calcolare infine il volume e la composizione molare della miscela di reazione all'equilibrio nel caso in cui la reazione venga condotta in un reattore di volume variabile, mantenendo la pressione uguale a 150 atm e impiegando 0.700 mol di AB.

$V = \underline{0.503}$ L $n_{AB} = \underline{0.542}$ mol $n_A = \underline{0.158}$ mol $n_B = \underline{0.158}$ mol

B4● ① Calcolare la concentrazione di tutte le specie indicate in una soluzione che contenga allo stesso tempo 0.250 mol/L di acido nitroso HNO_2 e 0.150 mol/L di acido fluoridrico HF. Le costanti di ionizzazione acida di HNO_2 e di HF sono 1.00×10^{-4} e 3.00×10^{-4} , rispettivamente.

$$[\text{H}^+] = \underline{8.37 \cdot 10^{-3}} \text{ mol/L} \quad [\text{HNO}_2] = \underline{2.47 \cdot 10^{-1}} \text{ mol/L} \quad [\text{HF}] = \underline{1.45 \cdot 10^{-1}} \text{ mol/L}$$

② 50 mL della soluzione descritta al punto ① in cui sono stati disciolti 100 mg di KNO_3 vengono impiegati per preparare un semielemento $\text{NO}_3^-|\text{HNO}_2$ che, accoppiato a un semielemento $\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ (in cui l'attività di tutte le specie sia unitaria), realizza una cella galvanica basata sulla seguente reazione di ossido-riduzione (da bilanciare):



Conoscendo i potenziali standard di riduzione per le due semireazioni $E^\circ(\text{NO}_3^-|\text{HNO}_2) = +0.943 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}) = +0.268 \text{ V}$, quale semielemento funziona da catodo nelle condizioni descritte?

$\text{NO}_3^-|\text{HNO}_2$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$

Calcolare il potenziale della cella.

$$\Delta E = \underline{0.458} \text{ V}$$

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)

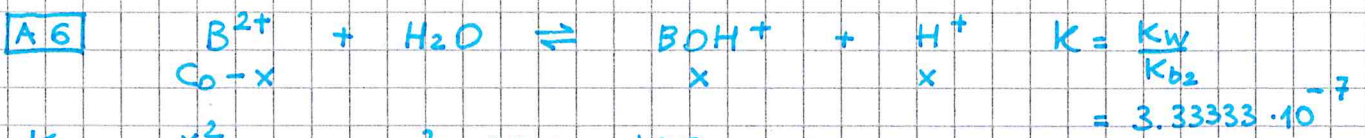
$$R = 0.082057 \text{ (L atm)/(K mol)} = 8.3145 \text{ J/(K mol)}$$

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

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

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

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



$K = \frac{x^2}{C_0 - x}$ $x^2 + Kx - KC_0 = 0$

$x = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC_0}}{2} = 1.80915 \cdot 10^{-5} = [H^+]$ $pH = 4.74$

$[OH^-] = K_w/[H^+] = 5.52745 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$

$[B(OH)_2] = C_0 \frac{[OH^-]^2}{[OH^-]^2 + K_{b1}[OH^-] + K_{b1}K_{b2}} = 3.33 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$

$[BOH^+] = C_0 \frac{K_{b1}[OH^-]}{\text{den}} = 1.81 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$[B^{2+}] = C_0 \frac{K_{b1}K_{b2}}{\text{den}} = 9.82 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

eq. di Bjerrum



niniziali:	0.2	0.5	0	Cl ₂ è il reagente limitante
Δ	-0.2	-0.4	+0.4	
nfinali:	0	0.1	0.4	

$q = n_{ClO_2} \cdot \Delta H_f^\ominus = 0.4 \text{ mol} \cdot 102.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 41.0 \text{ kJ}$

$-q = n_{O_2} C_{mO_2} \Delta T + n_{ClO_2} C_{mClO_2} \Delta T + C_{cal} \cdot \Delta T$

$\Delta T = \frac{-q}{n_{O_2} C_{mO_2} + n_{ClO_2} C_{mClO_2} + C_{cal}} = \frac{-41000}{0.1 \cdot 21.1 + 0.4 \cdot 33.7 + 4358} =$

$= -9.37445^\circ C$ $T_f = T_i + \Delta T = 15.6256^\circ C = 15.6^\circ C$

$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.5 \cdot 0.082057 \cdot 288.77555}{5} = 2.36961 \text{ atm} = 2.37 \text{ atm}$

B2 ① e ② Dato che $V = 1.5L = \text{costante}$ conviene usare K' :

$K_p = \frac{P_A P_B}{P_{AB}} = \frac{n_A \frac{RT}{V} \cdot n_B \frac{RT}{V}}{n_{AB} \frac{RT}{V}} = \frac{n_A n_B}{n_{AB}} \frac{RT}{V}$

$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = K_p \frac{V}{RT} = K' = 0.136272$

Non essendoci né A né B la reazione procede verso dx.

①

	AB	\rightleftharpoons	A	+	B
niniziali:	n_{OAB}		0		0
Δ	-x		+x		+x
equilibrio	$n_{OAB} - x$		x		x

$K' = \frac{x^2}{n_{OAB} - x}$

di cui $x^2 + K'x - K'n_{OAB} = 0$

$$x = \frac{-K' + \sqrt{K'^2 + 4K'n_{OAB}}}{2} = 0.248143$$

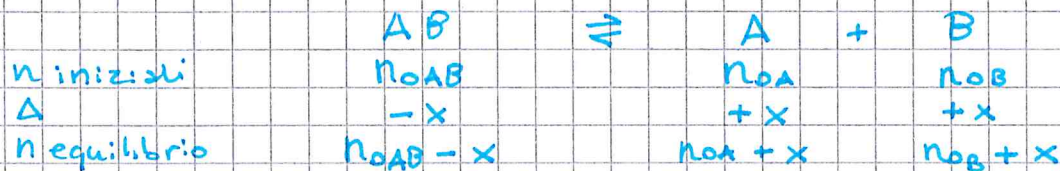
$$n_A = n_B = x = 0.248 \text{ mol}$$

$(n_A + n_B + n_{AB})_{eq}$

$$n_{AB} = n_{OAB} - x = 0.451856 = 0.452 \text{ mol} \quad p = \frac{nRT}{V} = \frac{55.6620 \text{ atm}}{55.7 \text{ atm}}$$

② In questo caso n_{OAB} , n_{OA} e n_{OB} sono tutti diversi da zero, quindi bisogna stabilire se la reazione procede verso dx o sx.

$$Q = \frac{n_{OA} \cdot n_{OB}}{n_{OAB}} = 0.0857143 < K' \text{ per cui la reazione procede verso dx.}$$



$$K' = \frac{(n_{OA} + x)(n_{OB} + x)}{(n_{OAB} - x)} \quad \text{da cui}$$

$$x^2 + (n_{OA} + n_{OB} + K')x + (n_{OA}n_{OB} - K'n_{OAB}) = 0 \quad (x > 0)$$

si trova $x = 0.0514592$

$$n_A = n_{OA} + x = 0.3 + 0.0514592 = 0.3514592 = 0.351 \text{ mol}$$

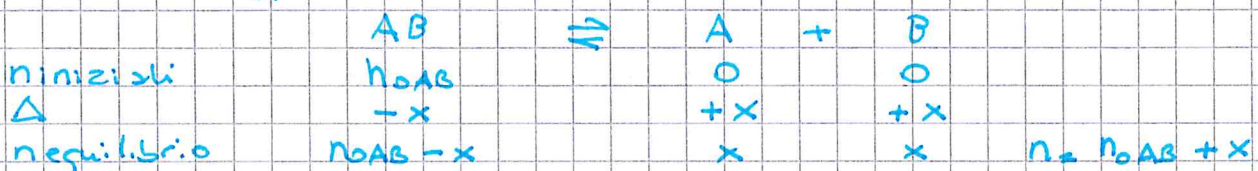
$$n_B = n_{OB} + x = 0.251 \text{ mol}$$

$$n_{AB} = n_{OAB} - x = 0.649 \text{ mol}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.2514592 \cdot 0.082057 \cdot 1073.15}{1.5} = 73.4686 = 73.5 \text{ atm}$$

③ Dato che $p = 150 \text{ atm} = \text{costante}$ conviene lavorare con K_p .

$$K_p = \frac{\frac{n_A}{n} p \cdot \frac{n_B}{n} p}{\frac{n_{AB}}{n} p} = \frac{n_A n_B}{n_{AB}} \frac{p}{n} \quad n = n_A + n_B + n_{AB}$$



$$K_p = \frac{x^2}{n_{OAB} - x} \frac{p}{n_{OAB} + x} \quad \frac{K_p}{p} = \frac{x^2}{n_{OAB}^2 - x^2}$$

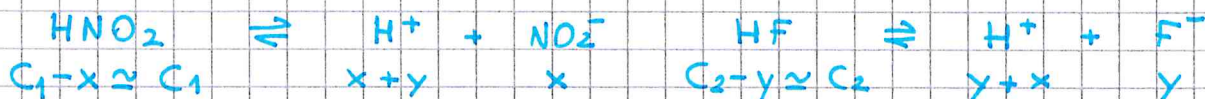
da cui $x = n_{OAB} \sqrt{\frac{K_p/p}{1 + K_p/p}} = 0.157512$

$$n_{AB} = n_{OAB} - x = 0.542488 = 0.542 \text{ mol}$$

$$n_A = n_B = x = 0.158 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.857512 \cdot 0.082057 \cdot 1073.15}{150} = 0.503414 = 0.503 \text{ L}$$

B4 Per semplicità $C_{\text{HNO}_2} = C_1$ $K_{\text{HNO}_2} = K_1$
 $C_{\text{HF}} = C_2$ $K_{\text{HF}} = K_2$



$$C_1 - x \approx C_1 \quad x+y \quad x \quad C_2 - y \approx C_2 \quad y+x \quad y$$

$$K_1 = \frac{(x+y)x}{C_1}$$

$$K_2 = \frac{(x+y)y}{C_2}$$

Dividendo membro a membro:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{x}{C_1} \frac{C_2}{y} \quad \text{da cui } y = x \frac{C_2 K_2}{C_1 K_1} \quad \text{e sostituendo in } K_1$$

$$K_1 = \frac{1}{C_1} \cdot x \left(x + x \frac{C_2 K_2}{C_1 K_1} \right) \quad C_1 K_1 = x^2 \left(1 + \frac{C_2 K_2}{C_1 K_1} \right)$$

$$x = \sqrt{C_1 K_1 / \left(1 + \frac{C_2 K_2}{C_1 K_1} \right)} = 2.98807 \cdot 10^{-3}$$

$$y = x \frac{C_2 K_2}{C_1 K_1} = 5.37853 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = x + y = 8.36660 \cdot 10^{-3} = 8.37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

quad: Bjerrum

$$[\text{HNO}_2] = C_1 \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} = 2.47047 \cdot 10^{-1} = 2.47 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HF}] = C_2 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_2} = 1.44908 \cdot 10^{-1} = 1.45 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\textcircled{2} E(\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2) = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3}$$

$[\text{H}^+]$ e $[\text{HNO}_2]$ sono già stati calcolati.

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{m_{\text{KNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3}} \frac{1}{V} = \frac{100 \text{ mg}}{101.11 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \cdot 50 \text{ mL}} = 1.97804 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$E(\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2) = 0.943 - \frac{8.3145 \cdot 298.15}{2 \cdot 96485} \ln \frac{2.47047 \cdot 10^{-1}}{1.97804 \cdot 10^{-2} (8.36660 \cdot 10^{-3})^3}$$

= 0.726212 V > 0.268 V quindi $\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$ è il catodo

$$\Delta E = E(\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2) - E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = 0.458212 = 0.458 \text{ V}$$