Scritto chimica generale 23.01.2012 TESTO A

1. L'idrogeno solfuro di ammonio solido si decompone ad ammoniaca gassosa e acido solfidrico gassoso a 25°C. Sapendo che a 25°C la costante per questo equilibrio vale 0.11 atm², calcolare la pressione di equilibrio dell'acido solfidrico se si aggiunge dell'idrogeno solfuro di ammonio ad un recipiente chiuso e dalle pareti rigide che contiene già 0.50 atm di ammoniaca.

$$NH_4HS (s) \ll NH_3(g) + H_2S (g)$$

 $x + 0.50 - x$

$$Kp = P_{NH3} * P_{H2S} = 0.11 \text{ atm}^2$$

$$(x + 0.50) * x = 0.11$$

 $x^2 + 0.50 x - 0.11 = 0$
 $x = (-0.50 + (0.5*0.5 + 4*0.11)^{1/2})/2$
 $x = 0.17$ atm

2. 0.350 g di un campione di idrossido di sodio impuro vengono sciolti in acqua e neutralizzati con 11.0 mL di acido solforico 0.357 M. Calcolare la percentuale in peso di idrossido di sodio. (PA sodio 22.99 uma, PA ossigeno =15.999 uma, PA idrogeno 1.008 uma)

Moli
$$H_2SO_4 = M^* V = 0.0110 L * 0.357 mol/L = 3,93 * 10^{-3} moli$$
 Moli $H_3O^+ = moli OH^-$ all' equivalenza (neutralità) = 2 * moli H_2SO_4 poiché acido biprotico

Moli NaOH = moli moli OH
$$^-$$
 = 2 * 3.93 * 10^{-3} moli = 7,86 * 10^{-3} moli massa di NaOH puro = n *PM = 7,86 * 10^{-3} moli * (22.99+1.008+16.00) g/mol = 0.3144 g

3. L'ozono si decompone ad ossigeno mediante un meccanismo a due stadi. Il primo stadio prevede un equilibrio veloce di decomposizione dell'ozono a ossigeno e O_4 . Il secondo stadio prevede la decomposizione lenta di O_4 ad ossigeno. Scrivere la velocità di reazione. Definire la molecolarità e indicarla per ciascuno stadio elementare di tale reazione. Cos'è l'ordine di reazione.

Stadio 1
$$2\ O_3\ (g) \Leftrightarrow O_2\ (g) + O_4\ (g) \qquad \text{equilibrio veloce - stadio bimolecolare} \\ k_{-1}$$

Stadio 2

$$C_4(g) \rightarrow 2 C_2(g)$$
 equilibrio lento - stadio unimolecolare

 $V = k_2 [O_4]$ la velocità complessiva dipende dalla velocità dello stadio lento

Esplicito la concentrazione [O₄] dal primo equilibrio

$$v_1 = v_{-1}$$
 $k_1 [O_3]^2 = k_{-1} [O_2] [O_4]$

$$[O_4] = k_1 [O_3]^2 / k_{-1} [O_2]$$

Quindi

$$V = k_2 k_1 [O_3]^2 / k_{-1} [O_2] = k [O_3]^2 / [O_2]$$

4. L'argento si ossida in presenza di ossigeno in ambiente acido per acido solfidrico formando il solfuro di argento (I). Avendo a disposizione 1.078g di argento, 2,24 ml di ossigeno a 1.00 atm di pressione e alla temperatura di 25°C, e 30 moli di acido solfidrico calcolare quanti ml di acqua si formano (densità acqua 1.00 Kg/L a 25°C). (PA argento 107.8682 uma)

$$4 \text{ Ag (s)} + \text{ O}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Moli $Ag = g/PM = 1.078 \ (g) \ /107.8682 \ (g/mol) = 0.0100 \ moli$ Moli $O_2 = PV/RT = 1.00 \ (atm) * 0.00224 \ (L) \ / 0.0821 \ (L \ atm \ /K \ mol) \ 298 \ (K) = 9.15 * 10^{-5}$ Moli $H_2S = 30 \ moli$ Reagente limitante è l'ossigeno Moli $H_2O = 2* \ moli \ O_2 = 2*9.15 * 10^{-5}$ massa $H_2O = n * PM = 2*9.15 * 10^{-5} \ (mol) * 18.0 \ (g/mol) = 0.00329 \ g$ $V = massa \ / \ d = 0.00329 \ g / 1.00 \ g/ml = 0.00329 \ ml$

Scritto chimica generale 23.01.2012 TESTO B

1. L'anidride ipobromosa gassosa reagisce a $100\,^{\circ}\text{C}$ con l'acqua per dare acido ipobromoso gassoso. A $100\,^{\circ}\text{C}$ la costante K_C vale 90,0. Calcolare la concentrazione all'equilibrio di anidride ipobromosa se in un volume di $1.00\,\text{L}$ viene posta $1,00\,\text{mole}$ di acido ipobromoso.

$$Br_2O\left(g\right) + H_2O\left(g\right) \Leftrightarrow 2 \ HBrO\left(g\right)$$
 Con iniz
$$x \qquad x \qquad 1.00 - 2x$$

$$K_c = [HBrO]^2 / [Br_2O][H_2O] = (1.00-2x)^2 / x^2$$

 $90.0 = 1.00-4x+4x^2 / x^2$

$$90.0 \text{ x}^2 = 1.00 - 4x + 4x^2$$

$$86.0 \text{ x}^2 + 4\text{x} - 1.00 = 0$$

$$X = (-4 + (4^2 + 4*86*1)^{0.5})/2*86.0$$

X = 0.087 mol/L

2. 0.500 L di soluzione di acido cloridrico hanno un pH di 5.00. Calcolare quanti ml di una soluzione 1,00* 10⁻⁵ M di idrossido di calcio si debbono usare per neutralizzare la soluzione acida.

HCl acido forte

$$[H_3O^{+]} = 10^{-pH} = 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$moli H_3O^+ = [H_3O^+] (mol/L) * V (L) = 0.500 * 10^{-5} (mol/L)$$

per neutralizzare la soluzione deve essere che moli OH = moli H₃O⁺

moli di
$$Ca(OH)_2 = \frac{1}{2}$$
 moli $OH^- = \frac{1}{2}$ moli $H_3O^+ = 0.250 * 10^{-5}$ (mol/L)

Volume (L) di $Ca(OH)_2 = moli di Ca(OH)_2 / [Ca(OH)_2] (mol/L)$

$$0.250 * 10^{-5} (mol/L) / 1.00 * 10^{-5} (mol/L) = 250 mL$$

- 3. Il cloro gassoso reagisce con il monossido di carbonio per formare il fosgene (COCl₂) gassoso. La reazione procede in tre stadi.
 - 1. Il cloro gassoso forma un equilibrio veloce con il cloro atomico.
 - 2. il cloro atomico reagisce con il monossido di carbonio e forma velocemente un equilibrio con l'ossicloruro di carbonio (COCl)
 - 3. l'assicloruro di carbonio reagisce lentamente con il cloro gassoso per formare il fosgene e cloro atomico.

Scrivere la velocità di reazione.

Stadio 3
$$k_3$$
 $COCl_2 + Cl_2 (g) \rightarrow COCl_2 + Cl$ lento

La velocità della reazione complessiva è

 $v = k_3$ [COCl][Cl₂] cioè la velocità dello stadio lento

Esplicito la concentrazione [Cl] dal primo equilibrio

$$v_1 = v_{-1}$$
 $k_1 [Cl_2] = k_{-1} [Cl]^2$

[Cl] =
$$(k_1/k_{-1} [Cl_2])^{1/2}$$

Esplicito la concentrazione [COC1] dal secondo equilibrio

$$\begin{split} v_2 &= v_{-2} & k_2 \text{ [Cl] [CO]} = k_{-2} \text{ [COCl]} \\ &[\text{COCl]} = (k_2 \, / \, k_{-2}) \text{ [Cl] [CO]} \\ v &= k_3 \text{ [COCl][Cl}_2] = k_3 \, (k_2 \, / \, k_{-2}) \, (\, k_1 \, / \, k_{-1} \text{ [Cl}_2 \,] \,)^{1/2} \, \text{ [CO] [Cl}_2] \\ v &= k \, \text{[Cl}_2 \,] \,)^{3/2} \, \text{ [CO]} \end{split}$$

dove
$$k = k_3 \ (k_2 \, / \, k_{\, -2}) \ (k_1 \, / \, k_{\, -1} \,] \)^{1/2}$$

4.L'oro in ambiente acido per contemporanea presenza di acido cloridrico e acido nitrico si scioglie per dare acido tetra cloro aureo (HAuCl4), monossido di azoto e...Partendo da 1.969665 g di oro e 100 ml di acido cloridrico 1.00 M e 50.0 ml di acido nitrico 0.50 M, calcolare quanti mL di ossido di azoto si possono ottenere a 25°C e 1.00 atm di pressione.

(PA oro 196.9665 uma, PA ossigeno =15.999 uma, PA azoto 14.02 uma)

$$Au(s) + 4 HCl (aq) + HNO_3 (aq) \rightarrow HAuCl_4 + NO (g) + H_2O$$

Moli di Au = massa / PA = 1.969665 (g) / 196.9665 (g/mol) = 0.01000 moli

Moli HCl = V(L) * M(mol/L) = 0.100(L) * 1.00(mol/L) = 0.100 moli

Moli $HNO_3 = V(L) * M(mol/L) = 0.050(L) * 0.50(mol/L) = 0.025 mol$

Au è reagente limitante

Dalla stechiometria moli Au = moli NO

 $V \ in \ L \ di \ NO = nRT/P = 0.0100 \ (moli) * 0.0821 \ (L \ atm/mol \ K) * 298(K) \ / \ 1.00 \ \ (atm) = 0.245 \ L \ Volume = 245 \ mL$

Scritto chimica generale 23.01.2012 TESTO C

1. A 25 °C la costante di equilibrio per la reazione di formazione dell'ammoniaca gassosa a partire da idrogeno e azoto vale $5.20 * 10^{-5} L^2/mol^2$. Calcolare la concentrazione di ammoniaca all'equilibrio se la concentrazione iniziale di azoto è 1.5 M e quella di idrogeno è 0.50 M.

$$3 H_2(g) + N_2 \Leftrightarrow 2 NH_3$$

 $0.50 \quad 1.5$
 $0.50\text{-}3x \quad 1.5\text{-}x \qquad 2x$

$$Kc = [NH_3]^2/[H_2]^3[N_2] = 5.20 * 10^{-5} = (2x)^2/(0.50-3x)^3 (1.5-x)$$

Costante molto piccola e concentrazioni iniziali alte possiamo considerare 3x e X trascurabili e risolvere semplificando.

$$5.20 * 10^{-5} = 4x^2 / (0.50)^3 (1.5)$$

x = 0.00156 mol/L

$$[NH_3] = 2x = 0.00312 \text{ mol/L}$$

2. Calcolare quanti ml di acido nitrico 1.00 M sono necessari per neutralizzare 0.450 g di un campione di idrossido di calcio puro al 95 % e sciolti in 278, 34 ml di acqua. (PA calcio 40.08 uma, PA ossigeno =15.999 uma, PA idrogeno 1.008 uma)

```
0.450 \ g \ di \ Ca(OH)_2 \ puri \ al \ 95\% \ corrispondono \ a \ 0.450 \ g \ *95/100 = 0.4275 \ g Moli Ca(OH)_2 = massa \ / \ PF = 0.4275 \ g \ / \ 74.08 \ (g/mol) = 0,00577 \ mol Moli di HNO_3 = 2 \ moli \ Ca(OH)_2 = 0,01154 \ mol Volume (L) HNO_3 = moli \ / \ conc \ (moli/L) = 0,01154 \ mol \ / \ 1.00 \ (mol/L) = 0.01154 \ L V = 11.54 mL
```

- 3. Il cloro gassoso reagisce con il monossido di carbonio per formare il fosgene (COCl₂) gassoso. La reazione procede in tre stadi.
 - 4. Il cloro gassoso forma un equilibrio veloce con il cloro atomico.
 - 5. il cloro atomico reagisce con il cloro gassoso e forma velocemente un equilibrio con Cl₃.
 - 6. il monossido di carbonio reagisce lentamente con Cl₃ gassoso per formare il fosgene e cloro atomico.

Stadio 3
$$k_3$$
 $CO(g) + Cl_3(g) \xrightarrow{k_3} COCl_2 + Cl$ lento

La velocità della reazione complessiva è

 $v = k_3$ [CO][Cl₃] cioè la velocità dello stadio lento

Esplicito la concentrazione [Cl] dal primo equilibrio

$$v_1 = v_{-1}$$
 $k_1 [Cl_2] = k_{-1} [Cl]^2$

$$[Cl] = (k_1/k_{-1} [Cl_2])^{1/2}$$

Esplicito la concentrazione [Cl₃] dal secondo equilibrio

$$v_2 = v_{-2}$$
 k_2 [Cl] [Cl₂] = k_{-2} [Cl₃]

$$[Cl_3] = (k_2 / k_{-2}) [Cl] [Cl_2]$$

Da cui

$$v = k_3 [CO][Cl_3] = k_3 [CO] (k_2 / k_{-2}) (k_1 / k_{-1} [Cl_2])^{1/2} [Cl_2]$$

 $v = k [Cl_2])^{3/2} [CO]$

dove
$$k = k_3 (k_2 / k_{-2}) (k_1 / k_{-1}]^{1/2}$$

Scrivere la velocità di reazione.

4. Il piombo solido reagisce con il biossido di piombo in ambiente acido per acido solforico per dare il solfato di piombo (II). Partendo da 20.072 g di piombo e 23.272 g di biossido di piombo calcolare la massima quantità di solfato di piombo che si può ottenere e la quantità in mL di acido solforico 0.150 M necessaria allo scopo.

(PA piombo 207.2 uma, PA ossigeno =15.999 uma, PA idrogeno 1.008 uma)

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2 H_2SO_4 \rightarrow 2 PbSO_4 + 2 H_2O$$

Moli di Pb = massa / PM = 20.072 (g)/ 207.2 (g/mol) = 0.0969 moli

Moli PbO₂ = 23.272 (g) / 239.2 (g/mol) = 0.0973 moli

Reagente limitante il Pb (s) , la massima quantità di solfato di piombo è 0.0969 *2 moli Massa solfato di piombo = moli * PM = 2*0.0969 + (207.2+32.00+4*16) = 58.8 g moli di acido solforico = moli solfato di piombo