

POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA
II PROVA IN ITINERE – 14 Febbraio 2014. Compito A

Avvertenze: scrivere le soluzioni sull'apposito foglio che va completato con tutti i dati richiesti prima di iniziare la prova e che deve essere consegnato alla fine senza la minuta. Le soluzioni vanno scritte nello stesso ordine numerico degli esercizi proposti. **I calcoli devono essere indicati per esteso e le risposte devono essere motivate.**

Esercizio 1 (3 punti). Data la costante di equilibrio a 1000 K ($K_p = 2.61$) della seguente reazione:

$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ Calcolare la pressione parziale di CO in equilibrio con la grafite e H_2O quando P_{H_2O} è 2 atm. Se la reazione avviene in un recipiente di 10 litri ed erano stati introdotti 10 g di grafite quanti ne sono rimasti?

Risp

$$2.61 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

ma $P_{CO} = P_{H_2}$ per cui:

$$P_{CO} = \sqrt{2.61 \cdot 2} = 2.285 \text{ atm}$$

$$n_{CO} = \frac{P_{CO}V}{RT} = \frac{2.285 \cdot 10}{0.082 \cdot 1000} = 0.2786 \text{ moli}$$

dalla stechiometria della reazione ho che $n_{CO} = n_C$, per cui hanno reagito 0.2786 moli di grafite cioè:

$$g_C = 0.2786 \cdot 12 = 3.343 \text{ g}$$

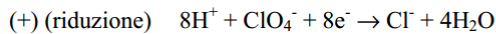
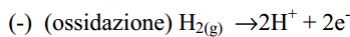
Per cui nel reattore restano 6.656g di grafite.

Esercizio 2 (4 punti). Calcolare la f.e.m. della seguente pila a 25°C e schematizzare la pila:

$Pt, H_2(g)(P=1.0 \text{ atm}) / [H^+] = 0.1 \text{ M} // [Cl^-] = 0.10 \text{ M}; [ClO_4^-] = 0.20 \text{ M}; pH=3 / Pt$

Risp

Le reazioni che avvengono spontaneamente agli elettrodi sono:



$$\Delta E = E_c - E_a = 1.35 - \frac{0.059}{8} \log \frac{[Cl^-]}{[ClO_4^-][H^+]^8} + \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$\Delta E = 1.35 - \frac{0.059}{8} \log \frac{0.10}{(0.20) \cdot (0.001)^8} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1.0}{(0.1)^2} = 1.22 \text{ V}$$

Esercizio 3 (3 punti). In una pila a concentrazione qual è il catodo? Motivare. Quale fenomeno naturale di corrosione è assimilabile a una pila a concentrazione?

Risp

Il catodo è quello a concentrazione maggiore. Corrosione per aereazione differenziale.

Esercizio 4 (3 punti). 9) Che cosa succede se aggiungo del cloruro di sodio a una soluzione acquosa di $KMnO_4$ a $pH = 0$? Cosa succederebbe se aggiungessi del fluoruro di sodio al posto del cloruro?

Risp

Il cloruro riduce il permanganato e si ossida a Cl_2 . Il fluoruro non è in grado di dare la stessa reazione perché ha un potenziale standard di riduzione troppo alto. $NaCl$ non dà idrolisi mentre NaF dà idrolisi basica

Esercizio 5 (3 punti).

L'entalpia molare di vaporizzazione del benzene al suo punto di ebollizione normale (80.09°C) è 30.72 kJ/mol. Assumendo che $\Delta H_{vap,m}$ e $\Delta S_{vap,m}$ restino costanti nei loro valori a 80.09°C, calcolare il valore di $\Delta G_{vap,m}$ a (a) 75.0°C, (b) 80.09°C, (c) 85.0°C. Interpretare fisicamente i risultati.

Risp

Dalla definizione di G , $G = H - TS$, possiamo scrivere la variazione di energia di Gibbs per un processo che avviene a T costante come

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Dato che le transizioni di fase avvengono a temperatura costante possiamo anche scrivere

$$\Delta G_{vap,m} = \Delta H_{vap,m} - T\Delta S_{vap,m}$$

I dati dell'esercizio forniscono solo il valore di $\Delta H_{vap,m}$, ma per ricavare $\Delta G_{vap,m}$ occorre conoscere anche $\Delta S_{vap,m}$. Al punto di ebollizione del benzene però la fase liquida è in equilibrio con quella vapore. Quindi a $T = 80.09^\circ\text{C}$ si ha

$$\begin{aligned}\Delta G_{vap,m}(80.09^\circ\text{C}) &= 0 \\ 0 &= 30.72 \text{ kJ/mol} - (353.24 \text{ K})\Delta S_{vap,m}\end{aligned}$$

per cui

$$\Delta S_{vap,m} = 86.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ricavato il valore di $\Delta S_{vap,m}$ e facendo l'assunzione che $\Delta H_{vap,m}$ e $\Delta S_{vap,m}$ non cambino intorno al punto di ebollizione, si può calcolare

$$\Delta G_{vap,m}(75.0^\circ\text{C}) = 30.72 \text{ kJ/mol} - (348.15 \text{ K})(86.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 441.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

e

$$\Delta G_{vap,m}(85.0^\circ\text{C}) = 30.72 \text{ kJ/mol} - (358.15 \text{ K})(86.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -428.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Da questi dati si può osservare come a 75.0°C il benzene condenserà spontaneamente, mentre a 85.0°C evaporerà spontaneamente (come ci si poteva aspettare).

Esercizio 6 (4 punti) Si consideri la miscela gassosa costituita da 5 moli di $\text{PCl}_5(\text{g})$, 3 moli di $\text{PCl}_3(\text{g})$ e 2 moli di $\text{Cl}_2(\text{g})$. Per quali valori della pressione la reazione $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ è all'equilibrio a 25°C , date le energie libere standard di formazione (alla stessa temperatura) di -305.0 kJ/mole per $\text{PCl}_5(\text{g})$ e di -272.3 kJ/mole per $\text{PCl}_3(\text{g})$?

Risp

Valutiamo la costante di equilibrio della reazione mediante

$$K_{eq}(T) = e^{-\Delta_r G^\ominus(T)/RT}$$

Dai dati termodinamici forniti, applicando la legge di Hess otteniamo

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta G_f^\ominus(\text{Cl}_2(\text{g}), T) + \Delta G_f^\ominus(\text{PCl}_3(\text{g}), T) - \Delta G_f^\ominus(\text{PCl}_5(\text{g}), T) = 32.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

da cui

$$K_{eq}(T) = \exp\left\{-\frac{32.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}\right\} = e^{-13.2} = 1.85 \times 10^{-6}$$

Dobbiamo ora esplicitare tale costante di equilibrio in funzione della pressione totale p nell'ambiente di reazione, e stabilire per quale valore il sistema contenente i numeri di moli stabiliti si trova all'equilibrio. Assumendo comportamento ideale della miscela gassosa abbiamo

$$K_{eq}(T) = \frac{(p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus)(p_{\text{PCl}_3}/p^\ominus)}{p_{\text{PCl}_5}/p^\ominus} = \frac{p_{\text{Cl}_2} p_{\text{PCl}_3}}{p_{\text{PCl}_5}} \frac{1}{p^\ominus} \quad \begin{array}{l} p_i = p y_i \\ y_i = n_i/n_{tot} \end{array} \quad \frac{y_{\text{Cl}_2} y_{\text{PCl}_3}}{y_{\text{PCl}_5}} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad \frac{n_{\text{Cl}_2} n_{\text{PCl}_3}}{n_{\text{PCl}_5}} \frac{1}{n_{tot}} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

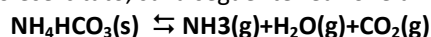
dove nelle espressioni precedenti p_i , y_i e n_i indicano rispettivamente la pressione parziale, la frazione molare e il numero di moli della specie i -esima, mentre n_{tot} è il numero di moli totali nel sistema. Dall'ultima uguaglianza ricaviamo la pressione totale come

$$p = p^\ominus K_{eq}(T) n_{tot} \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_{\text{Cl}_2} n_{\text{PCl}_3}}$$

e sostituendo i valori $p^\ominus = 1 \text{ bar}$, $n_{\text{PCl}_5} = 5 \text{ moli}$, $n_{\text{PCl}_3} = 3 \text{ moli}$, $n_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ moli}$, $n_{tot} = 10 \text{ moli}$, e il valore di K_{eq} già determinato, si ottiene

$$p = 1.5 \times 10^{-5} \text{ bar}$$

Esercizio 7 (3 punti). Prevedere l'effetto esercitato, sulla seguente reazione all'equilibrio,



da: a) un aumento di pressione; b) l'aggiunta di NH_4HCO_3 ; c) un aumento di temperatura.

Risp

a) l'equilibrio si sposta a sinistra; b) non si ha alcun effetto, perché l'aggiunta di una specie solida presente non influenza l'equilibrio; c) aumenta la costante di equilibrio perché $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} > 0$ e, a pressione costante, diminuisce la fase solida.

Esercizio 8 (4 punti). Calcolare il pH di una soluzione di acido formico, HCOOH , $1,00 \times 10^{-2}$ M. Che tipo di sostanza aggiungere per spostare l'equilibrio in soluzione, aumentando per quanto possibile la concentrazione dello ione formiato? Qualitativamente, come sarebbe il pH a questo punto? [$K_a(\text{HCOOH}) = 1,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$]

Risp

Si ha la reazione $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. $K_a = [\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCOOH}]$

Le concentrazioni iniziali e di equilibrio sono (mol L^{-1}):

[HCOOH]	[HCOO ⁻]	[H ₃ O ⁺]	
0,01	-	$1,0 \cdot 10^{-7}$	"inizio"
0,01-x	x	x	equilibrio

Da cui, per chi vuol essere preciso: $x^2 + 1,77 \times 10^{-4} x - 1,77 \times 10^{-6} = 0 \Rightarrow [\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,24 \times 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \Rightarrow \text{pH} = 2,91$. Per massimizzare la concentrazione di HCOO^- è necessario aggiungere una base che sposta a destra l'equilibrio di dissociazione di HCOOH consumando ioni H_3O^+ . Aggiungendo una quantità stechiometrica di NaOH il pH sarebbe basico.

Esercizio 9 (3 punti). Quale delle seguenti affermazioni è corretta. Motivare ogni risposta.

- Aggiungendo LiCN a soluzione acquosa il pH aumenta. *(vera base con. Di acido debole, libera OH^- in solux)*
- Diluendo con acqua una soluzione contenente NaClO_4 il pH diminuisce. *(falso il pH non cambia, NaClO_4 non varia il pH, acido e base con. di acido e base forte).*
- Diluendo una soluzione contenente H_2SO_3 il pH resta invariato. *(falso, cambio il volume, cambia la con di H^+ e cambia il pH)*

Esercizio 10 (3 punti). Che cosa è l'energia d'attivazione.