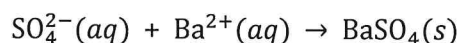


**CHIMICA GENERALE CON ELEMENTI DI CHIMICA-FISICA**  
**EDIZIONE A-L**

31 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.

A2♦ ① Un campione contenente esclusivamente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , di massa complessiva 1.2000 g, viene disciolto in acqua e trattato con un eccesso di soluzione di  $\text{BaCl}_2$  in modo da precipitare quantitativamente gli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  secondo la reazione:



Si recuperano 1.3500 g di  $\text{BaSO}_4$ . Calcolare la composizione percentuale in massa del campione.

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \underline{26.9} \% \quad C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \underline{73.1} \%$$

② Un altro campione della stessa miscela, di massa complessiva 1.3000 g, viene riscaldato in modo da allontanare tutta l'acqua di cristallizzazione. La massa del campione disidratato è 1.0000 g. Calcolare la composizione percentuale in massa del campione.

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \underline{36.0} \% \quad C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \underline{64.0} \%$$

A3♦ ① Calcolare la concentrazione molare di una soluzione di  $\text{NH}_3$  al 24.0% in massa, sapendo che la sua densità è 0.9100 g/mL. Calcolare inoltre che volume di questa soluzione è necessario prelevare per preparare 1.500 L di una soluzione di  $\text{NH}_3$  0.350 mol/L.

$$[\text{NH}_3] = \underline{12.8} \text{ mol/L} \quad V = \underline{40.9} \text{ mL}$$

② Calcolare il volume d'acqua che bisogna aggiungere a 250 mL di  $\text{NH}_3$  al 24.0% in massa per preparare una soluzione di  $\text{NH}_3$  3.50 mol/L e il volume della soluzione diluita ottenuta. La densità dell'acqua è 0.9982 g/mL e quella della soluzione diluita è 0.9700 g/mL.

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{662} \text{ mL} \quad V_{\text{NH}_3 \text{ 3.5M}} = \underline{916} \text{ mL}$$

A6♦ ① Calcolare il pH di una soluzione di un acido monoprotico HA di concentrazione  $1.50 \times 10^{-3}$  mol/L, sapendo che la sua costante di ionizzazione acida è  $K_a = 4.00 \times 10^{-5}$ . Calcolare inoltre il grado di dissociazione dell'acido  $\alpha = [\text{A}^-]/[\text{HA}]_0$ .

$$\text{pH} = \underline{3.65} \quad \alpha = \underline{0.151}$$

② Si aggiungono 50.0 mL di una soluzione di HCl di concentrazione  $4.00 \times 10^{-3}$  mol/L a 50.0 mL della soluzione precedente. Calcolare il pH della soluzione così ottenuta e il grado di dissociazione dell'acido.

$$\text{pH} = \underline{2.70} \quad \alpha = \underline{0.0195}$$

A7♦ Si intende preparare una soluzione tampone a  $\text{pH} = 7.20$  di concentrazione complessiva 1.500 mol/L impiegando un acido triprotico  $\text{H}_3\text{X}$  le cui costanti di ionizzazione acida sono  $K_{a1} = 6.00 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$  e  $K_{a3} = 3.00 \times 10^{-12}$ . Indicare la coppia acido-base coniugata coinvolta nel funzionamento del tampone e calcolare la concentrazione delle due specie.

acido:   $\text{H}_3\text{X}$    $\text{H}_2\text{X}^-$    $\text{HX}^{2-}$  base coniugata:   $\text{H}_2\text{X}^-$    $\text{HX}^{2-}$    $\text{X}^{3-}$

$$[\text{acido}] = \underline{0.580} \text{ mol/L} \quad [\text{base coniugata}] = \underline{0.920} \text{ mol/L}$$

(esprimere le concentrazioni con 3 cifre decimali)

A 2.000 L della soluzione tampone descritta vengono aggiunti ① 100.0 mL di una soluzione di HCl 5.000 mol/L oppure ② 100.0 mL di una soluzione di NaOH 5.000 mol/L. Calcolare la variazione del pH della soluzione nei due casi.

①  $\Delta\text{pH} = \underline{-0.29}$       ②  $\Delta\text{pH} = \underline{+0.35}$

A9♦ Calcolare l'energia libera standard di formazione dell'ossido d'argento solido conoscendo la sua entalpia standard di formazione  $\Delta H_f^\circ = -31.05 \text{ kJ/mol}$  e la sua entropia standard  $S^\circ = 121.3 \text{ J/(K mol)}$ . I valori dell'entropia standard dell'argento metallico e dell'ossigeno molecolare gassoso sono 42.55 e 205.1 J/(K mol), rispettivamente. Tutti i valori si riferiscono a  $T^\circ$ .

$\Delta G_f^\circ = \underline{-11.3}$  kJ/mol

Nell'ipotesi che entalpia ed entropia non cambino con la temperatura, calcolare la variazione d'energia libera a 220°C, stabilire in quali condizioni la reazione di formazione è spontanea (  $T^\circ$      220°C) e calcolarne la costante d'equilibrio.

$\Delta G_f(220^\circ\text{C}) = \underline{1.67}$  kJ/mol       $K = \underline{94.2}$

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)

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

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

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

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

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

$$A2 \textcircled{1} x = m \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad y = m \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$\begin{cases} x + y = m_{\text{campione}} = 1,2 \\ x \cdot \frac{M_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} + y \cdot \frac{M_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = m_{\text{BaSO}_4} = 1,35 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x + y = 1,2 \\ x \cdot \frac{233,37}{142,05} + y \cdot \frac{233,37}{249,79} = 1,35 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x + y = 1,2 \\ x \cdot 1,64287 + y \cdot 0,934265 = 1,35 \end{cases}$$

per riduzione  $0,708605 y = 0,621444 \quad y = 0,876996$

$$x = 1,2 - y = 0,323004$$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{campione}}} = \frac{0,323004}{1,2} = 0,26917 = 26,9\%$$

$$C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,876996}{1,2} = 0,73083 = 73,1\%$$

$$\textcircled{2} m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{campione}} - m_{\text{campione desidratato}}$$

$$= 1,3 - 1 = 0,3 \text{ g}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{5} \cdot M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,3}{18,016} \cdot \frac{1}{5} \cdot 249,79 = 0,831894$$

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m_{\text{campione}} - m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 1,3 - 0,831894 = 0,468106$$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{0,468106}{1,3} = 0,360081 = 36,0\%$$

$$C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,831894}{1,3} = 0,639918 = 64,0\%$$

$$A3 \textcircled{1} [\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V_{\text{sol}}} = \frac{24 \text{ g NH}_3 / 100 \text{ g}}{M_{\text{NH}_3} \cdot d_{\text{sol}}} = \left[ \frac{24}{17,034} / \frac{100}{0,91} \right] =$$

$$= 0,0128214 \text{ mol/mL} = 12,8 \text{ mol/L}$$

$$V_2 = \frac{C_1 V_1}{C_2} = \frac{0,35 \cdot 1,5}{12,8214} = 0,0409471 \text{ L} = 40,9 \text{ mL}$$

$$\textcircled{2} V_{\text{finale}} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_3]_{\text{finale}}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{ini}} \cdot V}{[\text{NH}_3]_{\text{f}}}$$

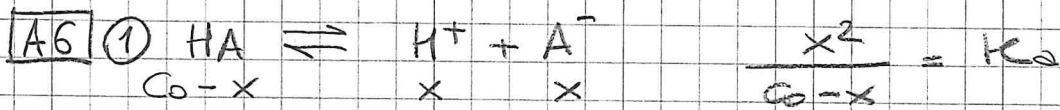
$$= \frac{250 \cdot 12,8214}{3,5} = 915,814 \text{ mL} = 916 \text{ mL}$$



$$m_{H_2O} = m_{sol\ fin} - m_{sol\ ini} = 915,814 \cdot 0,97 - 250 \cdot 0,91 = 660,840 \text{ g}$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{d_{H_2O}} = \frac{660,840}{0,9982} = 662,031 = 662 \text{ mL}$$

notare la NON additività dei volumi:  $662 + 250 \neq 916$



$$x^2 + K_a x - C_0 K_a = 0$$

$$x = \frac{-4 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(4 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-5}}}{2} = 2,25764 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

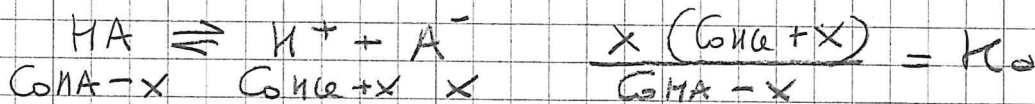
$$pH = -\log 2,25764 \cdot 10^{-5} = 3,64635 = 3,65$$

$$\alpha = \frac{2,25764 \cdot 10^{-4}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 0,150509 = 0,151$$

$$\text{② } C_0 HA = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 50}{100} = 7,5 \cdot 10^{-4}$$

$$C_0 HCl = \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 50}{100} = 2 \cdot 10^{-3}$$

④



$$x^2 + (C_0 HCl + K_a)x - K_a C_0 HA = 0$$

$$x = \frac{-2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(2,04 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 10^{-5}}}{2}$$

$$= 1,46014 \cdot 10^{-5} \quad pH = -\log(x + C_0 HCl) = 2,69581 = 2,70$$

$$\alpha = \frac{1,46014 \cdot 10^{-5}}{7,5 \cdot 10^{-4}} = 0,0194685 = 0,0195$$

**A7**  $L_2$  coppia  $\bar{e}$   $H_2X^- / HX^{2-}$  per  $pH = 7,2$

$$10^{-pH} = K_{a2} \cdot \frac{[H_2X^-]}{[HX^{2-}]} \quad [H_2X^-] + [HX^{2-}] = C_{tot} = 1,5$$

$$= x \quad = y$$

$$\begin{cases} x + y = 1,5 \rightarrow y = 1,5 - x \\ \frac{x}{y} = 10^{-7,2} / 10^{-7} = 10^{-0,2} = 0,630957 \end{cases}$$

$$x = 0,630957(1,5 - x) \rightarrow x = \frac{0,630957 \cdot 1,5}{1,630957} = 0,580295 = 0,580$$

$$y = 1,500 - 0,580295 = 0,919705 = 0,920$$

$$\textcircled{1} [\text{H}_2\text{X}^-] = \frac{[\text{H}_2\text{X}^-]_{\text{ini}} \cdot V_{\text{ini}} + [\text{HCl}] V_{\text{HCl}}}{2,1} = \frac{0,580275 \cdot 2 + 5 \cdot \frac{V_{\text{TOT}}}{0,1}}{2,1} = 0,790757$$

$$[\text{HX}^2-] = \frac{[\text{HX}^2-]_{\text{ini}} \cdot V_{\text{ini}} - [\text{HCl}] V_{\text{HCl}}}{2,1} = \frac{0,919705 \cdot 2 - 5 \cdot \frac{V_{\text{TOT}}}{0,1}}{2,1} = 0,637814$$

$$[\text{H}^+] = K_{a2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{X}^-]}{[\text{HX}^2-]} = 10^{-7} \cdot \frac{0,790757}{0,637814} = 1,23979 \cdot 10^{-7}$$

$$\Delta \text{pH} = -\log [\text{H}^+] - 7,2 = -0,293349 = -0,29$$

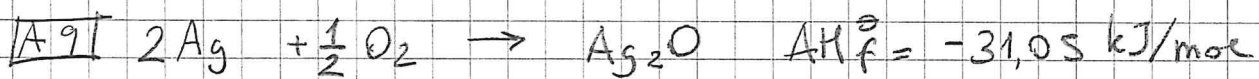
$$\textcircled{2} [\text{H}_2\text{X}^-] = \frac{[\text{HX}^2-]_{\text{ini}} \cdot V_{\text{ini}} - [\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}}}{2,1} = \frac{0,580275 \cdot 2 - 5 \cdot \frac{V_{\text{TOT}}}{0,1}}{2,1} = 0,314567$$

$$[\text{HX}^2-] = \frac{[\text{HX}^2-]_{\text{ini}} \cdot V_{\text{ini}} + [\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}}}{2,1} = \frac{0,919705 \cdot 2 + 5 \cdot \frac{V_{\text{TOT}}}{0,1}}{2,1} = 1,11400$$

$$[\text{H}^+] = \dots = 2,82376 \cdot 10^{-8}$$

$$\Delta \text{pH} = -\log [\text{H}^+] - 7,2 = +0,349172 = +0,35$$

(5)



$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{Ag}_2\text{O}} - 2 \cdot S^\circ_{\text{Ag}} - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{O}_2} = (121,3 - 2 \cdot 42,55 - \frac{1}{2} \cdot 205,1) \text{ J/(mol K)} = -66,35 \text{ J/(mol K)}$$

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - 298,15 \cdot \Delta S^\circ = \left[ -31,05 - 298,15 \cdot \frac{(-66,35)}{1000} \right] \text{ kJ/mol} = -11,2677 \text{ kJ/mol} = -11,3 \text{ kJ/mol} \quad \leftarrow \text{spontaneous at } T^\circ$$

$$\Delta G_f(220^\circ\text{C}) = \Delta H_f^\circ - (220 + 273,15) \cdot \frac{\Delta S^\circ}{1000} = -31,05 - 493,15 \cdot \frac{(-66,35)}{1000} = 1,67 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{-\Delta G/RT} = \exp\left(\frac{11267,7}{(8,3145 \cdot 298,15)}\right) = 94,1904 = 94,2$$