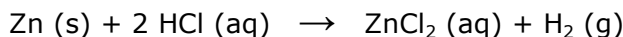


## Leggi dei gas e teoria cinetica dei gas

1) Un campione di zinco reagisce completamente con eccesso di acido cloridrico:



L'idrogeno gassoso prodotto è raccolto su acqua a 25 °C e occupa un volume di 7.8 L alla pressione 0.98 atm. Calcolare la quantità di zinco metallico (in grammi) consumata nella reazione. Considerare ideale il comportamento del gas e tenere conto che la tensione di vapore dell'acqua a 25 °C è 0.0313 atm.

**19.8 g**

2) Calcolare le pressioni parziali in un campione di gas contenente 2.5 g di ossigeno e 6.43 g di anidride carbonica ad una pressione totale di 88kPa assumendo un comportamento ideale.

**30.8 kPa, 57.8 kPa**

3) Calcolare la pressione esercitata rispettivamente da una mole di etano e da una mole di etene che si comportano da gas ideale e da gas di van der Waals a 300K in 2.414 dm<sup>3</sup> e commentare i risultati.

	a /dm <sup>6</sup> atm mol <sup>-2</sup>	100 b/dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.4989	6.38
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.471	5.714

**10 atm, 9.52 atm, 9.66 atm**

4) Calcolare l'energia cinetica traslazionale media di una mole e di una molecola di N<sub>2</sub> a 300 K. A quale velocità molecolare media corrisponde? A quale temperatura gli atomi di elio hanno lo stesso valore di velocità quadratica media?

**42 K**

5) Gli esperimenti sotto vuoto spinto vengono effettuati alla pressione totale di 1 10<sup>-10</sup> torr. Calcolare il cammino libero medio di molecole di N<sub>2</sub> a 350 K alla pressione atmosferica e sotto vuoto sapendo che il diametro di collisione dell'azoto è 3.75 Å

**7.6 10<sup>-8</sup> m; 5.8 10<sup>5</sup> m**

6) 500 J di energia vengono trasferiti separatamente ad una mole dei seguenti gas contenuti in un identico volume a 298 K: Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>. Calcolare la temperatura finale di ciascun gas secondo il teorema dell'equipartizione classica dell'energia.

**338 K, 303 K, 315 K**

7) Calcolare l'energia media e il calore specifico a volume costante di una mole di NH<sub>3</sub> a 298 K e 500 K secondo il teorema classico di equipartizione delle energie. Il valore sperimentale del calore specifico è circa 27 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> a 300 K e 34 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> a 500 K; perché il calore specifico cambia con T e a che cosa è dovuta questa differenza fra dati teorici e sperimentali? Calcolare il calore specifico tenendo conto dei soli gradi di libertà traslazionali e rotazionali.

**22.3 kJ, 37.41 kJ, 74.84 JK<sup>-1</sup>; 24.9 JK<sup>-1</sup>**

8) Il primo livello elettronico eccitato dell'atomo di elio è 3.13 10<sup>-18</sup> J al di sopra dello stato fondamentale. Stimare la temperatura alla quale il moto elettronico comincerà a contribuire alla capacità termica. Vale a dire, a quale temperatura il rapporto fra la popolazione dello stato eccitato e quella dello stato fondamentale è almeno 0.01?

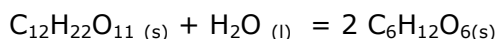
**49000K**

## Il primo Principio della Termodinamica

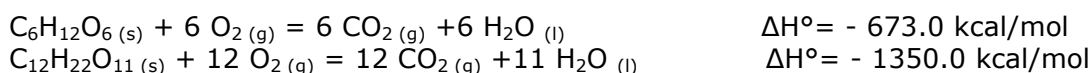
1) Calcolare il lavoro, la variazione di entalpia, la variazione di energia interna relativi alla vaporizzazione di una mole di acqua a  $P=1\text{atm}$  e  $T= 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  sapendo che il calore assorbito durante il processo è di  $9706\text{ cal}$  e che la densità dell' acqua è  $\rho=0.958\text{ gr ml}^{-1}$  e che il gas si comporta idealmente.

**-3099 J, 40610 J, 37511 J**

2) Il disaccaride maltosio può essere idrolizzato a due molecole del monosaccaride glucosio secondo la reazione:



Sono disponibili i seguenti dati:



Calcolare il calore di reazione a pressione costante.

Se la reazione di idrolisi si svolgesse a volume costante il calore di reazione sarebbe maggiore, minore o circa uguale a quello calcolato in a)? Perché?

**R. -4 kcal/mol**

3) Calcolare:

a) l'entalpia di formazione di  $\text{CO}_{(\text{g})}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  dalle seguenti entalpie di combustione alla stessa temperatura:

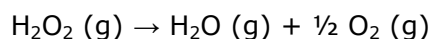


b) Calcolare la variazione di energia interna per la reazione di formazione alla stessa temperatura.

c) Calcolare l'entalpia di formazione di  $\text{CO}_{(\text{g})}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  utilizzando i seguenti dati:  $C_p(\text{C}_{(\text{s,gr.})}) = 8.64\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $C_p(\text{CO}_{(\text{g})}) = 29.1\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $C_p(\text{O}_{2(\text{g})}) = 29.4\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

**a) -110.45 kJ mol<sup>-1</sup>   b) -111.69 kJ mol<sup>-1</sup>   c) -110.02 kJ mol<sup>-1</sup>**

4) L'enzima catalasi catalizza la decomposizione del perossido di idrogeno:



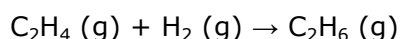
Vengono forniti i seguenti dati termodinamici  $298\text{ K}$ :

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.83 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_2, \text{g}) = -133.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Calcolare le seguenti funzioni termodinamiche per la reazione di decomposizione: a)  $\Delta H^{\circ} (298)$ ; b)  $\Delta U^{\circ} (298)$

**-108.65 kJmol<sup>-1</sup>, -109.89 kJ mol<sup>-1</sup>**

5) I dati termodinamici relativi alla reazione di idrogenazione dell'etilene sono:



	$\Delta H^\circ_f (298\text{K})/\text{kJ mol}^{-1}$	$c_p / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$	52.3	43.6
$\text{H}_2 (\text{g})$	0.0	28.8
$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$	-84.7	52.7

a) Calcolare la variazione di entalpia standard per la reazione a 298 e 398 K.

**-137 kJ/mol; -139 kJ/mol;**

b) Calcolare la variazione di energia interna per la reazione alle due temperature.

**-134.5 kJ/mol; -135.7 kJ/mol;**

c) Calcolare il calore specifico a volume costante dell'etilene e dell'etano secondo il principio di equipartizione classica delle energie.

**124 J/ K mol; 174 J/ K mol**

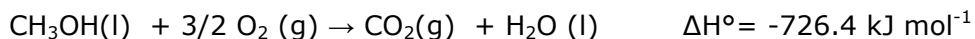
d) Commentare la differenza fra i calori specifici calcolati nell'esercizio 3 e quelli riportati in tabella.

6) Calcolate l'entalpia standard di combustione del benzene a 298 e 500K utilizzando i seguenti dati:

	$\Delta H^\circ_{f,298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	82.93	81.67
$\text{CO}_2$	-393.5	37.11
$\text{H}_2\text{O}$	-241.82	33.58
$\text{O}_2$	0	29.36

**-3169 kJ/ mol, -3165 kJ/mol**

7) Dai seguenti calori di combustione calcolare l'entalpia di formazione del metanolo.



**-238.7 kJmol<sup>-1</sup>**

8) Le risorse energetiche relative al glucosio sono di importanza fondamentale per quanto riguarda i processi metabolici. Bruciando 0.312 g di glucosio in una bomba calorimetrica avente capacità termica di  $641 \text{ JK}^{-1}$ , si osserva un incremento di temperatura di  $7.793 \text{ K}$ . Calcolate: a) l'energia interna standard molare di combustione del glucosio b) l'entalpia standard molare di combustione del glucosio supponendo che la reazione sia avvenuta a temperatura ambiente.

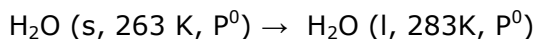
**-2.88 MJ mol<sup>-1</sup>, -2.86 MJ mol<sup>-1</sup>**

## Il secondo Principio della Termodinamica

1) Una mole di gas ideale si espande isotermicamente da 5L a 10L a 300K. Confrontare le variazioni di entropia per il sistema, l'ambiente e l'universo se il processo è condotto a) reversibilmente b) irreversibilmente contro una pressione costante di 2 atm.

a)  $\Delta S_{\text{sist}} = 5.76 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$   $\Delta S_{\text{univ}} = 0 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  b)  $\Delta S_{\text{univ}} = 2.38 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

2) Calcolare la variazione di entropia per una mole di acqua sottoposta al seguente processo:

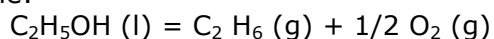


I dati sono i seguenti:

$\Delta H_{\text{fus}}(273 \text{ K, } P^0) = 5950 \text{ Jmol}^{-1}$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O, l}) = 75.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O, s}) = 36.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

**$25.88 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$**

3) Utilizzando i seguenti dati a 298 K, calcolare i valori dell'entalpia e dell'entropia standard a 25° C e 200° C per la reazione:



	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ_f / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$	65.69	160.67	-277.65
$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$	52.93	229.49	-84.68
$\text{O}_2 \text{ (g)}$	30.54	205.01	0.0

**$192.97 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $171 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $193.4 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $172.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$**

4) Calcolare la variazione di entropia per il riscaldamento, a pressione costante, di 3.5 moli di gas ideale da 50°C a 77°C.

**$5.84 \text{ JK}^{-1}$**

5) L'entropia standard del metanolo liquido a 298 K è  $126.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e la sua capacità termica  $81.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Il metanolo bolle a 337.22 K e l'entalpia di vaporizzazione a quella temperatura è  $35.270 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sapendo che la capacità termica del vapore è  $43.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , calcolate l'entropia del metanolo in fase vapore a 800 K.

**$278.77 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$**

### Le funzioni energia libera

1) Dai dati termodinamici sotto riportati, calcolare la massima energia che può essere estratta bruciando 1 kg di glucosio in condizioni standard a 25 °C, come a) calore, b) lavoro non di espansione.

	$\Delta H^0_{f,298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0_{298} / \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	-1268	212
$\text{CO}_2$	-393.5	213.74
$\text{H}_2\text{O}$	-241.82	188.83
$\text{O}_2$	0	205.

**-14.1MJ, -15.7 MJ**

2) Possiamo assumere, in prima approssimazione, che le proteine esistano nello stato nativo (o fisiologicamente attivo) e denaturato. L'entalpia e l'entropia molare standard della denaturazione di una data proteina sono, rispettivamente  $512 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $1.60 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dire se la reazione di denaturazione è spontanea a 25 °C e perché. Calcolare la temperatura alla quale la direzione della reazione si inverte.

3) Considerate la reazione:

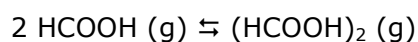


Dai dati termodinamici riportati in tabella calcolate la costante di equilibrio a 298 e 373 K, considerando  $\Delta H$  indipendente da T.

	$\Delta H^0_{f,298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0_{298} / \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{CHO}$	-166.36	264.27
$\text{CH}_3\text{COOH}$	-484.1	159.83
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-276.98	160.67
$\text{H}_2\text{O}$	-285.83	69.91

**$2.9 \cdot 10^{10}$ ,  $2.85 \cdot 10^5$**

4) In tabella sono riportati i dati termodinamici a 25°C per la reazione:



	$\Delta H^0_f (\text{kJ mol}^{-1})$	$S^0 (\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$
$\text{HCOOH (g)}$	-362.63	251.0
$(\text{HCOOH})_2 \text{(g)}$	-785.34	347.7

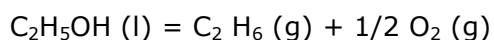
- a) Calcolare  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  e  $\Delta G^0$  per la reazione di dimerizzazione in fase gassosa a 298 K. Dire se in queste condizioni la reazione è spontanea oppure no.  
 b) Calcolare la costante di equilibrio alla stessa temperatura.  
 c) Se la pressione parziale iniziale di HCOOH è di 50 kPa calcolare quale sarà all'equilibrio?

**a) -60.08 kJ mol<sup>-1</sup>, -154.3 J K mol<sup>-1</sup>, -14.10 kJ mol<sup>-1</sup>**

5) Si prenda in considerazione la reazione  $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2NH_3(g)$ . Se le pressioni parziali iniziali di idrogeno, azoto ed ammoniaca sono rispettivamente 0.2, 0.42 e 0.61 bar e l'energia libera standard di formazione dell'ammoniaca a 298 K e 1 bar è -16.45 kJ/mol, calcolare il quoziente di reazione e l'energia libera nelle condizioni iniziali e alla stessa T. Dire se in queste condizioni la reazione è spontanea oppure no.

**110.7, -21 kJ mol<sup>-1</sup>**

6) Per la reazione:



la costante  $K_p$  a 25 °C è  $1.38 \cdot 10^{-25}$  e diventa  $4.54 \cdot 10^{-13}$  a 200 °C. Calcolare  $\Delta G^0$  alle due temperature nonché  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  (considerandoli indipendenti dalla temperatura).

**141.89 kJ mol<sup>-1</sup>, 111.80 kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H^0$  193.17 kJ mol<sup>-1</sup>, 171.97 J K mol<sup>-1</sup>**

### Equilibri di fase e proprietà delle soluzioni

1) La temperatura di ebollizione dell'acqua sulla vetta di una montagna risulta essere di 95°C. Calcolare la pressione atmosferica a quella altitudine, sapendo che la temperatura di ebollizione dell'acqua a 1 atm è 100°C, e che il calore assorbito per vaporizzare una mole di acqua a pressione costante è 40.66 kJmol<sup>-1</sup>.

**0.836 atm**

2) La tensione di vapore dell'esano è 400 torr a 49 °C e 100 torr a 15°C. Calcolare l'entalpia di vaporizzazione dell'esano.

**31.4 kJ mol<sup>-1</sup>**

3) Due liquidi A e B formano una soluzione ideale. A 50 °C la pressione totale del vapore di una soluzione contenente una mole di A e due moli di B è 33.3 kPa. Per aggiunta di una seconda mole di A alla soluzione la pressione totale diventa 40 kPa. Calcolare  $P_A^*$ ,  $P_B^*$ , e la variazione di potenziale chimico per ciascuna delle due specie passando dalla prima alla seconda composizione.

**601 kPa, 20 kPa, 1088 Jmol<sup>-1</sup>, -772 J mol<sup>-1</sup>**

4) A temperatura ambiente e a livello del mare le frazioni molari dell'azoto e dell'ossigeno presenti nell'aria a pressione atmosferica sono approssimativamente 0.782 e 0.209. Sapendo che le costanti di Henry per i due gas sono rispettivamente  $3.3 \cdot 10^7$  e  $6.51 \cdot 10^7$  torr, calcolare quali concentrazioni molali si ritroverebbero in un recipiente d'acqua esposto all'aria a 25 °C.

**$1.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.4 \cdot 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup>**

5) A 45 °C la pressione di vapore dell'acqua per una soluzione di glucosio in cui la frazione molare del glucosio è 0,080 è 65.76 torr. Calcolare l'attività ed il coefficiente di attività dell'acqua nella soluzione sapendo che la tensione di vapore dell'acqua pura a 45 °C è 71.88 torr.

**0.915, 0.995**

6) La pressione osmotica di una soluzione di mannitolo (pm 182.2) in acqua è 7.2 atm a 298K. Calcolare quanti grammi di mannitolo sono stati sciolti in un litro di soluzione e di quanto è variato il potenziale chimico dell'acqua nella soluzione rispetto all'acqua pura.

**54 g, -13 J mol<sup>-1</sup>**

7) Calcolare la pressione osmotica di due soluzioni di saccarosio (p.m. 342g/mol) in acqua a 298 K: una contenente 33 g/L e l'altra 280 g/L. Le pressioni osmotiche osservate sono rispettivamente 2.59 atm e 26.64 atm. Calcolare il coefficiente di attività per le due soluzioni e commentare.

**2.36 atm, 20 atm, 1.10, 1.33**

8) La membrana dei globuli rossi è completamente permeabile all'acqua ma non al saccarosio. Si trova che aggiungendo le cellule ad una soluzione che ha una particolare concentrazione di saccarosio i globuli rossi non cambiano il loro volume e con un altro esperimento si determina il punto di congelamento di quella particolare soluzione che è -0.56 °C. Se queste cellule vengono sospese in acqua distillata quale sarebbe la loro pressione osmotica interna a 298 K, supponendo che non ci siano variazioni di volume.

**746 kPa**

9) Calcolare la costante ebullioscopica e la costante crioscopica dell'acqua sapendo che l'entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua è 40.79 kJ mol<sup>-1</sup> a 100 °C e quella di fusione a 0°C è 5.99 kJ mol<sup>-1</sup>. Calcolare la temperatura di ebollizione e di fusione dell'acqua se si sciolgono 10 g di saccarosio o 10 g di NaCl in 100 g di acqua.

**-0.52 °C, 100.15 °C, -6.4 °C, 101.7 °C**

10) L'abbassamento del punto di congelamento di una soluzione di acido acetico 0.01 m è 0.0193 K. Calcolare il grado di dissociazione dell'acido acetico a questa concentrazione.

**0.038**

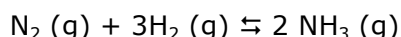
11) Il prodotto di solubilità termodinamico di AgCl a 25 °C è 1.6 10<sup>-10</sup>. Supponendo che valga la legge limite di Debye-Hückel calcolare la solubilità di AgCl nelle seguenti soluzioni:

a) 0.1 mol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>, b) 0.01 mol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>, c) 0.01 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**1.83 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1.42 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1.5 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>**

### **Equilibrio Chimico ed Elettrochimico**

1) Dai dati termodinamici calcolare il valore della costante di equilibrio a 298K e 720 K per la reazione:



**6.6 10<sup>5</sup>, 2.18 10<sup>-4</sup>**

2) A 720K le pressioni parziali di equilibrio e i coefficienti di fugacità per la reazione precedente sono: P<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 321.6 atm, P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 69.6 atm, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 208.8 e g<sub>NH<sub>3</sub></sub>=0.782, g<sub>N<sub>2</sub></sub>=1.266, g<sub>H<sub>2</sub></sub>= 1.243. Calcolare la costante di equilibrio termodinamica per la reazione.

**4.07 10<sup>-5</sup>**

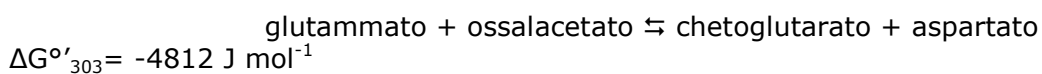
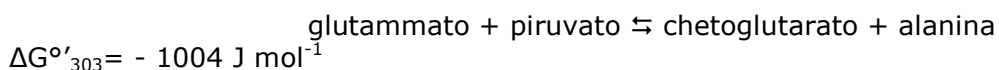
3) Si consideri la decomposizione termica di CaCO<sub>3</sub>



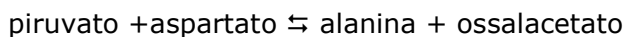
La pressione di CO<sub>2</sub> misurata è 22.6 torr a 700 °C e 1829 torr a 950 °C. Calcolare la variazione di energia libera standard della reazione alle due temperature. L'entalpia standard di reazione viene considerata indipendente dalla temperatura.

**28.3 kJ mol<sup>-1</sup>, -9.1 kJ mol<sup>-1</sup>, 1.74 10<sup>5</sup> J mol<sup>-1</sup>**

4) Le seguenti reazioni sono accoppiate per dare alanina e ossalacetato:



a) Scrivere l'espressione per la costante di equilibrio della reazione

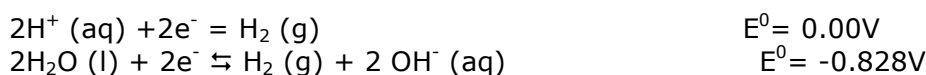


e calcolarne il valore numerico a 30 °C.

b) Nel citoplasma i componenti hanno le seguenti concentrazioni: piruvato =  $10^{-2}$  M, aspartato  $10^{-2}$  M, alanina  $10^{-4}$  M, ossalacetato  $10^{-5}$  M. Calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs per la reazione in queste condizioni. In quale direzione procederà la reazione?

**0.22, -25.2 kJ mol<sup>-1</sup>**

5) Dati i seguenti potenziali di riduzione standard calcolare il valore del prodotto ionico dell'acqua  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  a 298K.

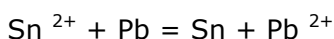


**10<sup>-14</sup>**

6) Utilizzando il risultato del problema precedente e il  $\Delta H^\circ$  per la reazione di dissociazione dell'acqua ( $55.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), calcolare il pH dell'acqua pura a 37 °C

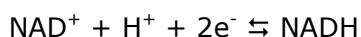
**6.8**

7) Calcolare la costante di equilibrio e la variazione di energia libera standard per la reazione:



a 25 °C, sapendo che:  $E^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$  ed  $E^0 (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$ .  
0.46, +1929 J mol<sup>-1</sup>

8) Per la reazione:

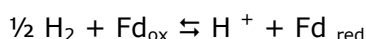


$E^{\circ'}$  è -0.320 V a 25 °C. Calcolare il valore di  $E'$  a pH=1 assumendo che la concentrazione molare di  $\text{NAD}^+$  e  $\text{NADH}$  sia unitaria.

**-0.143 V**

9) Una particolare ferredossina è ossidata in una reazione ad un elettrone così schematizzata:  $\text{Fd}_{\text{red}} \rightarrow \text{Fd}_{\text{ox}} + \text{e}^-$ . Per determinare la f.e.m. standard si è posta una quantità nota in una soluzione tampone a pH=7 in cui si fa gorgogliare  $\text{H}_2$  ad 1atm di pressione. All'equilibrio si è trovato che la forma ossidata di Fd è 2/3 del totale.

a) Calcolare la costante di equilibrio per la reazione:



b) Calcolare  $E^0$  per la semireazione  $\text{Fd}_{\text{ox}}/\text{Fd}_{\text{red}}$  a 25 °C.

**-0.432 V**

10) Una cellula accumula ioni  $K^+$  dentro la cellula e elimina ioni  $Na^+$  all'esterno. Un tipico valore del rapporto fra le concentrazioni degli ioni  $K^+$  dentro e fuori la cellula è 20:1. Calcolare la differenza di potenziale elettrochimico attraverso la membrana cellulare alla temperatura fisiologica di 37 °C.

**80 mV**

11) A 20 °C il potenziale di riduzione standard dell'elemento:  $Hg | Hg_2Cl_2(s), HCl(aq) | H_2, Pt$  è 0.2692 V mentre a 30 °C essa discende a 0.2660 V. Calcolare  $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$  e  $\Delta H^0$  a 25 °C.

**-25.82 kJ mol<sup>-1</sup>, -31 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, -35.06 kJ mol<sup>-1</sup>**

### Prove d'esame

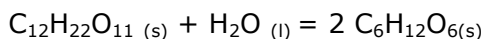
**1)** Il sangue umano ha una pressione osmotica di circa 7.7 atm a 40 °C. Assumendo che il sangue sia una soluzione ideale,

a) Qual è la concentrazione totale di soluto nel sangue?

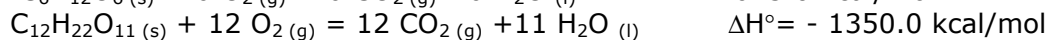
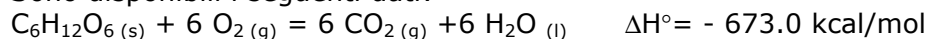
b) Quale sarebbe la pressione osmotica a 4 °C?

**0.299 mol/l; 6.81 atm**

**2)** Il disaccaride maltosio può essere idrolizzato a due molecole del monosaccaride glucosio secondo la reazione:



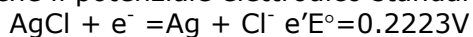
Sono disponibili i seguenti dati:



Calcolare il calore di reazione a pressione costante.

**-4 kcal/mol**

**3)** A 25 °C l'elemento  $Pt, H_2(1atm) | HCl(aq) | AgCl, Ag$  denuncia una f.e.m. di 0.332V: calcolare il pH della soluzione sapendo che il potenziale elettrodo standard dell'elemento



**0.929**

**4)** La transizione vibrazionale  $v = 0 \rightarrow 1$  di HCl ha numero d'onda 2989 cm<sup>-1</sup>. Calcolare la costante di forza del legame H-Cl e il rapporto di popolazione fra i primi due livelli vibrazionali a 25 °C.

**R. 511 N/m; 5.36 10<sup>-7</sup>**

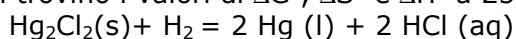
**5)** Calcolare l'entalpia standard di formazione del glucosio a 25°C sapendo che l'entalpia standard di combustione del glucosio è di -2891 kJ mol<sup>-1</sup> e che l'entalpia standard di formazione di anidride carbonica e acqua gassose sono rispettivamente -395 kJ mol<sup>-1</sup> e -237. kJ mol<sup>-1</sup>. Se in questa reazione il glucosio è in forma solida, mentre gli altri composti sono allo stato gassoso, calcolare la variazione di energia interna per la reazione alla stessa temperatura.

**R. -901 kJ/mol; -2905 kJ/mol**

**6)** La temperatura di ebollizione dell'acqua sulla vetta di una montagna risulta essere di 95°C. Calcolare la pressione atmosferica a quella altitudine, sapendo che la temperatura di ebollizione dell' acqua a 1 atm è 100°C, e che il calore assorbito per vaporizzare una mole di acqua a pressione costante è 40.66 kJmol<sup>-1</sup>.

**R. 84791 Pa**

**7)** A 20°C la f.e.m. dell'elemento  $Hg | Hg_2Cl_2(s), HCl (aq) | H_2, Pt$  è 0.2692 V, mentre a 30 °C essa discende a 0.2660 V. Si trovino i valori di  $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$  e  $\Delta H^0$  a 25°C della reazione:



supponendo lineare la dipendenza di G da T.

**R. -51.639 kJ/mol; -61.7 J/K; -70 kJ/mol**

**8)** L'aumento del livello di anidride carbonica presente nell'atmosfera comporta concentrazioni più elevate della stessa nelle acque naturali. Utilizzando il valore della costante di Henry  $K_B = 1.67 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ , calcolare la molalità della  $\text{CO}_2$  in acqua a  $25^\circ\text{C}$ , quando la pressione parziale è  $4,0 \text{ KPa}$  e  $100 \text{ KPa}$ . Calcolare inoltre la differenza di potenziale chimico fra le due soluzioni.

**R.  $0.00132 \text{ mol/kg}$ ;  $0.033 \text{ mol/kg}$ ;  $-7.98 \text{ kJ/mol}$  .**

**9)** Si consideri la reazione che converte l'acido piruvico ( $\text{CH}_3\text{COCOOH}$ ) in acetaldeide e anidride carbonica gassosa assumendo un comportamento ideale per l'anidride carbonica. Dai dati termodinamici a  $298 \text{ K}$  riportati in tabella:

- Calcolare  $\Delta G^\circ$  e  $K_p$  per la reazione a  $298 \text{ K}$ . La reazione è spontanea in queste condizioni?
- Discutere l'effetto di un aumento di temperatura giustificato dal calcolo di  $\Delta G^\circ$  a  $100^\circ\text{C}$ .
- Scrivere l'espressione di  $K_p$  e discutere l'effetto di un aumento di pressione sulle concentrazioni dei reagenti.

	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
acido piruvico	-584.5	179.5
$\text{CH}_3\text{CHO}$	-166.36	264.22
$\text{CO}_2$	-393.51	213.74

**R.-  $64.35 \text{ kJ/mol}$ ;  $1.88 \cdot 10^{11}$  ;  $\Delta G^\circ (373\text{K}) = -86.74 \text{ kJ/mol}$ ; se  $P$  aumenta  $x_{\text{CO}_2}$  diminuisce**

**10)** Il numero d'onda della vibrazione di stretching del legame  $\text{C}=\text{O}$  nell'anidride carbonica è  $1340 \text{ cm}^{-1}$ . Calcolare il numero d'onda della frequenza di vibrazione per lo stretching di  $\text{C}=\text{O}^{17}$ . Le costanti di forza si possono considerare uguali. Perché?

**R.  $1324 \text{ cm}^{-1}$**

**11)** In una reazione enzimatica del primo ordine il tempo di dimezzamento di un substrato è  $138 \text{ s}$ . Qual è il tempo necessario perché la concentrazione iniziale del substrato pari a  $1,28 \text{ mmol L}^{-1}$  si riduca a  $0.04 \text{ mmol L}^{-1}$ ?

**R.  $693 \text{ s}$**

**12)** La costante termodinamica di equilibrio della conversione enzimatica di L-aspartato a fumarato e ione ammonio, risulta essere  $1.60 \cdot 10^{-2}$  a  $39^\circ\text{C}$  e  $0.74 \cdot 10^{-2}$  a  $29^\circ\text{C}$ .

- Calcolare  $\Delta H^\circ$  della reazione assumendolo indipendente dalla temperatura.
- Calcolare  $\Delta G^\circ$  a  $39^\circ\text{C}$ .
- Calcolare  $\Delta S^\circ$  alla stessa temperatura.

**a)  $60.4 \text{ kJmol}^{-1}$  b)  $10.73 \text{ kJmol}^{-1}$  c)  $159 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$**

**13)** Calcolare la pressione osmotica di due soluzioni di saccarosio (p.m.  $342 \text{ g/mol}$ ) in acqua a  $298 \text{ K}$ : una contenente  $33 \text{ g/L}$  e l'altra  $280 \text{ g/L}$ . Le pressioni osmotiche osservate sono rispettivamente  $2.59 \text{ atm}$  e  $26.64 \text{ atm}$ . Calcolare il coefficiente di attività per le due soluzioni e commentare.

**$2.36 \text{ atm}$ ,  $2.59 \text{ atm}$ ,  $1.10$ ,  $1.33$**

**14)** Calcolare l'energia media e il calore specifico a volume costante di una mole di  $\text{NH}_3$  a  $298 \text{ K}$  e  $500 \text{ K}$  secondo il teorema classico di equipartizione delle energie. Il valore sperimentale del calore specifico è circa  $27 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  a  $300 \text{ K}$  e  $34 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  a  $500 \text{ K}$ ; perché il calore specifico cambia con  $T$  e a che cosa è dovuta questa differenza fra dati teorici e sperimentali?

**$22.3 \text{ kJ}$ ,  $37.41 \text{ kJ}$ ,  $74.84 \text{ JK}^{-1}$**

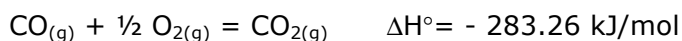
**15)** Il cloruro di benzene diazonio si decompone in acqua secondo una reazione del primo ordine con una costante ( $k$ )  $0.071 \text{ min}^{-1}$  a  $50^\circ\text{C}$ . Se la concentrazione iniziale è  $0.01 \text{ M}$  calcolare per quanto tempo è necessario riscaldare la soluzione per ridurre la concentrazione a  $0.001 \text{ M}$ ?

**$32 \text{ min}$**

**16)** Calcolare:

a) l'entalpia di formazione di  $\text{CO}_{(g)}$  a  $25^\circ\text{C}$  dalle seguenti entalpie di combustione alla stessa temperatura:





b) la variazione di energia interna per la reazione di formazione alla stessa temperatura.

c) l'entalpia di formazione di  $\text{CO}_{(g)}$  a  $100^\circ\text{C}$  utilizzando i seguenti dati:

$$C_p(C_{(s,gr.)}) = 8.64 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}; C_p(\text{CO}_{(g)}) = 29.1 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}; C_p(\text{O}_{2(g)}) = 29.4 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

**a) 110.45 kJ mol<sup>-1</sup> b) -111.69 kJ mol<sup>-1</sup> c) -110.02 kJ mol<sup>-1</sup>**

**17)** Calcolare la variazione di entropia per il seguente processo costituito da passaggi reversibili a  $P^\circ$ : una mole di ghiaccio fonde a  $0^\circ\text{C}$ , l'acqua viene riscaldata fino a  $100^\circ\text{C}$ , vaporizza ed il vapore viene espanso a temperatura costante fino ad un volume di 150 L. Utilizzate i seguenti dati:  $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) = 6.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_v(\text{H}_2\text{O}, 373\text{K}) = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.3 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , il gas può essere considerato ideale.

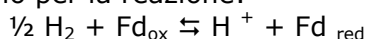
**167.86 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>**

**18)** Lo spettro di rotazione puro di HI è costituito da una serie di righe separate di  $13.10 \text{ cm}^{-1}$ . Qual è la lunghezza di legame della molecola? Qual è la popolazione relativa dello stato  $J=1$  rispetto a  $J=0$ ?

**1.58  $10^{-10}$  m, 2.82**

**19)** Una particolare ferredossina è ossidata in una reazione ad un elettrone così schematizzata:  $\text{Fd}_{\text{red}} \rightleftharpoons \text{Fd}_{\text{ox}} + e^-$ . Per determinare la f.e.m. standard si è posta una quantità nota in una soluzione tampone a  $\text{pH}=7$  in cui si fa gorgogliare  $\text{H}_2$  ad 1atm di pressione. All'equilibrio si è trovato che la forma ossidata di Fd è 2/3 del totale.

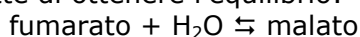
a) Calcolare la costante di equilibrio per la reazione:



b) Calcolare  $E^0$  per la semireazione  $\text{Fd}_{\text{red}}/\text{Fd}_{\text{ox}}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

**a) 5.0  $10^{-8}$  b) -0.432 V**

**20)** Un'importante reazione metabolica è la conversione del fumarato in malato. In soluzione acquosa l'enzima fumarasi permette di ottenere l'equilibrio:



a  $25^\circ\text{C}$  la costante di equilibrio  $K = (a_M / a_F) = 4.0$ .

a. Qual è la variazione di energia libera standard per la reazione?

b. Qual è la variazione di energia libera all'equilibrio?

c. Se  $K = 8.0$  a  $35^\circ\text{C}$ , calcolare la variazione di entalpia standard per la reazione, assumendo l'entalpia indipendente dalla temperatura.

d. Calcolare la variazione di entropia standard per la reazione assumendo  $\Delta S^0$  indipendente dalla temperatura.

**a) -3.43 kJ mol<sup>-1</sup> b) 0 c) 52.9 kJ mol<sup>-1</sup> d) 187 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>**

**21)** La concentrazione di  $\text{O}_2$  nell'acqua necessaria per alimentare la vita acquatica è circa  $4 \text{ mg L}^{-1}$ . Utilizzando la costante di Henry dell'ossigeno in acqua a  $20^\circ\text{C}$ , che è  $3.3 \cdot 10^7 \text{ torr}$ , calcolare qual è la pressione parziale minima dell'ossigeno nell'atmosfera che può garantire una simile concentrazione. Se  $\text{O}_2$  è presente nell'atmosfera in misura del 21% (in moli) la concentrazione nell'acqua è garantita?

**74.25 torr, si**

**22)** Quale proporzione esiste fra le popolazioni molecolari dello stato fondamentale e del primo stato vibrazionale eccitato in un campione di cloro ( $\nu = 564.9 \text{ cm}^{-1}$ ) a 273K, 298 K e 500 K.

**5.12  $10^{-2}$ , 6.57  $10^{-2}$ , 1.97  $10^{-1}$**

**23)** La reazione  $2A \rightarrow P$  ha una legge cinetica del secondo ordine con  $k = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Calcolate il tempo necessario perché la concentrazione di A si riduca da  $0.260 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0.026 \text{ mol L}^{-1}$ .

**7.75 h**