

**POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA
II PROVA IN ITINERE – 27 Gennaio 2011. 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 (Punti 3)

Si consideri la reazione $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$. Quando si raggiunge l'equilibrio alla temperatura di 800°C , la miscela gassosa è costituita dal 30% in peso di CO_2 . Sapendo che la pressione totale è di 15 atm, calcolare i valori di K_p e K_c .

Svolgimento:

$$K_p = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}}^2 P_{\text{tot}} / x_{\text{CO}_2}, \text{CO}_2(\%) = 30; \text{CO}(\%) = 70$$

$$n(\text{CO}_2) = 30/44 = 0.68; n(\text{CO}) = 70/28 = 2.5; n_{\text{tot}} = 3.18; x_{\text{CO}_2} = 0.68/3.18 = 0.214$$

$$x_{\text{CO}} = 2.50/3.18 = 0.786;$$

$$K_p = (0.786)^2 \times 15 / 0.214 = 43.32$$

$$K_c = K_p / (RT)^{\Delta n} = \text{dove } \Delta n = 1; K_c = 43.32 / (0.082 \times 1073) = 0.493$$

Esercizio 2 (Punti 3)

Spiegare brevemente il fenomeno della corrosione del ferro.

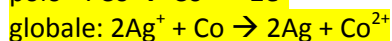
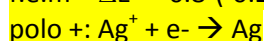
Svolgimento:

Esercizio 3 (Punti 3)

Disegnare una pila formata da due semielementi standard Ag/AgNO_3 e Co/CoCl_2 collegati con un ponte salino contenente una soluzione di cloruro di potassio. A) Calcolare la f.e.m. della pila. B) Scrivere la reazione che avvengono agli elettrodi e la reazione redox globale. C) Indicare la direzione di migrazione degli ioni nelle soluzioni e nel ponte salino quando la pila funziona. D) Calcolare la K_{eq} della redox relativa alla pila alla $T = 25^\circ\text{C}$.

Svolgimento:

$$\text{f.e.m} = \Delta E^\circ = 0.8 - (-0.28) = 1.08 \text{ V}$$



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} = -nF\Delta E^\circ$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C: } \log K_{\text{eq}} = n\Delta E^\circ / 0.059 \Rightarrow K_{\text{eq}} = 10^{(2 \times 1.08 \times 1000 / 0.059)} = 10^{36.6}$$

Esercizio 4 (Punti 3)

Una reazione generica: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}(\text{g})$

È di ordine zero rispetto ad A e di secondo ordine rispetto a B. Scrivere l'espressione della velocità di reazione. Che effetto avrebbe un aumento della concentrazione di A sulla velocità di reazione? E un aumento della concentrazione di B? Scrivere la costante di equilibrio della reazione e dire che effetti hanno aumenti di concentrazione di A e di B sull'equilibrio.

Svolgimento:

$$v = k [\text{A}]^0 [\text{B}]^2; \text{aumenta di [A]: la velocità non varia; Aumento di [B]: la velocità aumenta al quadrato}$$

$$K_p = p_{\text{C}}^2 / p_{\text{A}} \times p_{\text{B}} \Rightarrow \text{un aumento di A e B sposta l'equilibrio a destra.}$$

Esercizio 5 (Punti 3)

Dire, dando spiegazione, come varia il pH di una soluzione acquosa acida per l'aggiunta di:

a) acqua; b) KCN; c) Cloruro di sodio; d) una soluzione acquosa di solfato di sodio.

Svolgimento:

a) Aumenta (diminuisce la concentrazione); b) aumenta (si aggiunge un sale che da idrolisi basica); c) inalterato; d) aumenta (il solfato di sodio non ha alcun effetto, ma per aggiunta della soluzione diminuisce la concentrazione)

Esercizio 6 (Punti 4)

Il biossido di manganese reagisce con idrogeno secondo la reazione:

$\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (Da bilanciare). Alla temperatura di 150°C , in un reattore di volume costante vengono introdotti 2 kg di MnO_2 e 50,0 g di H_2 . Sapendo che a 150°C la $K_{\text{eq}} = 2.09$, calcolare la quantità di manganese prodotta dalla reazione.

Svolgimento:

$$K_p = K_c = 2.09 \quad n(\text{MnO}_2) = 2000 \text{ g} / 86.94 = 23.0 \text{ mol} \quad \text{mentre} \quad n(\text{H}_2) = 50.0 / 2 = 25.0 \text{ mol}$$

	$\text{MnO}_2(\text{s})$	$+ 2\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}(\text{s})$	$+ 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Iniz:	23	25		0	0
Eq:	$23-x$	$25-2x$		x	$2x$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2} = 2.09 = \frac{(2x/V)^2}{[(25-2x)/V]^2} \quad \text{dove} \quad x = 7.4$$

Quindi mol Mn prodotte = 7.4 mol

Massa Mn prodotta $7.4 \times 54.94 = 406 \text{ g}$.

Esercizio 7 (Punti 3)

Un pezzetto di stagno e un pezzetto di platino vengono a contatto con una soluzione di acido iodidrico (HI) 1 M. Spiegare perché solo in un caso si ha sviluppo di un gas (quale?) e scrivere la reazione che avviene.

Svolgimento:

L'ossidazione avverrà solo se il potenziale catodico sarà maggiore di quello anodico. La reazione catodica in questo caso è $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = 0,00 \text{ V}$.

Le due reazioni anodiche sono



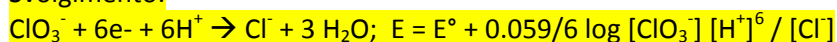
Solo Sn quindi si ossiderà e la reazione complessiva è



Esercizio 8 (Punti 4)

Sapendo che la semicella $\text{Pt} / \text{ClO}_3^-$ (0.1 M), Cl^- (0.05 M), in ambiente acido //, presenta un potenziale di 1.38 V, calcolare il pH della soluzione. Il potenziale standard della coppia è 1.45 V.

Svolgimento:



Risolvendo per $[\text{H}^+]$ si ha:

$$6(E - E^0) / 0.059 = \log \frac{[\text{ClO}_3^-] [\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\text{Quindi} \quad 6(E - E^0) / 0.059 - \log \frac{[\text{ClO}_3^-]}{[\text{Cl}^-]} = \log [\text{H}^+]^6$$

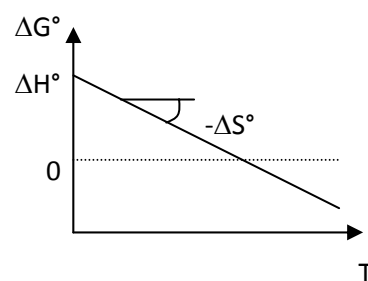
$$6(1.38 - 1.45) / 0.059 - 0.3 = 6 \log [\text{H}^+]; \quad (-7.12) - (0.3) = 6 \log [\text{H}^+] \quad \text{quindi} \quad -7.42/6 = \log [\text{H}^+] \rightarrow \text{pH} = 1.24$$

Esercizio 9 (Punti 4)

Si consideri l'equilibrio eterogeneo $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$. Stabilire e giustificare il segno del ΔH° e ΔS° di questa reazione. Mostrare poi il grafico quantitativo e dimensionato ΔG° in funzione di T e stabilire se l'equilibrio è più spostato verso destra alle alte o alle basse temperature. Quale è la T_{eq} in condizioni standard?

Svolgimento:

E' una reazione di dissociazione, quindi endotermica, e da una mole di solido se ne formano due gassose con aumento di entropia del sistema. Quindi si ottiene il grafico a fianco.



L'equilibrio è spostato a destra alle alte temperature (reazione endotermica). $\Delta H^\circ = 175,9 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = 284,6 \text{ J/K}$;
 $T_{\text{eq}} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 618 \text{ K}$.

Esercizio 10 (Punti 3)

Si consideri la reazione endotermica $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$. Dire quali delle seguenti affermazioni sono corrette: a) Un aumento di carbone sposta l'equilibrio a destra; b) un aumento di temperatura produce un aumento di CO(g) all'equilibrio; c) una diminuzione di volume sposta l'equilibrio a sinistra; d) la reazione avviene con diminuzione di entropia.

Svolgimento:

Sono corrette le affermazioni b) e c), poiché il processo endotermico e avviene con aumento di moli gassose, quindi con aumento di entropia. La quantità del solido non influenza l'equilibrio eterogeneo.

