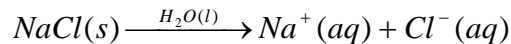


II PROVA SCRITTA DI CHIMICA

(Corso di Laurea in Fisica - a.a. 2005/06)

- 1) Calcolare quanto cloruro di sodio deve essere aggiunto a 5.0 L di acqua per abbassare il punto di congelamento a $-10.0\text{ }^\circ\text{C}$.
 $K_{cr} = 1.86\text{ K Kg MOL}^{-1}$.

In soluzione NaCl si dissocia secondo la reazione:



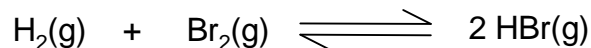
Pertanto da una mole di solido si ottengono due moli di soluto, ovvero il coefficiente di dissociazione è $i=2$. Assumendo che la densità di H_2O sia 1.00 g/mL e che m sia la molalità di $\text{NaCl}(s)$ si procede come segue:

$$\Delta T = K_{cr} \times 2m_{\text{NaCl}} \text{ da cui } m_{\text{NaCl}} = \frac{\Delta T}{2 \times K_{cr}} = \frac{10.0\text{K}}{2 \times 1.86\text{K Kg mol}^{-1}}. \text{ Tenendo presente che}$$

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{mol}}}{\text{Kg}_{\text{solvente}}} = \frac{\frac{g_{\text{NaCl}}}{PM_{\text{NaCl}}}}{\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ e pertanto}$$

$$g_{\text{NaCl}} = \frac{\Delta T}{2 \times K_{cr}} \times PM_{\text{NaCl}} \times \text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10.0}{2 \times 1.86} \times 58.35 \times 5 \cong 780\text{ g}$$

- 2) H_2 e Br_2 sono in equilibrio tra di loro secondo la reazione:



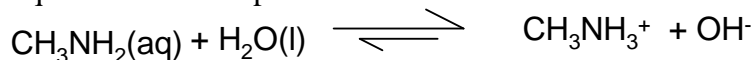
Tenendo presente che $\Delta H_{rz}^0 = -68\text{ kJ/mol}$, rispondere ai seguenti quesiti, specificando se la variabile aumenta (**a**), diminuisce (**d**) o resta invariata (**i**):

VARIAZIONE	$[\text{Br}_2]$	$[\text{HBr}]$	K_c
Viene aggiunto H_2	D	a	i
Viene aumentata la temperatura	A	d	d
Viene aumentato il volume del recipiente	i	i	i

Si noti che $\ln K_c = -\frac{\Delta G_{rz}^0}{RT} = -\frac{\Delta H_{rz}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{rz}^0}{R}$ e pertanto all'aumentare della temperatura la K_c

diminuisce per una reazione esotermica ($\Delta H_{rz}^0 < 0$). Inoltre, la reazione non comporta variazione di volume.

- 3) Metilamina (CH_3NH_2) è una base debole con $K_b = 5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$. Scrivere la reazione di dissociazione in acqua e calcolare il pH di una soluzione 0.25 M .



In	0.25 M	0	[OH] _w
Eq.	0.25 M - [CH ₃ NH ₃ ⁺]	[CH ₃ NH ₃ ⁺]	≅ [OH] ⁻

Pertanto, all'equilibrio si ottiene:

$$K_B = \frac{[CH_3NH_2^+] \times [OH^-]}{[CH_3NH_2]} = \frac{[OH^-]^2}{0.25 - [OH^-]}$$
 da cui approssimando si ottiene

$$[OH^-] = \sqrt{c_0 \times K_B} = \sqrt{0.25 \times 5 \times 10^{-4}} M \text{ da cui } [OH^-] = 0.0112 \text{ e quindi}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1.95 = 12.05 \cong 12$$

Si noti che l'errore è circa 4%, tuttavia tenendo presente che i valori sono dati con 2 cifre significative, si può accettare la soluzione approssimata.

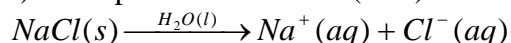
Risolviendo infatti l'equazione quadratica si ottiene $[OH^-] = 0.0109$ che è poco differente e il pH calcolato risulta 12.04 che, entro le cifre significative considerate, è uguale al valore precedente.

Pertanto se fosse richiesto di calcolare $[OH^-]$ con precisione più elevata e avendo dati di partenza con un maggiore numero di cifre significative, sarebbe necessario risolvere l'equazione quadratica.

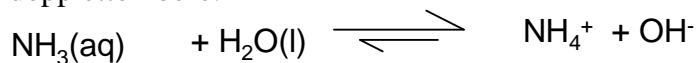
- 4) Elencare le seguenti soluzioni 0.1 M in ordine di pH crescente: a) cloruro di sodio; b) ammoniaca; c) acido cloridrico, d) acido acetico (CH_3COOH), e) soluzione contenente ammoniaca e cloruro d'ammonio ambedue 0.1M. Giustificare brevemente il vostro ragionamento (scrivere la reazione chimica).

Osservazioni:

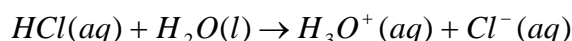
- a) NaCl proviene da acido (HCl) e base (NaOH) forti e pertanto non idrolizza



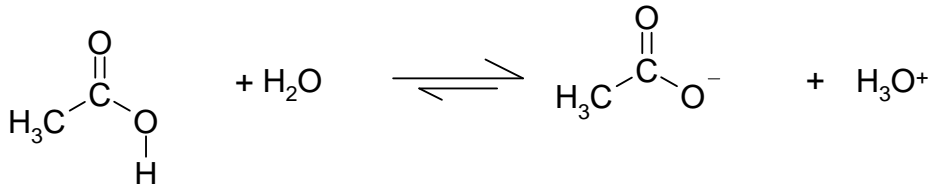
- b) Ammoniaca è un composto neutro e quindi una base di Lewis debole in quanto possiede un doppietto libero.



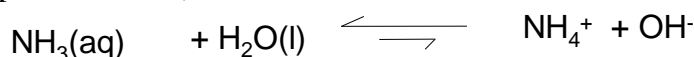
- c) Acido cloridrico è un acido forte in quanto il legame H-Cl è polare ed relativamente debole (negli idracidi del 17 gruppo la forza di legame scende nel gruppo)



- d) Acido Acetico è un ossiacido debole in quanto l'idrogeno è legato ad un gruppo che esercita un debole capacità di polarizzare il legame O-H in quanto il carbonio è poco elettronegativo ed inoltre c'è un solo gruppo C=O (cfr formula di struttura).



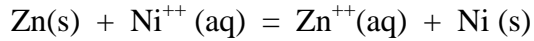
- e) l'aggiunta dell'acido coniugato (NH_4^+) alla base debole (NH_3) sposta l'equilibrio di cui al punto b verso sinistra (effetto dello ione al comune – è una soluzione tampone) e pertanto l'ambiente risulta meno basico rispetto al caso b)



Pertanto, a parità di concentrazioni iniziali, il pH cresce come segue::



5) Calcolare il valore della costante di equilibrio per la reazione:



e verificare il verso spontaneo della reazione in condizioni standard.

$$E^\circ \text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0.76 \text{ V}, E^\circ \text{Ni}^{+2}/\text{Ni} = -0.25 \text{ V}$$

Dalla equazione di Nernst si osserva che all'equilibrio $\Delta E = 0$ e pertanto:

$$\Delta E = \Delta E_{rz}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = \Delta E_{rz}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = 0 = \Delta E_{rz}^0 - \frac{0.059}{n} \log K_{eq}$$

Da cui:

$$\log K_{eq} = \frac{n \times (E_{rid1}^0 - E_{rid2}^0)}{0.059} = \frac{n \times (E_{\text{Ni}^{++}/\text{Ni}}^0 - E_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^0)}{0.059} = \frac{2 \times (-0.25 - (-0.76))}{0.059} = 17.3 \cong 17$$

$$K \cong 1 \times 10^{17}$$

Pertanto la reazione procede con ossidazione di Zn ed è completa:

