

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

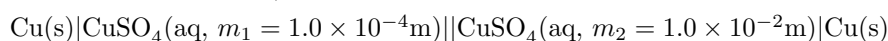
Dalla relazione $K_p = K_x \left(\frac{p_t}{p^0} \right)^{\Delta\nu}$ e dal momento che $\Delta\nu = 0$, abbiamo $K_p = K_x$. Se calcoliamo il quoziente di reazione Q alle condizioni iniziali:

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

	CO_2	H_2	CO	H_2O	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 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, γ_{\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.

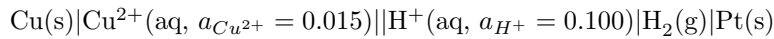
- a) 53.2 J mol⁻¹
 b) 119.8 J mol⁻¹
 c) 156.1 J mol⁻¹
 d) **209.4 J mol⁻¹**

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 CO₂ 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⁻¹ ed un fattore preesponenziale di 5.20 × 10¹³ s⁻¹. Usando l'equazione di Arrhenius, calcolare la T alla quale il tempo di dimezzamento, $t_{\frac{1}{2}}$, è pari a 20h

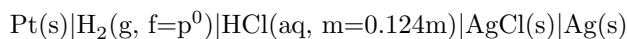
- a) 12.17 °C
 b) 22.16 °C
 c) **27.87 °C**
 d) 31.54 °C

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 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 cm^3
 b) 254.8 cm^3
 c) **443.2 cm^3**
 d) 763.9 cm^3

soluzione

1 mol di soluzione contiene 0.47 mol di CHCl_3 e 0.53 moli di acetone, per una massa totale di 86.896g (le masse molari di 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, 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°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 pK_a a 70.0°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 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 K . Determinare la massa molare del composto Y

- a) 84.39 gmol^{-1}
 b) 77.83 gmol^{-1}
 c) 116.21 gmol^{-1}
 d) **96.16 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°C

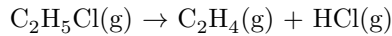
- a) **4.22 atm**
 b) 2.76 atm
 c) 1.30 atm
 d) 5.76 atm

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

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

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 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**