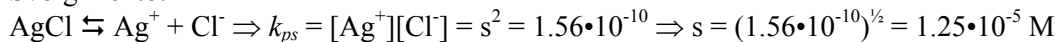


POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AEE-MEC
Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA - sez. MOM – RADZ, docente Cristian Gambarotti
a.a. 2013/2014 - II PROVA IN ITINERE – 14-02-2014 ore 13:00 - A

- 1 – Quanta acqua (litri) è necessaria per dissolvere 0.018g di AgCl? $K_{ps} = 1.56 \cdot 10^{-10}$ (4 punti)**

Svolgimento:



$$M \text{ AgCl} = 143.3 \text{ g/mol} \Rightarrow 143.3 \times 1.25 \cdot 10^{-5} = 0.0018 \text{ g/L di solubilità} \Rightarrow$$

$$\text{Acqua necessaria} = 0.018 / 0.0018 = 10 \text{ L necessari per solubilizzare 0.018g di AgCl}$$

- 2 - Cosa succede ad una collanina di platino quando viene immersa rispettivamente nelle soluzioni contenenti i seguenti ioni? Motivare la risposta. (4 punti)**

a) Au^{3+} (1M), b) Cu^{2+} (1M), c) Mn^{3+} (1M)

Svolgimento:

$$E^\circ (\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = +1.20\text{V}, E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1.40\text{V}, E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}, E^\circ (\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = +1.51\text{V}$$

a) $3\text{Pt} + 2\text{Au}^{3+} \rightarrow 3\text{Pt}^{2+} + 2\text{Au}$: la collanina di platino si ossida e precipita oro metallico

b) NIENTE: Cu^{2+} non è in grado di ossidare Pt ad Pt^{2+}

c) $\text{Pt} + 2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{Mn}^{2+}$: la collanina di platino si ossida e il Mn^{3+} si riduce a Mn^{2+}

- 3 - Cosa s'intende quando diciamo: "l'umidità relativa dell'aria è del 60%"? (motivare) (3 punti)**

Svolgimento:

S'intende che alla temperatura alla quale ci si trova la pressione parziale del vapore acqueo presente nell'aria è pari al 60% delle sua tensione di vapore alla stessa temperatura.

- 4 - Si hanno a disposizione due elettrodi così costituiti:**

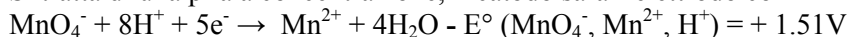
a) $\text{C}_{(\text{graf})}/\text{MnO}_4^-$ (1M), Mn^{2+} (0.5M), H^+ (0.1M)

b) $\text{C}_{(\text{graf})}/\text{MnO}_4^-$ (2M), Mn^{2+} (0.05M), H^+ (0.5M)

Stabilire di che tipo di pila si tratta e calcolarne la f.e.m. indicando quale elettrodo è il catodo, quale è l'anodo. (4 punti)

Svolgimento:

Si tratta di una pila a concentrazione, il catodo sarà l'elettrodo con $E >$ e l'anodo quello con $E <$



$$E(\text{a}) = +1.51 - (0.0592/5) \log([\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8) = +1.51 - (0.0592/5) \log(0.5/1 \times 0.1^8) = +1.42\text{V}$$

$$E(\text{b}) = +1.51 - (0.0592/5) \log([\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8) = +1.51 - (0.0592/5) \log(0.05/2 \times 0.5^8) = +1.50\text{V}$$

$$E(\text{b}) > E(\text{a}) \Rightarrow E(\text{b}) = \text{catodo e } E(\text{a}) = \text{anodo}$$

$$E_{\text{rid}} = E(\text{b}) = 1.50\text{V}, E_{\text{ox}} = -E(\text{a}) = -1.42\text{V} \Rightarrow \Delta E = E_{\text{rid}} + E_{\text{ox}} = 0.08\text{V}$$

- 5 - La reazione $\text{CaO}_{(\text{s})} + \text{SO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CaSO}_{3(\text{s})}$ all'equilibrio a 315 K presenta $K_p = 0.800$. In un recipiente chiuso (in cui è stato fatto precedentemente il vuoto) del volume di 10.00 litri vengono introdotti 8g di $\text{CaO}_{(\text{s})}$ e 0.583 moli di $\text{SO}_{2(\text{g})}$. Calcolare quanti grammi di CaSO_3 saranno presenti all'equilibrio a 315 K, quanti grammi di CaO avanzano e calcolare quanto vale il $\Delta G_{315\text{K}}$ iniziale della reazione a 315 K? (5 punti)**

Svolgimento:

$$\text{È un equilibrio eterogeneo} \Rightarrow K_p = 1/p(\text{SO}_2) \Rightarrow \text{all'equilibrio } p(\text{SO}_2) = 1/K_p = 1.25 \text{ atm}$$

$$PV = nRT \Rightarrow n^\circ \text{ moli } \text{SO}_2 \text{ all'equilibrio} = (1.25 \times 10)/(0.0821 \times 315) = 0.483 \text{ moli}$$

$$n^\circ \text{ moli } \text{SO}_{2(\text{g})} \text{ reagite} = n^\circ \text{ moli } \text{CaSO}_3 \text{ formate} = n^\circ \text{ moli } \text{CaO reagite} = 0.583 - 0.483 = 0.100 \text{ moli}$$

$$M \text{ CaSO}_3 = 120 \text{ g/mole} \Rightarrow \text{g CaSO}_3 \text{ all'equilibrio} = 0.100 \times 120 = 12.0\text{g}$$

$$M \text{ CaO} = 56 \text{ g/mole}$$

$$n^\circ \text{ moli CaO iniziali} = 8/56 = 0.143 \Rightarrow n^\circ \text{ moli CaO avanzate} = 0.143 - 0.100 = 0.043 \text{ moli}$$

$$\text{g CaO avanzati} = 0.043 \times 56 = 2.41\text{g}$$

$$\text{All'inizio: } \Delta G_T = RT \ln(Q/K_p) \Rightarrow Q_{\text{iniziale}} = 1/p(\text{SO}_2)_{\text{iniziale}}$$

$$p(\text{SO}_2)_{\text{iniziale}} = nRT/V = (0.583 \times 0.0821 \times 315)/10 = 1.51 \text{ atm} \Rightarrow Q_{\text{iniziale}} = 1/1.51 = 0.66$$

$$\Delta G_{315\text{K}} = 8.31 \times 315 \times \ln(0.66/0.800) = -503 \text{ J/mole}$$

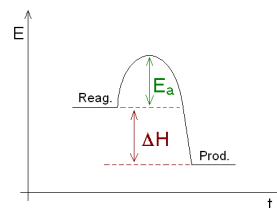
- 6 - La benzina (prendere come riferimento C_8H_{18} , octane in stato standard) brucia spontaneamente con l' O_2 presente nell'aria (combustione) liberando molto calore. Tuttavia, perché è necessaria una scintilla per far avvenire la reazione all'interno del motore? (motivare) (3 punti)

Svolgimento:

La benzina con l' O_2 dà la reazione esotermica di combustione spontanea:

$C_8H_{18} + 25/2O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O_{(g)}$, tuttavia, per motivi cinetici, si deve superare la barriera dovuta all'energia di attivazione, ovvero l'energia necessaria alla rottura dei legami covalenti presenti nelle molecole dei reagenti.

La scintilla fornisce localmente l' E_c sufficiente per superare la barriera di attivazione facendo partire la reazione.



- 7 - A $500^\circ C$ la reazione $SO_{3(g)} \rightleftharpoons SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ ha $K_p = 0.099$. Se la composizione della miscela iniziale a $500^\circ C$ è $p_{(SO_2)} = 0.05$ atm, $p_{(O_2)} = 0.1$ atm e $p_{(SO_3)} = 0.2$ atm, la reazione sarà spontanea verso prodotti o reagenti? Quanto vale il $\Delta G^\circ_{500^\circ C}$ della reazione? riportare in grafico quantitativo e dimensionato l'andamento di $\Delta G^\circ = f(T)$ e dire per quale valore di T la reazione è in equilibrio in stato standard, in quale intervallo di temperature il processo risulterà spontaneo in stato standard. Che effetto ha un aumento di pressione sulla reazione e sulla K_p ? (6 punti)

Svolgimento:

$$Q = (p_{(O_2)}^{1/2} \times p_{(SO_2)}) / p_{(SO_3)} = (0.1^{1/2} \times 0.05) / 0.2 = 0.079 < K_p \Rightarrow \text{spontanea verso i prodotti}$$

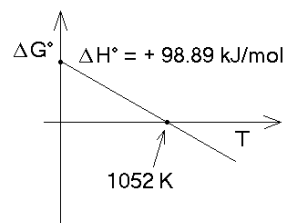
$$\Delta G^\circ_{500^\circ C} = -RT \ln K_p = -8.31 \times 773 \times \ln(0.099) = +14.86 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(SO_2) - \Delta H^\circ_f(SO_3) = +98.89 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(SO_2) + \frac{1}{2}S^\circ(O_2) - S^\circ(SO_3) = +94.03 \text{ J/mole}$$

$$T_{eq} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 1052 \text{ K} \Rightarrow \text{Spontanea per } T > 1052 \text{ K}$$

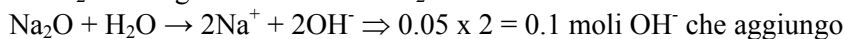
Per il principio di Le Chatellier siccome la reazione avviene con aumento del n° di moli gassose un aumento di pressione sfavorisce la reazione ma la K_p NON VARIA.



- 8 - A 100 mL di una soluzione acquosa 0.5 M di acido cloridrico vengono aggiunti 3.1 grammi di ossido di sodio, disciolti in 150mL d'acqua. Calcolare il pH finale della soluzione (4 punti)

Svolgimento:

$$M_{Na_2O} = 62 \text{ g/mol} \Rightarrow n^\circ \text{ moli } Na_2O = 3.1/62 = 0.05$$



$$n^\circ \text{ moli } HCl = (0.5 \times 100)/1000 = 0.05 \text{ moli}$$

Sappiamo che $Na_2O + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O$ e che NaCl non influisce sul pH della soluzione quindi quest'ultimo dipenderà solo dalla specie (OH^- o H^+) in eccesso. Dai conti risulta che OH^- è in eccesso rispetto ad H^+ , quindi:

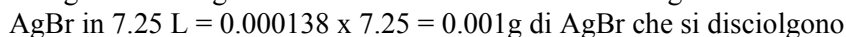
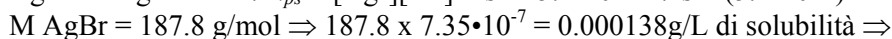
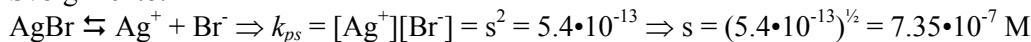
$$n^\circ \text{ moli } OH^- \text{ eccesso} = 0.1 - 0.05 = 0.05 \text{ moli in } 250\text{mL} \text{ totali di soluzione}$$

$$[OH^-] = (0.05 \times 1000)/250 = 0.2 \text{ M} \Rightarrow pOH = -\log(0.2) = 0.7 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 13.3$$

POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AEE-MEC
Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA - sez. MOM – RADZ, docente Cristian Gambarotti
a.a. 2013/2014 - II PROVA IN ITINERE – 14-02-2014 ore 13:00 – B

- 1 – Quanto AgBr può disciogliersi in 7.25 litri di acqua? $K_{ps} = 5.4 \cdot 10^{-13}$ (4 punti)**

Svolgimento:



- 2 - Cosa succede ad una lamina di piombo quando viene immersa rispettivamente nelle soluzioni contenenti i seguenti ioni? Motivare la risposta. (4 punti)**

a) Sn^{4+} (1M), b) HCl (1M), c) Fe^{2+} (1M)

Svolgimento:



a) $\text{Pb} + \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$: la lamina di piombo si ossida e si forma Sn^{2+}

b) $\text{HCl } 1 \text{ M} \equiv \text{H}^+ 1 \text{ M} \Rightarrow \text{Pb} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2$: la lamina di piombo si ossida e si sviluppa H_2

c) NIENTE: Fe^{2+} non è in grado di ossidare Pb ad Pb^{2+}

- 3 - Perché in cima all'Everest l'acqua bolle a 72°C ? (motivare) (3 punti)**

Svolgimento:

In cima all'Everest la pressione atmosferica è molto inferiore a quella presente al livello del mare, a 72°C la tensione di vapore dell'acqua eguaglia la esterna ed inizia a bollire.

- 4 - Si hanno a disposizione due elettrodi così costituiti:**

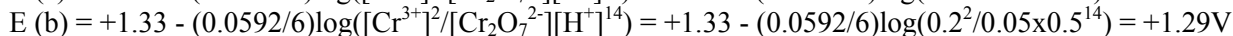
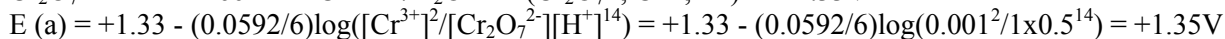
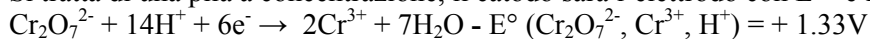
a) $\text{C}_{(\text{graf})}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (1M), Cr^{3+} (0.001M), H^+ (0.5M)

b) $\text{C}_{(\text{graf})}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0.05M), Cr^{3+} (0.2M), H^+ (0.5M)

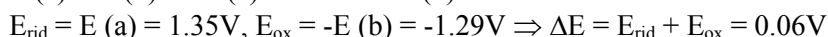
Stabilire di che tipo di pila si tratta e calcolarne la f.e.m. indicando quale elettrodo è il catodo, quale è l'anodo. (4 punti)

Svolgimento:

Si tratta di una pila a concentrazione, il catodo sarà l'elettrodo con $E >$ e l'anodo quello con $E <$



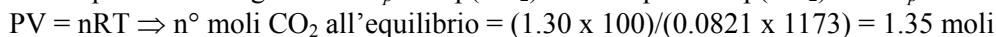
$E \text{ (a)} > E \text{ (b)} \Rightarrow E \text{ (a)} = \text{catodo e } E \text{ (b)} = \text{anodo}$



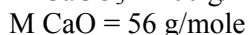
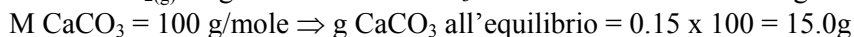
- 5 - La reazione $\text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{s})}$ all'equilibrio a 1173 K presenta $K_p = 0.77$. In un recipiente chiuso (in cui è stato fatto precedentemente il vuoto) del volume di 100 litri vengono introdotti 15 g di $\text{CaO}_{(\text{s})}$ e 1.50 moli di $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Calcolare quanti grammi di CaCO_3 saranno presenti all'equilibrio a 1173 K , quanti grammi di CaO avanzano e calcolare quanto vale il $\Delta G_{1173\text{K}}$ iniziale della reazione a 1173 K ? (5 punti)**

Svolgimento:

È un equilibrio eterogeneo $\Rightarrow K_p = 1/p(\text{CO}_2) \Rightarrow$ all'equilibrio $p(\text{CO}_2) = 1/K_p = 1.30 \text{ atm}$



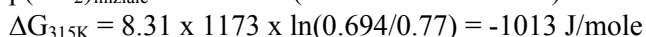
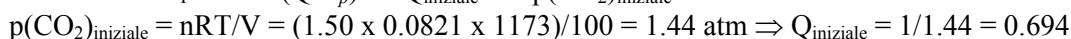
$n^\circ \text{ moli } \text{CO}_{2(\text{g})} \text{ reagite} = n^\circ \text{ moli } \text{CaCO}_3 \text{ formate} = n^\circ \text{ moli } \text{CaO reagite} = 1.50 - 1.35 = 0.15 \text{ moli}$



$n^\circ \text{ moli } \text{CaO} \text{ iniziali} = 15/56 = 0.268 \Rightarrow n^\circ \text{ moli } \text{CaO} \text{ avanzate} = 0.268 - 0.15 = 0.118 \text{ moli}$

$\text{g CaO} \text{ avanzati} = 0.118 \times 56 = 6.61 \text{ g}$

All'inizio: $\Delta G_T = RT \ln(Q/K_p) \Rightarrow Q_{\text{iniziale}} = 1/p(\text{CO}_2)_{\text{iniziale}}$

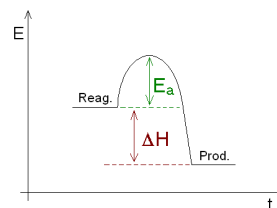


- 6 - L'alcol etilico brucia spontaneamente con l'O₂ presente nell'aria (combustione) liberando molto calore. Tuttavia, perché è necessario "accenderlo" per infiammarlo? (motivare) (3 punti)

Svolgimento:

L'etanolo con l'O₂ dà la reazione esotermica di combustione spontanea:

$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$, tuttavia, per motivi cinetici, si deve superare la barriera dovuta all'energia di attivazione, ovvero l'energia necessaria alla rottura dei legami covalenti presenti nelle molecole dei reagenti. "L'accensione" fornisce localmente l'E_c sufficiente per superare la barriera di attivazione facendo partire la reazione.



- 7 - A 425°C la reazione $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ (NB: I₂ gas) ha $K_p = 54.4$. Se la composizione della miscela iniziale a 425°C è $p_{(H_2)} = 2.5$ atm, $p_{(I_2)} = 1.5$ atm e $p_{(HI)} = 13$ atm, la reazione sarà spontanea verso prodotti o reagenti? Quanto vale il $\Delta G^\circ_{425^\circ C}$ della reazione? riportare in grafico quantitativo e dimensionato l'andamento di $\Delta G^\circ = f(T)$ e dire per quale valore di T la reazione è in equilibrio in stato standard, in quale intervallo di temperature il processo risulterà spontaneo in stato standard. Che effetto ha un aumento di temperatura sulla reazione e sulla K_p ? (6 punti)

Svolgimento:

$$Q = \frac{p_{(HI)}^2}{(p_{(I_2)} \times p_{(H_2)})} = \frac{13^2}{(2.5 \times 1.5)} = 45.1 < K_p \Rightarrow \text{spontanea verso i prodotti}$$

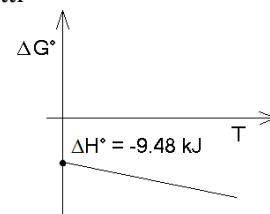
$$\Delta G^\circ_{425^\circ C} = -RT \ln K_p = -8.31 \times 698 \times \ln(54.4) = -23.18 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \times \Delta H^\circ_f (HI_{(g)}) - \Delta H^\circ_f (I_{2(g)}) = -9.48 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \times S^\circ (HI_{(g)}) - S^\circ (I_{2(g)}) - S^\circ (H_2) = +21.81 \text{ J/mole}$$

Processo esotermico disordinante, sempre spontaneo

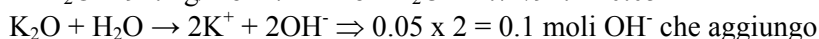
Per il principio di Le Chatellier siccome la reazione è esotermica un aumento di temperatura la sfavorisce e la K_p diminuisce.



- 8 - A 250 mL di una soluzione acquosa 0.2 M di acido cloridrico vengono aggiunti 4.71 grammi di ossido di potassio, disciolti in 150 mL d'acqua. Calcolare il pH finale della soluzione (4 punti)

Svolgimento:

$$M K_2O = 94.2 \text{ g/mol} \Rightarrow n^\circ \text{ moli } K_2O = 4.71/94.2 = 0.05$$



$$n^\circ \text{ moli } HCl = (0.2 \times 250)/1000 = 0.05 \text{ moli}$$

Sappiamo che $K_2O + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O$ e che KCl non influisce sul pH della soluzione quindi quest'ultimo dipenderà solo dalla specie (OH⁻ o H⁺) in eccesso. Dai conti risulta che OH⁻ è in eccesso rispetto ad H⁺, quindi:

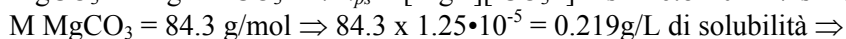
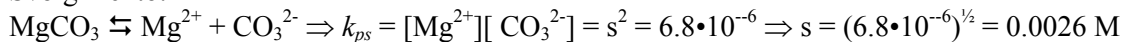
$$n^\circ \text{ moli } OH^- \text{ eccesso} = 0.1 - 0.05 = 0.05 \text{ moli in } 400 \text{ mL totali di soluzione}$$

$$[OH^-] = (0.05 \times 1000)/400 = 0.125 \text{ M} \Rightarrow pOH = -\log(0.125) = 0.9 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 13.1$$

POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AEE-MEC
Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA - sez. MOM – RADZ, docente Cristian Gambarotti
a.a. 2013/2014 - II PROVA IN ITINERE – 14-02-2014 ore 13:00 – C

- 1 – Quanta acqua (litri) è necessaria per dissolvere 1.1g di MgCO₃? $K_{ps} = 6.8 \cdot 10^{-6}$ (4 punti)**

Svolgimento:

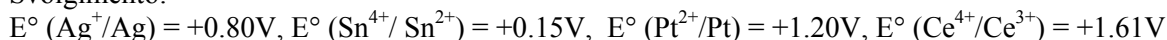


Acqua necessaria = $1.1/0.219 = 5 \text{ L}$ necessari per solubilizzare 1.1g di MgCO₃

- 2 - Cosa succede ad un cucchiaino di argento quando viene immerso rispettivamente nelle soluzioni contenenti i seguenti ioni? Motivare la risposta. (4 punti)**

a) Sn⁴⁺ (1M) b), Pt²⁺ (1M), c) Ce⁴⁺ (1M)

Svolgimento:



a) NIENTE: Sn⁴⁺ non è in grado di ossidare Ag ad Ag⁺

b) 2Ag + Pt²⁺ → 2Ag⁺ + Pt: il cucchiaino di argento si ossida e precipita Pt metallico

c) Ag + Ce⁴⁺ → Ag⁺ + Ce³⁺: il cucchiaino di argento si ossida e si forma Ce³⁺

- 3 - Cosa rappresenta l'umidità relativa percentuale dell'aria? (motivare) (3 punti)**

Svolgimento:

Rappresenta il valore in percentuale della pressione parziale del vapore acqueo presente nell'aria rispetto alla sua tensione di vapore alla temperatura a cui ci si trova.

- 4 - Si hanno a disposizione due elettrodi così costituiti:**

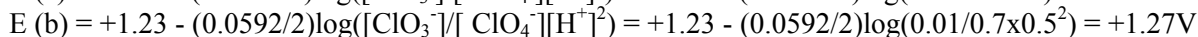
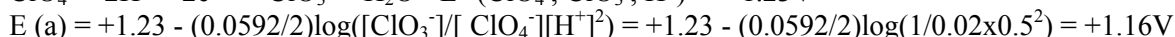
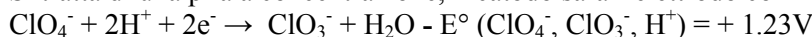
a) C_(graf)/ClO₄⁻ (0.02M), ClO₃⁻ (1M), H⁺ (0.5M)

b) C_(graf)/ClO₄⁻ (0.7M), ClO₃⁻ (0.01M), H⁺ (0.5M)

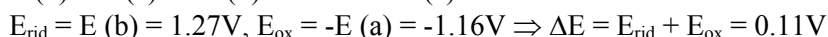
Stabilire di che tipo di pila si tratta e calcolarne la f.e.m. indicando quale elettrodo è il catodo, quale è l'anodo. (4 punti)

Svolgimento:

Si tratta di una pila a concentrazione, il catodo sarà l'elettrodo con $E >$ e l'anodo quello con $E <$



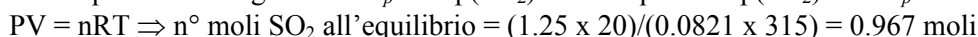
$E(b) > E(a) \Rightarrow E(b) = \text{catodo}$ e $E(a) = \text{anodo}$



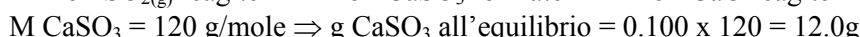
- 5 - La reazione CaO_(s) + SO_{2(g)} ⇌ CaSO_{3(s)} all'equilibrio a 315 K presenta $K_p = 0.800$. In un recipiente chiuso (in cui è stato fatto precedentemente il vuoto) del volume di 20.00 litri vengono introdotti 10g di CaO_(s) e 1.067 moli di SO_{2(g)}. Calcolare quanti grammi di CaSO₃ saranno presenti all'equilibrio a 315 K, quanti grammi di CaO avanzano e calcolare quanto vale il $\Delta G_{315\text{K}}$ iniziale della reazione a 315 K? (5 punti)**

Svolgimento:

È un equilibrio eterogeneo $\Rightarrow K_p = 1/p(\text{SO}_2) \Rightarrow$ all'equilibrio $p(\text{SO}_2) = 1/K_p = 1.25 \text{ atm}$



$n^\circ \text{ moli SO}_{2(g)} \text{ reagite} = n^\circ \text{ moli CaSO}_3 \text{ formate} = n^\circ \text{ moli CaO reagite} = 1.067 - 0.967 = 0.100 \text{ moli}$

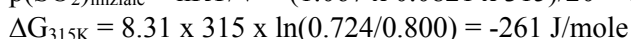
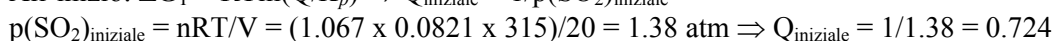


$M \text{ CaO} = 56 \text{ g/mole}$

$n^\circ \text{ moli CaO iniziali} = 10/56 = 0.179 \Rightarrow n^\circ \text{ moli CaO avanzate} = 0.179 - 0.100 = 0.079 \text{ moli}$

$\text{g CaO avanzati} = 0.079 \times 56 = 4.42\text{g}$

All'inizio: $\Delta G_T = RT \ln(Q/K_p) \Rightarrow Q_{\text{iniziale}} = 1/p(\text{SO}_2)_{\text{iniziale}}$

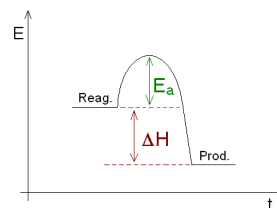


- 6 - L'acetilene brucia spontaneamente con l'O₂ presente nell'aria (combustione) liberando molto calore. Tuttavia, perché è necessaria una scintilla per incendiario? (motivare) (3 punti)

Svolgimento:

L'acetilene con l'O₂ dà la reazione esotermica di combustione spontanea:

$C_2H_2 + 3/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$, tuttavia, per motivi cinetici, si deve superare la barriera dovuta all'energia di attivazione, ovvero l'energia necessaria alla rottura dei legami covalenti presenti nelle molecole dei reagenti. La scintilla fornisce localmente l'E_c sufficiente per superare la barriera di attivazione facendo partire la reazione.



- 7 - A 2727°C la reazione $2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$ ha $K_p = 0.00333$. Se la composizione della miscela iniziale a 2727°C è $p_{(CO_2)} = 7 \text{ atm}$, $p_{(CO)} = 0.5 \text{ atm}$ e $p_{(O_2)} = 1 \text{ atm}$, la reazione sarà spontanea verso prodotti o reagenti? Quanto vale il $\Delta G^\circ_{2727^\circ C}$ della reazione? riportare in grafico quantitativo e dimensionato l'andamento di $\Delta G^\circ = f(T)$ e dire per quale valore di T la reazione è in equilibrio in stato standard, in quale intervallo di temperature il processo risulterà spontaneo in stato standard. Che effetto ha una diminuzione della pressione sulla reazione e sulla K_p ? (6 punti)

Svolgimento:

$$Q = (p_{(CO)}^2 \times p_{(O_2)}) / p_{(CO_2)}^2 = (0.5^2 \times 1) / 7^2 = 0.0051 > K_p \Rightarrow \text{spontanea verso i reagenti}$$

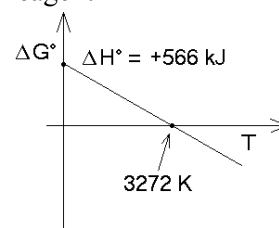
$$\Delta G^\circ_{2727^\circ C} = -RT \ln K_p = -8.31 \times 3000 \times \ln(0.00333) = +142 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \times \Delta H^\circ_f(CO) - 2 \times \Delta H^\circ_f(CO_2) = +566 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \times S^\circ(CO) + S^\circ(O_2) - 2 \times S^\circ(CO_2) = +173 \text{ J/mole}$$

$$T_{eq} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 435 \text{ K} \Rightarrow \text{Spontanea per } T > 3272 \text{ K}$$

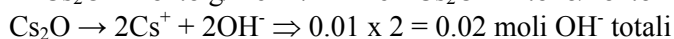
Per il principio di Le Chatellier siccome la reazione avviene con aumento del n° di moli gassose una diminuzione di pressione la favorisce ma la K_p NON VARIA.



- 8 - 2.818g di Cs₂O vengono disciolti in 300 mL di acqua e la soluzione così ottenuta viene miscelata con una soluzione 300 mL di una soluzione 0.05M di acido cloridrico. Calcolare il pH della soluzione finale. (4 punti)

Svolgimento:

$$M_{Cs_2O} = 281.8 \text{ g/mol} \Rightarrow n^\circ \text{ moli } Cs_2O = 2.818/281.8 = 0.01 \text{ moli}$$



$$n^\circ \text{ moli } HCl = (0.05 \times 300)/1000 = 0.015 \text{ moli}$$

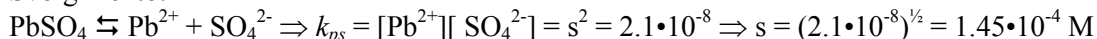
Sappiamo che $Cs_2O + 2HCl \rightarrow 2CsCl + 2H_2O$ e che CsCl non influisce sul pH della soluzione quindi quest'ultimo dipenderà solo dalla specie (OH⁻ o H⁺) in eccesso. Dai conti risulta che OH⁻ è in eccesso rispetto ad H⁺, quindi:

$$n^\circ \text{ moli } OH^- \text{ eccesso} = 0.02 - 0.015 = 0.005 \text{ moli in } 100\text{mL totali di soluzione}$$

$$[OH^-] = (0.005 \times 1000)/600 = 0.0083 \text{ M} \Rightarrow pOH = -\log(0.0083) = 2.1 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 11.9$$

- 1 – Quanto PbSO_4 può disciogliersi in 11.35 litri di acqua? $K_{ps} = 2.1 \cdot 10^{-8}$ (4 punti)**

Svolgimento:



$\text{M PbSO}_4 = 303.3 \text{ g/mol} \Rightarrow 187.8 \times 1.45 \cdot 10^{-4} = 0.044 \text{ g/L di solubilità} \Rightarrow$

$\text{PbSO}_4 \text{ in } 11 \text{ L} = 0.044 \times 11.35 = 0.5 \text{ g di PbSO}_4 \text{ che si disciolgono}$

- 2 – Cosa succede ad un anello d'oro quando viene immerso rispettivamente nelle soluzioni contenenti i seguenti ioni? Motivare la risposta. (4 punti)**

a) Ag^+ (1M), b) Hg^{2+} (1M), c) Cu^{2+} (1M)

Svolgimento:

$E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1.40\text{V}$, $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80\text{V}$, $E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = +1.62\text{V}$, $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}$

a) NIENITE: Ag^+ non è in grado di ossidare Au ad Au^{3+}

b) $2\text{Au} + 3\text{Hg}^{2+} \rightarrow 2\text{Au}^{3+} + 3\text{Hg}$: l'anello d'oro si ossida e precipita Hg metallico (liquido)

c) NIENITE: Cu^{2+} non è in grado di ossidare Au ad Au^{3+}

- 3 – Perché, considerando costante la quantità di vapore acqueo contenuta nell'aria, nelle "umide" giornate autunnali si può avere la formazione della nebbia durante la notte? (motivare) (3 punti)**

Svolgimento:

Durante la notte la temperatura scende e quando la tensione di vapore eguaglia la pressione parziale del vapore acqueo (costante come da testo) si ha la condensazione quindi formazione della nebbia.

- 4 – Si hanno a disposizione due elettrodi così costituiti:**

a) $\text{C}_{(\text{graf})}/\text{ClO}^-$ (0.1M), Cl^- (1M), OH^- (0.5M)

b) $\text{C}_{(\text{graf})}/\text{ClO}^-$ (1.5M), Cl^- (0.2M), OH^- (0.5M)

Stabilire di che tipo di pila si tratta e calcolarne la f.e.m. indicando quale elettrodo è il catodo, quale è l'anodo. (4 punti)

Svolgimento:

Si tratta di una pila a concentrazione, il catodo sarà l'elettrodo con $E >$ e l'anodo quello con $E <$

$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^- - E^\circ (\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{H}^+) = +0.89\text{V}$

$E(\text{a}) = +0.89 - (0.0592/2)\log([\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^2/[\text{ClO}^-]) = +0.89 - (0.0592/2)\log(1 \times 0.5^2/0.1) = +0.88\text{V}$

$E(\text{b}) = +0.89 - (0.0592/2)\log([\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^2/[\text{ClO}^-]) = +0.89 - (0.0592/2)\log(0.2 \times 0.5^2/1.5) = +0.93\text{V}$

$E(\text{b}) > E(\text{a}) \Rightarrow E(\text{b}) = \text{catodo}$ e $E(\text{a}) = \text{anodo}$

$E_{\text{rid}} = E(\text{b}) = +0.93\text{V}$, $E_{\text{ox}} = -E(\text{a}) = -0.88\text{V} \Rightarrow \Delta E = E_{\text{rid}} + E_{\text{ox}} = 0.06\text{V}$

- 5 – La reazione $\text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{s})}$ all'equilibrio a 1173 K presenta $K_p = 0.77$. In un recipiente chiuso (in cui è stato fatto precedentemente il vuoto) del volume di 25 litri vengono introdotti 12g di $\text{CaO}_{(\text{s})}$ e 0.537 moli di $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Calcolare quanti grammi di CaCO_3 saranno presenti all'equilibrio a 1173 K, quanti grammi di CaO avanzano e calcolare quanto vale il $\Delta G_{1173\text{K}}$ iniziale della reazione a 1173 K? (5 punti)**

Svolgimento:

È un equilibrio eterogeneo $\Rightarrow K_p = 1/p(\text{CO}_2) \Rightarrow$ all'equilibrio $p(\text{CO}_2) = 1/K_p = 1.30 \text{ atm}$

$PV = nRT \Rightarrow n^\circ \text{ moli CO}_2 \text{ all'equilibrio} = (1.30 \times 25)/(0.0821 \times 1173) = 0.337 \text{ moli}$

$n^\circ \text{ moli CO}_{2(\text{g})} \text{ reagite} = n^\circ \text{ moli CaCO}_3 \text{ formate} = n^\circ \text{ moli CaO reagite} = 0.537 - 0.337 = 0.200 \text{ moli}$

$\text{M CaCO}_3 = 100 \text{ g/mole} \Rightarrow \text{g CaCO}_3 \text{ all'equilibrio} = 0.200 \times 100 = 20.0\text{g}$

$\text{M CaO} = 56 \text{ g/mole}$

$n^\circ \text{ moli CaO iniziali} = 12/56 = 0.214 \Rightarrow n^\circ \text{ moli CaO avanzate} = 0.214 - 0.20 = 0.014 \text{ moli}$

$\text{g CaO avanzati} = 0.014 \times 56 = 0.784\text{g}$

All'inizio: $\Delta G_T = RT \ln(Q/K_p) \Rightarrow Q_{\text{iniziale}} = 1/p(\text{CO}_2)_{\text{iniziale}}$

$p(\text{CO}_2)_{\text{iniziale}} = nRT/V = (0.537 \times 0.0821 \times 1173)/25 = 2.07 \text{ atm} \Rightarrow Q_{\text{iniziale}} = 1/2.07 = 0.483$

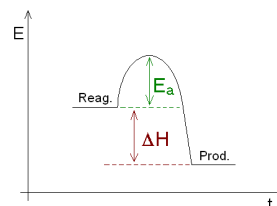
$\Delta G_{315\text{K}} = 8.31 \times 1173 \times \ln(0.483/0.77) = -4546 \text{ J/mole}$

- 6 - Il butano presente negli accendini brucia spontaneamente con l'O₂ presente nell'aria (combustione) liberando molto calore. Tuttavia, perché è necessaria una scintilla per incendiarlo? (motivare) (3 punti)

Svolgimento:

Il butano con l'O₂ dà la reazione esotermica di combustione spontanea:

$C_4H_{10} + 13/2O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$, tuttavia, per motivi cinetici, si deve superare la barriera dovuta all'energia di attivazione, ovvero l'energia necessaria alla rottura dei legami covalenti presenti nelle molecole dei reagenti. La scintilla fornisce localmente l'E_c sufficiente per superare la barriera di attivazione facendo partire la reazione.



- 7 - A 300°C la reazione $N_{2(g)} + C_2H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCN_{(g)}$ ha $K_p = 0.00023$. Se la composizione della miscela iniziale a 300°C è $p_{(N_2)} = 30$ atm, $p_{(C_2H_2)} = 20$ atm e $p_{(HCN)} = 0.5$ atm, la reazione sarà spontanea verso prodotti o reagenti? Quanto vale il $\Delta G^\circ_{300^\circ C}$ della reazione? riportare in grafico quantitativo e dimensionato l'andamento di $\Delta G^\circ = f(T)$ e dire per quale valore di T la reazione è in equilibrio in stato standard, in quale intervallo di temperature il processo risulterà spontaneo in stato standard. Che effetto ha una diminuzione di temperatura sulla reazione e sulla K_p ? (6 punti)

Svolgimento:

$$Q = \frac{p_{(HCN)}^2}{(p_{(C_2H_2)} \times p_{(N_2)})} = \frac{0.5^2}{(30 \times 20)} = 0.000417 > K_p \Rightarrow \text{spontanea verso i reagenti}$$

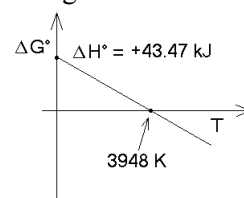
$$\Delta G^\circ_{300^\circ C} = -RT \ln K_p = -8.31 \times 573 \times \ln(0.00023) = +39.89 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \times \Delta H^\circ_f (HCN) - \Delta H^\circ_f (C_2H_2) = +43.47 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \times S^\circ (HCN) - S^\circ (C_2H_2) - S^\circ (N_2) = +11.01 \text{ J/mole}$$

$$T_{eq} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 3948 \text{ K} \Rightarrow \text{Spontanea per } T > 3948 \text{ K}$$

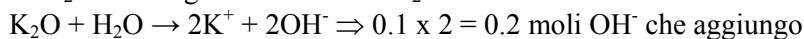
Per il principio di Le Chatellier siccome la reazione è endotermica una diminuzione di temperatura la sfavorisce e la K_p diminuisce.



- 8 - 9.42 grammi di ossido di potassio vengono disciolti in 200mL di acqua ed alla soluzione ottenuta vengono aggiunti 50mL acido cloridrico 3M. Calcolare il pH finale della soluzione. (4 punti)

Svolgimento:

$$M K_2O = 94.2 \text{ g/mol} \Rightarrow n^\circ \text{ moli } K_2O = 9.42/94.2 = 0.1 \text{ moli}$$



$$n^\circ \text{ moli } HCl = (3 \times 0.05)/1000 = 0.15 \text{ moli}$$

Sappiamo che $K_2O + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O$ e che KCl non influisce sul pH della soluzione quindi quest'ultimo dipenderà solo dalla specie (OH^- o H^+) in eccesso. Dai conti risulta che OH^- è in eccesso rispetto ad H^+ , quindi:

$$n^\circ \text{ moli } OH^- \text{ eccesso} = 0.2 - 0.15 = 0.05 \text{ moli in } 250\text{mL} \text{ totali di soluzione}$$

$$[OH^-] = (0.05 \times 1000)/250 = 0.2 \text{ M} \Rightarrow pOH = -\log(0.2) = 0.7 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 13.3$$