

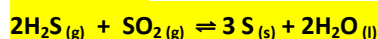
POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA
II PROVA IN ITINERE – 26 Gennaio 2012. Compito A

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.**

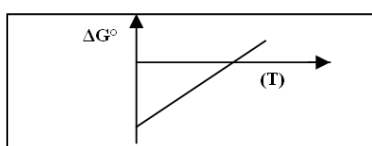
Esercizio 1 (3 punti). L'anidride solforosa SO_2 è un gas molto dannoso che si forma nei processi di combustione. La sua presenza può essere ridotta mescolando i fumi di scarico con idrogeno solforato H_2S che provoca la reazione:

$\text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{SO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{S}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (da bilanciare). Disegnare il grafico $\Delta G^\circ = f(T)$ e determinare se la reazione è favorita a 600°C . (I valori termodinamici per H_2S sono: $\Delta H_f^\circ = -20.6 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ = 205.7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)

Svolgimento



$\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = -233,8 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ_{\text{reaz.}} = -424,3 \text{ J/K}$; $T_{\text{eq. in c.s.}} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 551 \text{ K}$. **Non è favorita**



Esercizio 2 (4 punti). Una soluzione è satura contemporaneamente di CaCO_3 ($K_s = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$) e di BaCO_3 ($K_s = 5.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$). Calcolare la solubilità in grammi per litro di ciascun sale nella soluzione.

Svolgimento:

Possiamo definire $[\text{Ca}^{2+}] = x$; $[\text{Ba}^{2+}] = y$; $[\text{CO}_3^{2-}] = x+y$

$x(x+y) = 1.7 \cdot 10^{-8}$ e $y(x+y) = 5.0 \cdot 10^{-9}$

$x = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ e $y = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$x+y = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$S(\text{g/L}) = S \times M_{\text{CaCO}_3} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \times 100 \text{ g/mol} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$

$S(\text{g/L}) = S \times M_{\text{BaCO}_3} = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \times 197 \text{ g/mol} = 6.7 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$

Esercizio 3 (3 punti).

Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Svolgimento



$[\text{OH}^-] = 2 \times 5 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-1} = 10^{-13}$

$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 13$

Esercizio 4 (3 punti).

Stabilire se le seguenti affermazioni sono corrette o sbagliate (Motivare la risposta):

- aggiungendo NaClO (s) ad una soluzione acquosa acida il pH aumenta.
- diluendo con acqua una soluzione contenente KBr il pH diminuisce.
- diluendo con acqua una soluzione contenente HNO_3 il pH resta invariato.

Svolgimento

a) **corretta. Il pH aumenta, perché ClO^- è una base debole: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$.**

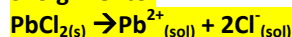
b) **sbagliata. Il pH resta invariato (perché K^+ e Br^- non danno reazioni acido-base)**

c) **sbagliata. Il pH aumenta perché la concentrazione degli ioni H_3O^+ diminuisce.**

Esercizio 5 (4 punti): Data una pila così costituita: $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2$ ($V=1\text{L}$, satura) \parallel $[\text{Ag}^+]=0.5 \text{ M} \mid \text{Ag}$

Calcolare f.e.m. della pila. ($E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}=-0.13\text{V}$; $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=0.8\text{V}$; $K_{\text{ps}} \text{PbCl}_2=2.4 \cdot 10^{-4}$)

Svolgimento:



$X = (K_{\text{ps}}/4)^{1/3} = 0.039 \text{ M}$

f.e.m. = $0.8 + 0.059 \log[\text{Ag}^+] + 0.13 - \frac{0.059}{2} \log[\text{Pb}^{2+}] = 0.8 - 0.0178 + 0.13 + 0.0416 = 0.953\text{V}$

Esercizio 6 (4 punti).

5.7 L di H_2 a $T = 25^\circ C$ e $P = 752$ torr vengono fatti passare attraverso un forno tubolare a $1100^\circ C$ contenente FeO. All'interno del forno si instaura l'equilibrio: $FeO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Fe(s) + H_2O(g)$. Il gas uscente viene fatto passare in un tubo contenente $CaCl_2$ che assorbe l'acqua formata. L'aumento di peso è di 1.9533 g. Calcolare la K_c e K_p della reazione.

Svolgimento

$$\frac{PV}{RT} = \frac{\frac{752 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} \cdot 5.7 \text{ L}}{0.082 (\text{Latm/moliK}) \cdot 298.15 \text{ K}} = 0.23 \text{ moli}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = \frac{0.23 \text{ moli} \cdot 0.082 (\text{Latm/moliK}) \cdot 1673 \text{ K}}{V} = \frac{31.66}{V} \text{ atm}$$

$$n_{H_2O} = \frac{1.9533 \text{ g}}{18 \text{ g/mole}} = 0.108 \text{ moli}$$

$$n_{H_2} = 0.23 - 0.108 = 0.122 \text{ moli}$$

$$K_c = \frac{0.108}{0.122} = 0.88$$

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} RT}{V} = \frac{14.82}{V} \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{31.66}{V} \text{ atm} - \frac{14.82}{V} \text{ atm} \right) = \frac{16.86}{V} \text{ atm}$$

$$K_p = 0.88$$

Esercizio 7 (3 punti): Descrivere brevemente il processo di elettrolisi di un sale fuso.

Svolgimento vedere le slide del corso

Esercizio 8 (3 punti). Descrivere brevemente quali sono i fattori che influenzano la velocità di una reazione.

Svolgimento

Concentrazione dei reagenti, temperatura, stato dei reagenti e catalizzatori.

Esercizio 9 (3 punti). In un recipiente chiuso in cui è fatto il vuoto ($P=0$) è posta una manciata di carbonato di sodio e la temperatura è portata a 2500 K. Quale sarà la pressione nel recipiente dopo che si è stabilito l'equilibrio

$Na_2CO_3(s) \rightleftharpoons Na_2O(s) + CO_2(g)$? (Trascurare il volume delle sostanze solide rispetto al volume del contenitore)

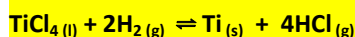
Svolgimento

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = 323,2 \text{ kJ}; \Delta S^\circ_{\text{reaz.}} = 153,6 \text{ J/K};$$

$$\Delta G^\circ_{2500 \text{ K}} = -60,8 \text{ kJ}; \ln K_{\text{eq.}} = -(\Delta G^\circ/RT); \quad K_{\text{eq.}} = K_p = P_{CO_2} = 18,66 \text{ atm}$$

Esercizio 10 (3 punti). Per $TiCl_4(l) + H_2(g) \rightleftharpoons Ti(s) + HCl(g)$ (da bilanciare) scrivere l'espressione di K_{eq} e stabilire come l'equilibrio si modifica quando a temperatura costante a) si sottrae idrogeno; b) si diminuisce il volume del recipiente; c) si aumenta la P totale; d) si aggiunge altro titanio. Che cosa cambia e come cambia se si raffredda la miscela?

Svolgimento



a) sinistra; b) sinistra; c) sinistra; d) nulla; K di equilibrio diminuisce; reazione endotermica; $\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = 436,0 \text{ kJ}$

**POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA
II PROVA IN ITINERE – 26 Gennaio 2012. Compito B**

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): Descrivere brevemente il processo di elettrolisi di un sale fuso.

Svolgimento vedere le slide del corso

Esercizio 2 (3 punti). In un recipiente chiuso in cui è fatto il vuoto ($P=0$) è posta una manciata di carbonato di sodio e la temperatura è portata a 2000 K. Quale sarà la pressione nel recipiente dopo che si è stabilito l'equilibrio

$\text{Na}_2\text{CO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}(s) + \text{CO}_2(g)$? (Trascurare il volume delle sostanze solide rispetto al volume del contenitore)

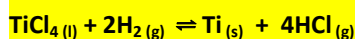
Svolgimento

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = 323,2 \text{ kJ}; \Delta S^\circ_{\text{reaz.}} = 153,6 \text{ J/K};$$

$$\Delta G^\circ_{2000 \text{ K}} = 16,0 \text{ kJ}; \quad \ln K_{\text{eq.}} = -(\Delta G^\circ/RT); \quad K_{\text{eq.}} = K_p = P_{\text{CO}_2} = 0,38 \text{ atm}$$

Esercizio 3 (3 punti). Per $\text{TiCl}_4(l) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{Ti}(s) + 4\text{HCl}(g)$ (da bilanciare) scrivere l'espressione di K_c e stabilire come l'equilibrio si modifica quando a temperatura costante a) si aumenta l'idrogeno; b) si aumenta il volume del recipiente; c) si diminuisce la P totale; d) si aggiunge altro titanio. Che cosa cambia e come cambia se si raffredda la miscela?

Svolgimento

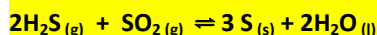


a) destra; b) destra; c) dx; d) nulla; K di equilibrio diminuisce: reazione endotermica; $\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = 436,0 \text{ kJ}$

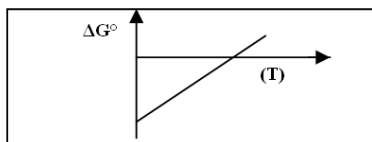
Esercizio 4 (3 punti). L'anidride solforosa SO_2 è un gas molto dannoso che si forma nei processi di combustione. La sua presenza può essere ridotta mescolando i fumi di scarico con idrogeno solforato H_2S che provoca la reazione:

$\text{H}_2\text{S}(g) + \text{SO}_2(g) \rightleftharpoons \text{S}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ (da bilanciare). Disegnare il grafico $\Delta G^\circ = f(T)$ e determinare se la reazione è favorita a 500 °C. [I valori termodinamici per H_2S sono: $\Delta H^\circ_f = -20,6 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ = 205,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$]

Svolgimento



$$\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = -233,8 \text{ kJ}; \quad \Delta S^\circ_{\text{reaz.}} = -424,3 \text{ J/K}; \quad T_{\text{eq. in c.s.}} = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ = 551 \text{ K. E' favorita}$$



Esercizio 5 (4 punti). Una soluzione è satura contemporaneamente di CaCO_3 ($K_s = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$) e di BaCO_3 ($K_s = 5.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$). Calcolare la solubilità in grammi per litro di ciascun sale nella soluzione.

Svolgimento:

$$\text{Possiamo definire } [\text{Ca}^{2+}] = x; [\text{Ba}^{2+}] = y; [\text{CO}_3^{2-}] = x+y$$

$$x(x+y) = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ e } y(x+y) = 5.0 \cdot 10^{-9}$$

$$x = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L e } y = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$x+y = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$S(\text{g/L}) = S \times M_{\text{CaCO}_3} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \times 100 \text{ g/mol} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$$

$$S(\text{g/L}) = S \times M_{\text{BaCO}_3} = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \times 197 \text{ g/mol} = 6.7 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$$

Esercizio 6 (3 punti).

Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ di $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Svolgimento



$$[\text{OH}^-] = 2 \times 5 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$$

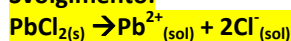
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 11$$

Esercizio 7 (4 punti): Data una pila così costituita: $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 (V=1\text{L, satura}) \parallel [\text{Ag}^+] = 0.5 \text{ M} \mid \text{Ag}$

Calcolare f.e.m. della pila.

($E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13\text{V}$; $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.8\text{V}$; $K_{\text{ps}} \text{PbCl}_2 = 2.4 \cdot 10^{-4}$)

Svolgimento:



$$X = (K_{\text{ps}}/4)^{1/3} = 0.039 \text{ M}$$

$$f.e.m. = 0.8 + 0.059 \log[\text{Ag}^+] + 0.13 - \frac{0.059}{2} \log[\text{Pb}^{2+}] = 0.8 - 0.0178 + 0.13 + 0.0416 = 0.953\text{V}$$

Esercizio 8 (4 punti).

5.7 L di H_2 a $T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 752$ torr vengono fatti passare attraverso un forno tubolare a 1100°C contenente FeO . All'interno del forno si instaura l'equilibrio: $\text{FeO}(s) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{Fe}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$. Il gas uscente viene fatto passare in un tubo contenente CaCl_2 che assorbe l'acqua formata. L'aumento di peso è di 1.9533g. Calcolare la K_c e K_p della reazione.

Svolgimento

$$\frac{PV}{RT} = \frac{\frac{752\text{torr}}{760\text{torr/atm}} \cdot 5.7\text{L}}{0.082(\text{Latm/molK}) \cdot 298.15\text{K}} = 0.23\text{moli}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = \frac{0.23\text{moli} \cdot 0.082(\text{Latm/molK}) \cdot 1673\text{K}}{V} = \frac{31.66}{V} \text{ atm}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.9533\text{g}}{18\text{g/mole}} = 0.108 \text{ moli}$$

$$n_{\text{H}_2} = 0.23 - 0.108 = 0.122 \text{ moli}$$

$$K_c = \frac{0.108}{0.122} = 0.88$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}RT}{V} = \frac{14.82}{V} \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \left(\frac{31.66}{V} \text{ atm} - \frac{14.82}{V} \text{ atm} \right) = \frac{16.86}{V} \text{ atm}$$

$$K_p = 0.88$$

Esercizio 1 (3 punti).

Stabilire se le seguenti affermazioni sono corrette o sbagliate (Motivare la risposta):

- aggiungendo KCN (s) ad una soluzione acquosa acida il pH aumenta.
- diluendo con acqua una soluzione contenente HCl il pH resta invariato.
- diluendo con acqua una soluzione contenente NaCl il pH diminuisce.

Svolgimento

a) corretta. Il pH aumenta, perché CN^- è una base debole: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$.

b) sbagliata. Il pH aumenta perché la concentrazione degli ioni H_3O^+ diminuisce.

c) sbagliata. Il pH resta invariato (perché Na^+ e Cl^- non danno reazioni acido-base).

Esercizio 10 (3 punti). Descrivere brevemente quali sono i fattori che influenzano la velocità di una reazione.

Svolgimento

Concentrazione dei reagenti, temperatura, stato dei reagenti e catalizzatori