

# Esame scritto di Chimica Fisica I, 25 Gennaio 2019

January 6, 2020

1. Per la seguente reazione a 1200K:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $K_p = 1.4$ . Se si parte da una miscela contenente 8 moli di anidride carbonica, 3 moli di idrogeno, 2 moli di monossido di carbonio e 10 moli di acqua, quale sarà la composizione all'equilibrio?

- a)  $\text{CO}_2 = 7.5$  moli;  $\text{H}_2 = 2.5$  moli;  $\text{CO} = 2.5$  moli;  $\text{H}_2\text{O} = 10.5$  moli  
 b)  $\text{CO}_2 = 7.0$  moli;  $\text{H}_2 = 2.0$  moli;  $\text{CO} = 3.0$  moli;  $\text{H}_2\text{O} = 11.0$  moli  
 c)  $\text{CO}_2 = 6.5$  moli;  $\text{H}_2 = 1.5$  moli;  $\text{CO} = 3.5$  moli;  $\text{H}_2\text{O} = 11.5$  moli  
 d)  $\text{CO}_2 = 5.5$  moli;  $\text{H}_2 = 1.0$  moli;  $\text{CO} = 4.0$  moli;  $\text{H}_2\text{O} = 12.0$  moli

### soluzione

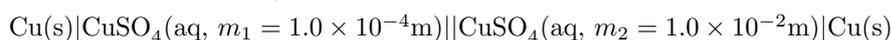
Dalla relazione  $K_p = K_x \left( \frac{p_t}{p^0} \right)^{\Delta\nu}$  e dal momento che  $\Delta\nu = 0$ , abbiamo  $K_p = K_x$ . Se calcoliamo il quoziente di reazione  $Q$  alle condizioni iniziali:

$$Q = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}} = \frac{2 \times 10}{8 \times 3} = 0.83333 < K_p. \text{ Possiamo quindi costruire la seguente tabella:}$$

	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$n_t$
Inizio (mol)	8.0	3.0	2.0	10.0	23.0
eq. (mol)	$8.0-x$	$3.0-x$	$2.0+x$	$10.0+x$	23.0

Si ottiene quindi:  $K_p = \frac{(2.0+x)(10.0+x)}{(8.0-x)(3.0-x)} = 1.4$  e risolvendo per  $x$  si ottiene  $x = 0.5$ .

2. Calcolare la f.e.m. della seguente cella elettrochimica (tenere conto delle attività ioniche usando la legge limite di Debye-Hückel) alla T di 25 °C:



- a) **0.04832 V**  
 b) 0.05688 V  
 c) 0.1035 V  
 d) 0.1354 V

### soluzione

La reazione di cella è:  $\text{Cu}^{2+}(0.01\text{m}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(1.0 \times 10^{-4}\text{m})$  ( $\nu = 2$ ). La forza ionica,  $I$ , nelle due soluzioni elettrodiche è data dalla equazione:  $I = \frac{1}{2} [m_{\text{Cu}^{2+}}(2)^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}}(-2)^2] = 4m$ , dove  $m$  è la molalità di  $\text{CuSO}_4$ . Applicando l'equazione di Debye-Hückel,  $\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-| \sqrt{\frac{I}{m^0}}$  per i coefficienti di attività medi,  $\gamma_{\pm}$ , si ottiene  $\gamma_{\pm}(\text{dx}) = 0.39156$  e  $\gamma_{\pm}(\text{sx}) = 0.91050$ . Dalla equazione di Nernst,  $E = -\frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{m_{\text{Cu}^{2+}} + \gamma_{\pm}(\text{sx})}{m_{\text{Cu}^{2+}} + \gamma_{\pm}(\text{dx})} \right) = 0.048316$ .

3. Calcolare la differenza tra il potenziale chimico dell'etanolo puro e quello dell'etanolo contenente il 10% in peso di propanone, alla T di 25 °C. Assumere comportamento ideale della miscela.

- a) 53.2 J mol<sup>-1</sup>  
 b) 119.8 J mol<sup>-1</sup>  
 c) 156.1 J mol<sup>-1</sup>  
 d) **209.4 J mol<sup>-1</sup>**

**soluzione**

Per ogni componente di una soluzione ideale,  $\mu = \mu^0 + RT \ln x$ , quindi  $\mu - \mu^0 = RT \ln x$ . In 100g di miscela abbiamo 90g di etanolo (MM=46.068  $\frac{g}{mol}$ ) e 10g di propanone (MM=58.078  $\frac{g}{mol}$ ) Abbiamo quindi:

$$\mu_{Et} - \mu_{Et}^0 = 8.314 \frac{J}{Kmol} \times 298.15K \times \ln \left( \frac{\frac{90g}{46.08 \frac{g}{mol}}}{\frac{90g}{46.08 \frac{g}{mol}} + \frac{10g}{58.078 \frac{g}{mol}}} \right) = -209.42 \frac{J}{mol}$$

4. Data la seguente cella elettrochimica alla T di 25 °C:



ed il fatto che  $E_L^0 = 0.337V$  per l'anodo, calcolare la costante di equilibrio per la reazione di cella.

- a)  $K = 4.041 \times 10^{-12}$
- b)  $K = 1.854 \times 10^{-12}$
- c)  $K = 5.457 \times 10^{-13}$
- d)  $K = 8.411 \times 10^{-13}$

**soluzione**

Dalla relazione  $E^0 = E_R^0 - E_L^0 = -E_L^0 = -0.337V$  ( $1V = 1 \frac{J}{C}$ ) e dalla relazione  $\Delta_r G^0 = -\nu F E^0 = -RT \ln K$  si ottiene:

$$K = e^{\frac{\nu F E^0}{RT}} = \exp \left[ \frac{2 \times 96485 \frac{C}{mol} \times (-0.337 \frac{J}{C})}{8.314 \frac{J}{Kmol} \times 298.15K} \right] = 4.041 \times 10^{-12}$$

5. 1kg di CO<sub>2</sub> è confinato in un cilindro con pistone alla temperatura di 216.8K e alla pressione di 5.11 bar. In queste condizioni coesistono le tre fasi gassosa, liquida e solida. Se si aumenta di 0.1bar la pressione a T costante, quali fasi si troveranno in equilibrio?

- a) solido e liquido
- b) **soltanto solido**
- c) solido e vapore
- d) soltanto liquido

6. Una reazione del primo ordine ha un'energia di attivazione di 25.8 kcal mol<sup>-1</sup> ed un fattore preesponenziale di 5.20 × 10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup>. Usando l'equazione di Arrhenius, calcolare la T alla quale il tempo di dimezzamento,  $t_{\frac{1}{2}}$ , è pari a 20h

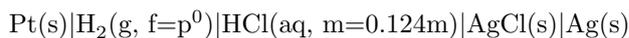
- a) 12.17 °C
- b) 22.16 °C
- c) **27.87 °C**
- d) 31.54 °C

**soluzione**

In accordo all'equazione di Arrhenius,  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ , dove A è il fattore pre-esponenziale ed  $E_a$  l'energia di attivazione. Per una reazione del primo ordine,  $k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}}$ . Quindi si ha:  $T = \frac{E_a}{R \ln \frac{A}{k}} =$

$$\frac{E_a}{R \ln \left( \frac{A t_{\frac{1}{2}}}{\ln 2} \right)} = 301.02K = 27.866 \text{ °C.}$$

7. La seguente cella elettrochimica a 25 °C ha una f.e.m. di 0.342V:



Tenendo presente che  $E^0$  per l'elettrodo di destra è 0.222V, calcolare il coefficiente di attività medio per HCl. Che valore si sarebbe ottenuto applicando la legge limite di Debye-Hückel?

- a) 0.845; 0.69
- b) **0.7804; 0.662**
- c) 0.69; 0.72
- d) 0.572; 0.72

**soluzione**

Per la cella come scritta, la reazione di cella è  $\text{AgCl}(s) + \frac{1}{2}\text{H}_2(g) \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ . L'equazione di Nernst si può scrivere come:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\pm}^2}{\left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{\frac{1}{2}}} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}, \text{ dove abbiamo usato la relazione } m_{\text{H}^+} =$$

$m_{\text{Cl}^-} = m$  e  $E^0 = 0.222 \text{ V}$ . Quindi,  $\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^0 - E}{\frac{2RT}{F}} - \ln m = -0.24795$  e  $\gamma_{\pm} = 0.78040$ . Usando la legge limite di Debye-Hückel si ottiene invece  $\gamma_{\pm} = 0.66185$ .

8. I volumi parziali molari di acetone e cloroformio in una miscela in cui la frazione molare di  $\text{CHCl}_3$  è 0.47 sono rispettivamente  $74.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $80.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Quale è il volume di 500g di questa soluzione?

- a)  $115.3 \text{ cm}^3$   
 b)  $254.8 \text{ cm}^3$   
 c)  **$443.2 \text{ cm}^3$**   
 d)  $763.9 \text{ cm}^3$

**soluzione**

1 mol di soluzione contiene 0.47 mol di  $\text{CHCl}_3$  e 0.53 moli di acetone, per una massa totale di 86.896g (le masse molari di  $\text{CHCl}_3$  e acetone sono, rispettivamente,  $119.38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  e  $58.081 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ). Il volume molare della soluzione è dato dalla relazione:  $V = x_{\text{Acetone}} \times V_{\text{Acetone}} + x_{\text{CHCl}_3} \times V_{\text{CHCl}_3} = 77.020 \text{ cm}^3$ . Il volume di 500g di una tale soluzione è pertanto pari a  $\frac{77.020 \text{ cm}^3}{86.896 \text{ g}} \times 500 \text{ g} = 443.19 \text{ cm}^3$ .

9. Lo ione ammonio,  $\text{NH}_4^+$ , si dissocia secondo lo schema:  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ . A  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  si ha un  $\text{pK}_a = 9.245$  e l'entalpia della reazione di dissociazione vale  $\Delta_r H^0 = 52.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcolare il  $\text{pK}_a$  a  $70.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- a) 5.673  
 b) **8.050**  
 c) 9.438  
 d) 10.030

**soluzione**

Dalla relazione  $\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  si ottiene:

$$\text{pK}(T_2) = \text{pK}(T_1) + \frac{\Delta_r H^0}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 9.245 + \frac{52.01 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{2.303 \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}} \times \left( \frac{1}{(70+273.15)\text{K}} - \frac{1}{(25+273.15)\text{K}} \right) = 8.050$$

10. Il punto di fusione del glicole etilenico ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) è  $260.6 \text{ K}$  e l'entalpia di fusione è  $\Delta_{fus} H^0 = 9.96 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Una soluzione di 4.25g di un composto Y in 86.4g di  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  congela a  $258.8 \text{ K}$ . Determinare la massa molare del composto Y

- a)  $84.39 \text{ gmol}^{-1}$   
 b)  $77.83 \text{ gmol}^{-1}$   
 c)  $116.21 \text{ gmol}^{-1}$   
 d)  **$96.16 \text{ gmol}^{-1}$**

**soluzione**

Si usi l'equazione  $\Delta_f T = K_f m$  con  $K_f = \frac{MR(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_m}$  dove  $M$  è la massa molare del solvente espressa in  $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ . Per  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  si ha  $M = 62.068 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ . Usando i dati per  $\Delta_{fus} H_m$  e  $T_f^*$ , si ottiene  $K_f = 3.5186 \frac{\text{K}}{m}$ . Si ha quindi  $m = \frac{4.25 \text{ g}}{86.4 \times 10^{-3} \text{ kg}} = \frac{(260.6 - 258.8) \text{ K}}{3.5186 \frac{\text{K}}{m}} = 0.5117 m$  da cui si ricava  $M_Y = 96.155 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .

11. Calcolare la pressione osmotica di una soluzione di zucchero che in 50 mL contiene 3g di saccarosio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) alla temperatura di  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

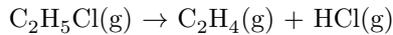
- a) **4.22 atm**  
 b) 2.76 atm  
 c) 1.30 atm  
 d) 5.76 atm

**soluzione**

Usando la relazione  $\Pi = cRT$  dove  $c$  è la concentrazione molare, e sapendo che la massa molare di saccarosio,  $M=342.30 \frac{g}{mol}$ , si ricava

$$\Pi = \frac{\frac{3g}{50 \times 10^{-3} L}}{\frac{342.30 \frac{g}{mol}}{Kmol}} \times 0.08206 \frac{Latm}{Kmol} \times 293.15K = 4.2167 \text{ atm}$$

12. Calcolare la costante cinetica,  $k$ , a 640 K per la reazione del primo ordine:



a partire dai valori per lo stato di transizione,  $\Delta H^\ddagger=202 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $\Delta S^\ddagger=-5.5 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$

- a)  $0.51143 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
- b)  $1.0385 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- c)  $0.19883 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- d)  **$0.22414 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$**

**soluzione**

Usando la relazione  $k = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ , dove  $N_A$  è il numero di Avogadro e  $h$  la costante di Planck, si ottiene:

$$k = \frac{8.314 \frac{J}{Kmol} \times 640K}{6.022140857 \times 10^{23} \times 6.626070040 \times 10^{-34} Js} \times \exp\left(-\frac{202 \times 10^3 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{Kmol} \times 640K}\right) \times \exp\left(\frac{-5.5 \frac{J}{Kmol}}{8.314 \frac{J}{Kmol}}\right) = 2.2414 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

13. Le pressioni di vapore di  $n$ -propanolo e acqua sono 21.8 e 23.8 mmHg rispettivamente, alla temperatura di 298K. In una soluzione in cui la frazione molare di acqua è 0.20, le loro pressioni parziali sono 17.8 e 13.4 mmHg rispettivamente. Calcolare il coefficiente di attività dell' $n$ -propanolo nella soluzione.

- a) 0.87
- b) 0.51
- c) **1.02**
- d) 2.79

**soluzione**

Usando le relazioni  $a = x\gamma = \frac{p}{p^*}$  si ottiene:  $\gamma = \frac{p}{p^*x} = \frac{17.8 \text{ mmHg}}{21.8 \text{ mmHg} \times 0.80} = 1.0206$ .

14. L'entalpia di fusione dell'acqua è pari a  $333.5 \text{ Jg}^{-1}$  e i volumi specifici dell'acqua e del ghiaccio alla temperatura di  $0.0 \text{ }^\circ\text{C}$  sono rispettivamente  $1.0002 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $1.0908 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Calcolare il punto di fusione del ghiaccio alla pressione di 100 atm

- a)  $-0.15 \text{ }^\circ\text{C}$
- b)  **$-0.74 \text{ }^\circ\text{C}$**
- c)  $-1.01 \text{ }^\circ\text{C}$
- d)  $-1.51 \text{ }^\circ\text{C}$

**soluzione**

Dalla relazione  $\frac{\Delta p}{\Delta T} \sim \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$  si ottiene  $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{333.5 \frac{J}{g}}{273.15K \times (1.0002 - 1.0908) \times 10^{-6} \frac{m^3}{g}} = -1.3476 \times 10^7 \frac{Pa}{K}$ , da cui si ottiene  $\Delta T = \frac{\Delta p}{-1.3449 \times 10^7 \frac{Pa}{K}} = \frac{(100-1) \times 101325 Pa}{-1.3476 \times 10^7 \frac{Pa}{K}} = -0.74K = -0.74^\circ\text{C}$ .

15. Nello schema di una cella galvanica l'anodo:

- a) va scritto a destra ed è il polo positivo
- b) va scritto a sinistra ed è il polo positivo
- c) va scritto a destra ed è il polo negativo
- d) **va scritto a sinistra ed è il polo negativo**