

## Esame di Chimica Generale (Prof. Polini) del 1/03/2018 con soluzioni degli esercizi

- 1) Un recipiente contiene 5,00 grammi di Argon misurati alla pressione di 2,00 atm e alla temperatura di 40 °C. Il recipiente non è termicamente isolato ed ha una piccola perdita da un rubinetto non perfettamente chiuso. Una volta chiuso il rubinetto, i valori di pressione e temperatura risultano essere rispettivamente di 1,50 atm e di 30 °C. Calcolare le moli di Argon rimaste nel recipiente e quelle che sono uscite.

### Svolgimento

Le moli iniziali di Ar sono  $5,00/39,948 = 0,125$ .

Poiché il volume iniziale e finale sono uguali, possiamo scrivere:

$$n_{\text{iniz}} T_{\text{iniz}} / P_{\text{iniz}} = n_{\text{fin}} T_{\text{fin}} / P_{\text{fin}}$$

Le moli finali sono

$$n_{\text{fin}} = n_{\text{iniz}} (T_{\text{iniz}} / T_{\text{fin}}) \times (P_{\text{fin}} / P_{\text{iniz}}) = 0,125 \times (313/303) \times (1,50/2,00) = 0,0968 \text{ mol}$$

Le moli perse di Ar sono  $0,125 - 0,0968 = 0,0282 \text{ mol}$ .

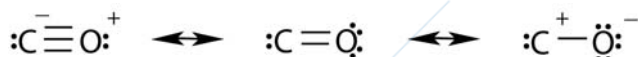
- 2) Dopo averne dato il nome corretto, scrivere le strutture di Lewis, con eventuali forme di risonanza, indicando sia l'ibridazione dell'atomo centrale sia la geometria molecolare, delle seguenti specie:

a) CO;      b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>;      c) HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;      d) Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

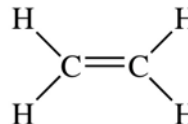
Indicare la struttura di risonanza più probabile del CO, sapendo che l'energia di legame è 1079 kJ/mol, e che le energie medie dei legami C-O e C=O sono, rispettivamente, 358 e 799 kJ/mol.

### Svolgimento

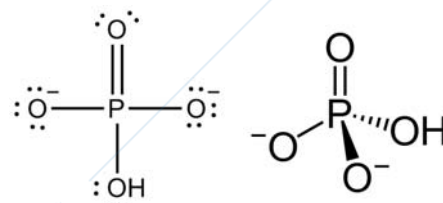
- a) *monossido di carbonio*; la struttura di risonanza più probabile è la prima, isoelettronica con la molecola di azoto, con **triplo** legame tra carbonio e ossigeno (legame più forte del legame C=O):



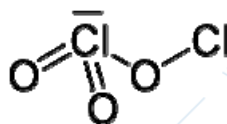
- b) *etilene, o etene*, molecola planare con carbonio ibridato sp<sup>2</sup>:



- c) *ione idrogenofosfato*, con P ibridato sp<sup>3</sup> e struttura tetraedrica: le due cariche negative sono delocalizzate per risonanza sui tre ossigeni; il legame HO-P è singolo, gli altri tre legami O-P hanno carattere per 1/3 doppio e per 2/3 singolo.

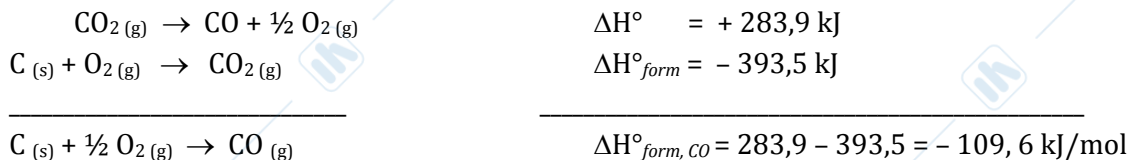


- d) *triossido di dicloro*, con cloro ibridato sp<sup>3</sup>:



- 3) Calcolare il  $\Delta H^\circ$  di formazione del monossido di carbonio sapendo che per  $\text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta H^\circ_{\text{form}} = -393,5$  kJ/mol e che per l'ossidazione di  $\text{CO}(\text{g})$  a  $\text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta H^\circ = -283,9$  kJ/mol.

### Svolgimento

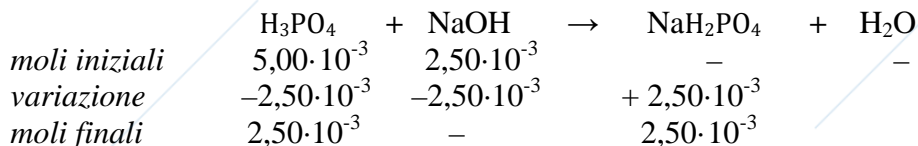


- 4) A 25 °C le costanti di dissociazione dell'acido ortofosforico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sono  $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-11}$ . Si calcoli (a 25 °C):

- a) il pH della soluzione acquosa preparata miscelando 2,50 mL di NaOH 1,00 N con 50,0 mL di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,100 M;  
 b) il pH dopo aver aggiunto 5,00 mL di di NaOH 1,00 N a 50,0 mL di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,100 M.

### Svolgimento

Caso a): le moli di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sono  $50,0 \times 0,100 = 5,00$  mmol; le moli di NaOH sono  $2,50 \times 1,00 = 2,50$  mmol. Scriviamo lo schema di reazione:

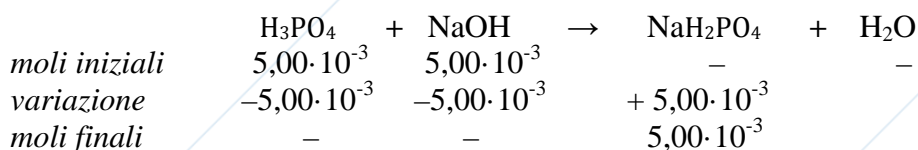


Abbiamo una soluzione contenente l'acido debole ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e la sua base coniugata ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ); è una soluzione tampone. Inoltre, le moli di acido e base coniugata sono le stesse  $\rightarrow$  tampone perfetto:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s} = K_a \frac{n_a}{n_s} = K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{da cui} \quad \text{pH} = 2,1.$$

Caso b): le moli di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sono sempre  $50,0 \times 0,100 = 5,00$  mmol; le moli di NaOH sono  $5,00 \times 1,00 = 5,00$  mmol.

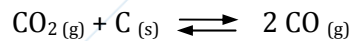
Scriviamo lo schema di reazione:



Abbiamo una soluzione contenente l'anfolita  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; calcoliamo dunque la concentrazione idrogenionica della soluzione dell'anfolita con la formula (approssimata):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}} = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{da cui} \quad \text{pH} = 4,7.$$

- 5) Calcolare le frazioni molari all'equilibrio della miscela gassosa ottenuta facendo reagire 0,500 mol di  $\text{CO}_2$  con un eccesso di carbone riscaldato a 1100,0 K in un recipiente di 10,0 L, sapendo che per l'equilibrio:



$$K_c = 14,0 \text{ a } 1100,0 \text{ K.}$$

### Svolgimento

Scriviamo lo schema dell'equilibrio eterogeneo, con moli iniziali, variazioni e moli finali, considerando il carbonio in eccesso:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{C}(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{CO}(\text{g})$
<i>moli iniziali</i>	0,500		-		0
<i>variazione</i>	- x		-		+ 2x
<i>moli finali</i>	$0,500 - x$		-		2x

Scriviamo l'espressione della costante di equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(2x/V)^2}{(0,500-x)/V} = \frac{4x^2}{V(0,500-x)} = 14,0$$

Sappiamo che il volume, V, è di 10,0 litri. Sostituendo e risolvendo l'equazione di secondo grado, otteniamo  $x = 0,493$  e, quindi, le moli di ciascun componente la fase gassosa:

$$n_{\text{CO}_2} = 0,500 - 0,493 = 0,0070; \quad n_{\text{CO}} = 2 \times 0,493 = 0,986.$$

Possiamo infine ricavare le frazioni molari di CO e  $\text{CO}_2$  :

$$\chi_{\text{CO}_2} = \frac{0,007}{0,007 + 0,986} = 0,00705 = \mathbf{0,705 \%};$$

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{0,986}{0,007 + 0,986} = 0,993 = \mathbf{99,3 \%}.$$

6) Una cella elettrochimica è costituita da un elettrodo di rame immerso in una soluzione acquosa 1,00 M di nitrato di rame e da un elettrodo di nichel immerso in una soluzione acquosa in cui  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,0200$  M (a 25 °C  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337$  V e  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$  V).

- Schematizzare la cella indicando il polo positivo, il polo negativo e le semireazioni (nel verso giusto) a ciascun elettrodo;
- calcolare la f.e.m. a 25 °C;
- calcolare la costante di equilibrio del processo spontaneo di ossidoriduzione.

### Svolgimento

a) la cella è la seguente:



I potenziali di ciascun semielemento, rispetto all'elettrodo standard a idrogeno (SHE) a 25 °C sono:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0592}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,337 + \frac{0,0592}{2} \log(1,00) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ V};$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,0592}{2} \log[\text{Ni}^{2+}] = 0,337 + \frac{0,0592}{2} \log(0,0200) = -0,25 - 0,0503 = -0,300 \text{ V}.$$

Le semireazioni sono pertanto:



L'ossidazione spontanea che presiede al funzionamento della cella è:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Ni}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Ni}^{2+}$ .

b) la f.e.m. della cella è:  $\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = 0,337 + 0,300 = \mathbf{0,637 \text{ V}}$ .

c) la costante di equilibrio della reazione redox, a 25 °C, è:

$$K = 10^{\frac{2 \times \Delta E^0}{0,0592}} = 10^{\frac{2 \times (0,337 + 0,25)}{0,0592}} = \mathbf{6,8 \cdot 10^{19}}.$$

7) Calcolare quanti grammi di  $\text{CaCl}_2$  occorre spargere sulle strade per kg di ghiaccio al fine di provocarne la fusione per temperature fino a  $-11\text{ }^\circ\text{C}$  ( $K_{\text{cr}} = 1,86\text{ }^\circ\text{C}\times\text{kg/mol}$ ).

### Svolgimento

L'abbassamento crioscopico di una soluzione con soluto non volatile é

$$\Delta T_{\text{cr}} = i \times m \times K_{\text{cr}}$$

dove  $i \times m$  è la molalità colligativa, e  $i$  è il binomio di Van't Hoff. Nel caso di un elettrolita forte ( $\alpha = 1$ ) che si dissocia in tre ioni, come nel caso del  $\text{CaCl}_2$ , si ha  $i = 3$ .

L'acqua pura congela a  $0,0\text{ }^\circ\text{C}$  alla pressione atmosferica. Pertanto, per una temperatura di congelamento di  $-11\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_{\text{cr}} = 11$ .

Determiniamo la molalità della soluzione di cloruro di calcio:

$$m = \Delta T_{\text{cr}} / (i \times K_{\text{cr}}) = 11 / (3 \times 1,86) = 1,97\text{ mol/kg.}$$

Per ogni kg di acqua dobbiamo quindi usare 1,97 moli di cloruro di calcio, corrispondenti a  $1,97 \times (40,08 + 2 \times 35,453) = \mathbf{219\text{ g}}$ .