

POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA
I PROVA IN ITINERE – 28 Gennaio 2010 - Compito A

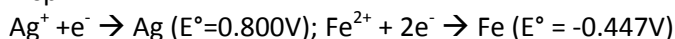
Avvertenze: scrivere le soluzioni sull'apposito foglio che va completato con tutti i dati richiesti prima di iniziare la prova e che deve essere consegnato alla fine senza la minuta. Le soluzioni vanno scritte nello stesso ordine numerico degli esercizi proposti. **I calcoli devono essere indicati per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

Esercizio 1 (Punti 4)

Si consideri la pila $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} 0.1 \text{ M} // \text{Ag}^+ 0.1 \text{ M}/ \text{Ag}$

Scrivere la reazione della pila, disegnare la pila, calcolare la f.e.m. e il ΔG della reazione.

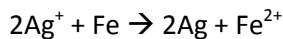
Risp.



$$E_{\text{Ag}} = E^\circ + 0.059 \log [\text{Ag}^+] = 0.800 + 0.059 \lg 0.1 = 0.741 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}} = E^\circ + 0.059/2 \log [\text{Fe}^{2+}] = -0.447 + 0.059/2 \log 0.1 = -0.476 \text{ V}$$

$$E_{\text{em}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 0.741 - (-0.476) = 1.217 \text{ V}$$



$$\Delta G = -nF\Delta E = -2 * 96485 * 1.217 = -234.84 \text{ kJ}$$

Esercizio 2 (Punti 3)

I seguenti sali vengono disciolti in acqua:

a. nitrato di bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$); b. solfato di ammonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); c. potassio ipoclorito (KClO)

Dire quale delle soluzioni risultanti avrà un pH maggiore, quale uguale e quale minore di 7. Motivare la risposta.

Risp.

a. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$; pH=7; non si verifica idrolisi, acido e base con. di un acido e un base forte.

b. $2 \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$; pH<7; NH_4^+ acido con. di una base debole da idrolisi liberando H_3O^+ , SO_4^{2-} base con. di un acido forte non si verifica idrolisi.

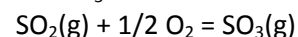
c. $\text{KClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{K}^+$; $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{OH}^-$; pH > 7; ClO^- base con. di un acido debole da idrolisi, K^+ acido con. di una base forte non da idrolisi

Esercizio 3 (Punti 4)

In un reattore, ad una data temperatura, vengono immesse 1.0 mol di SO_2 e 0.5 mol di O_2 , per cui avviene la reazione $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$. Raggiunto l'equilibrio la pressione totale è 4.0 atm. La miscela viene raffreddata e gorgogliata in una soluzione acida di BaCl_2 per cui precipitano 70.0 g di BaSO_4 secondo la reazione $\text{SO}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+$. Calcolare la costante K_p per l'equilibrio di formazione di $\text{SO}_3(\text{g})$.

Risp.

$$\text{mol SO}_3 \text{ formate} = \text{mol BaSO}_4 = 70/233.3 = 0.3 \text{ mol}$$



1.0	0.5	0.0	inizio
-0.3	-0.15	+0.3	variaz.
0.7	0.35	0.3	equil.

$$\text{Moli totali} = 0.7 + 0.35 + 0.3 = 1.35 \text{ mol}$$

$$K_p = p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2} * (p_{\text{O}_2})^{1/2} = \text{ricordo che } p = x * P_{\text{tot}} \Rightarrow$$

$$K_p = (0.3/1.35) * 4.0 \text{ atm} / ((0.7/1.35) * 4.0 \text{ atm}) * ((0.35/1.35) * 4.0 \text{ atm})^{1/2} = 0.42 \text{ atm}^{-1/2}$$

Esercizio 4 (Punti 3)

Quale dei seguenti cambiamenti modifica la quantità di H_2 gassoso presente all'equilibrio della seguente reazione:

$\text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ da bilanciare

$\Delta H^\circ = -150 \text{ kJ}$ in un recipiente chiuso a 400°C

- un aumento di temperatura
- il raddoppio del volume a disposizione
- l'aggiunta di $\text{H}_2\text{O(g)}$
- l'aggiunta di un catalizzatore

Motivare le risposte.

Risp.

$3 \text{ Fe(s)} + 4 \text{ H}_2\text{O(g)} = \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4 \text{ H}_2\text{(g)}$ da bilanciare

A. il ΔH° è minore di zero quindi un aumento della temperatura comporta una diminuzione del valore numerico della K_{eq} e quindi anche una diminuzione della quantità di H_2 gas presente all'equil. B. stesso numero di moli gas e quindi non accade niente. C. La reazione si sposta verso destra e quindi aumenta la quantità di H_2 gas. D. il catalizzatore influenza la v di reazione e non la quantità di H_2 gas

Esercizio 5 (Punti 3)

Il fluoruro di calcio, CaF_2 ($K_{ps} = 3.9 \cdot 10^{-11}$) risulta più solubile in acqua pura o in una soluzione acquosa di 0.1 M di KF? Motivare la risposta.

Risp.

$\text{CaF}_2\text{(s)} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ e $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 3.9 \cdot 10^{-11}$.

E' più solubile in acqua pura. Nella soluzione contenete il KF l'elevata concentrazione di ioni F^- sposta a sinistra l'equilibrio di solubilità deprimendo la dissoluzione del sale (Effetto dello ione comune).

Esercizio 6 (Punti 3)

Calcolare il ΔG , a 25°C , della reazione $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)}$ quando in un recipiente si mette CO alla pressione di 1 atm, O_2 alla pressione di 2 atm e CO_2 alla pressione di 5.5 atm. Indicare in quale direzione procede la reazione.

Risp.

$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ -394 kJ/mol

$\text{CO} \rightarrow \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ 137 kJ/mol

 $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)}$ -257 kJ/mol

$\Delta G = -257000 + 8.31 \cdot 298 \ln \frac{5.5}{1 \cdot 2^{1/2}} = -253.6 \text{ kJ}$

La reazione procede verso destra.

Esercizio 7 (Punti 3)

Come aumentereste la velocità di una reazione esotermica senza abbassarne la resa?

Risp.

Usando un catalizzatore, che fa diminuire la E_a . Alzando la T diminuisce la resa la reazione si sposta a sinistra.

Esercizio 8 (Punti 4)

Prevedere quali dei seguenti metalli non resistono all'azione corrosiva di una soluzione acquosa di HBr 1M: Zn, Ag, Al, Cu. Scrivere le reazioni associate al fenomeno di corrosione. Indicare brevemente anche due metodi che possono essere impiegati per impedire il fenomeno della corrosione del ferro.

Risp.

HBr è un acido forte dissociato in H_3O^+ e Br^- . Un metallo può esser ossidato da H_3O^+ solo se il $E^\circ_{\text{Men}^+/\text{Me}}$ è minore di $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}$. Tra i metalli in esame risulta che Zn e Al vengono ossidati secondo le reazioni:

$\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Al} + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \frac{3}{2}\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Il fenomeno può essere impedito per cromatura superficiale (formazione di Cr_2O_3 che passiva il metallo sottostante), formazione di acciai inox (lega di Fe con Cr), usando anodi sacrificali di Mg,...

Esercizio 9 (Punti 3)

Stabilire qualitativamente (senza usare le tabelle) il segno del ΔH° e del ΔS° per la reazione (non bilanciata) $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)}$. Riportare poi in un grafico qualitativo l'andamento di ΔG° in funzione della temperatura, e stabilire a quali temperature la reazione è spontanea in condizioni standard.

Risp. Reazione bilanciata $2 \text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO (g)}$. Si tratta di una reazione di combustione, quindi esotermica ($\Delta H^\circ < 0$), e con aumento di moli gassose, quindi con aumento di entropia ($\Delta S^\circ > 0$). Di conseguenza, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ è una funzione sempre negativa, e decrescente all'aumentare di T: in condizioni standard, la reazione è quindi spontanea a tutte le T.

Esercizio 10 (Punti 3)

In 100 L di acqua vengono disciolti 148 g di Ca(OH)_2 .

- Calcolare il pH della soluzione ottenuta.
- Calcolare la quantità (grammi) di HNO_3 che deve essere aggiunta per avere una soluzione neutra.

Risp.

$$\text{Mol di Ca(OH)}_2 = 148/74 = 2 \text{ mol}$$

$$[\text{Ca(OH)}_2] = 2 \text{ mol} / 100\text{L} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 * [\text{Ca(OH)}_2] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1.4 \text{ e } \text{pH} = 12.6$$

$$\text{mol HNO}_3 = 2 * \text{mol Ca(OH)}_2 = 4 .0 \text{ mol}$$

$$\text{massa} = 4 \text{ mol} * 63 \text{ g/mol} = 252 \text{ g di HNO}_3$$

POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA I PROVA IN ITINERE – 28 Gennaio 2010 - 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 (Punti 3)

In 100 L di acqua vengono disciolti 118 g di Ca(OH)_2 .

- Calcolare il pH della soluzione ottenuta.
- Calcolare la quantità (grammi) di HNO_3 che deve essere aggiunta per avere una soluzione neutra.

Risp.

$$\text{Mol di Ca(OH)}_2 = 118/74 = 1.6 \text{ mol}$$

$$[\text{Ca(OH)}_2] = 1.6 \text{ mol} / 100\text{L} = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 * [\text{Ca(OH)}_2] = 3.18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1.5 \text{ e } \text{pH} = 12.5$$

$$\text{mol HNO}_3 = 2 * \text{mol Ca(OH)}_2 = 3.18 \text{ mol}$$

$$\text{massa} = 3.18 \text{ mol} * 63 \text{ g/mol} = 200 \text{ g di HNO}_3$$

Esercizio 2 (Punti 4)

In un reattore, ad una data temperatura, vengono immesse 1.0 mol di SO_2 e 0.5 mol di O_2 , per cui avviene la reazione $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$. Raggiunto l'equilibrio la pressione totale è 5.0 atm. La miscela viene raffreddata e gorgogliata in una soluzione acida di BaCl_2 per cui precipitano 70.0 g di BaSO_4 secondo la

reazione $\text{SO}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+$. Calcolare la costante K_p per l'equilibrio di formazione di $\text{SO}_3(\text{g})$.

Risp.

mol SO_3 formate = mol $\text{BaSO}_4 = 70/233.3 = 0.3$ mol

$\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 = \text{SO}_3(\text{g})$

1.0 0.5 0.0 inizio

-0.3 -0.15 +0.3 variaz.

0.7 0.35 0.3 equil.

Moli totali = $0.7 + 0.35 + 0.3 = 1.35$ mol

$K_p = p\text{SO}_3 / p\text{SO}_2 * (p\text{O}_2)^{1/2} =$ ricordo che $p = x * P_{\text{tot}} \Rightarrow$

$K_p = (0.3/1.35) * 5.0 \text{ atm} / ((0.7/1.35) * 5.0 \text{ atm}) * ((0.35/1.35) * 5.0 \text{ atm})^{1/2} = 0.38 \text{ atm}^{-1/2}$

Esercizio 3 (Punti 3)

Il solfato di bario, BaSO_4 ($K_{ps} = 1.26 \cdot 10^{-16}$) risulta più solubile in acqua pura o in una soluzione acquosa di 0.1 M di Na_2SO_4 ? Motivare la risposta.

Risp.

$\text{BaSO}_4(\text{s}) = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ e $K_{ps} = 1.26 \cdot 10^{-16}$

E' più solubile in acqua pura. Nella soluzione contenete il Na_2SO_4 l'elevata concentrazione di ioni SO_4^{2-} sposta a sinistra l'equilibrio di solubilità deprimendo la dissoluzione del sale (Effetto dello ione comune).

Esercizio 4 (Punti 4)

Prevedere quali dei seguenti metalli non resistono all'azione corrosiva di una soluzione acquosa di HBr 1M: Zn, Ag, Al, Cu. Scrivere le reazioni associate al fenomeno di corrosione. Indicare brevemente anche due metodi che possono essere impiegati per impedire il fenomeno della corrosione del ferro.

Risp.

HBr è un acido forte dissociato in H_3O^+ e Br^- . Un metallo può esser ossidato da H_3O^+ solo se il $E^\circ_{\text{Men}^+/\text{Me}}$ è minore di $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}$. Tra i metalli in esame risulta che Zn e Al vengono ossidati secondo le reazioni:

$\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Al} + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3/2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Il fenomeno può essere impedito per cromatura superficiale (formazione di Cr_2O_3 che passiva il metallo sottostante), formazione di acciai inox (lega di Fe con Cr), usando anodi sacrificali di Mg,...

Esercizio 5 (Punti 4)

Si consideri la pila $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} 0.1 \text{ M} // \text{Ag}^+ 0.2 \text{ M}/ \text{Ag}$

Scrivere la reazione della pila, disegnare la pila, calcolare la f.e.m. e il ΔG della reazione.

Risp.

$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ ($E^\circ = 0.800\text{V}$); $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ ($E^\circ = -0.447\text{V}$)

$E_{\text{Ag}} = E^\circ + 0.059 \log [\text{Ag}^+] = 0.800 + 0.059 \lg 0.2 = 0.759 \text{ V}$

$E_{\text{Fe}} = E^\circ + 0.059/2 \log [\text{Fe}^{2+}] = -0.447 + 0.059/2 \log 0.1 = -0.476 \text{ V}$

$E_{\text{em}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 0.759 - (-0.476) = 1.235 \text{ V}$

$2\text{Ag}^+ + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Fe}^{2+}$

$\Delta G = -nFDE = -2 * 96485 * 1.235 = -238.32 \text{ kJ}$

Esercizio 6 (Punti 3)

Come aumentereste la velocità di una reazione esotermica senza abbassarne la resa?

Risp.

Usando un catalizzatore, che fa diminuire la E_a . Alzando la T diminuisce la resa la reazione si sposta a sinistra.

Esercizio 7 (Punti 3)

Stabilire qualitativamente (senza usare le tabelle) il segno del ΔH° e del ΔS° per la reazione (non bilanciata) $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$. Riportare poi in un grafico qualitativo l'andamento di ΔG° in funzione della temperatura, e stabilire a quali temperature la reazione è spontanea in condizioni standard.

Risp. Reazione bilanciata $2 C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$. Si tratta di una reazione di combustione, quindi esotermica ($\Delta H^\circ < 0$), e con aumento di moli gassose, quindi con aumento di entropia ($\Delta S^\circ > 0$). Di conseguenza, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ è una funzione sempre negativa, e decrescente all'aumentare di T: in condizioni standard, la reazione è quindi spontanea a tutte le T.

Esercizio 8 (Punti 3)

Quale dei seguenti cambiamenti modifica la quantità di H_2 gassoso presente all'equilibrio della seguente reazione:

$Fe(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + H_2(g)$ da bilanciare

$\Delta H^\circ = 150 \text{ KJ}$ in un recipiente chiuso a 300°C

- un aumento di temperatura
- il raddoppio del volume a disposizione
- la rimozione di $H_2O(g)$
- l'aggiunta di un catalizzatore

Motivare le risposte.

Risp.

$3 Fe(s) + 4 H_2O(g) = Fe_3O_4(s) + 4 H_2(g)$ da bilanciare

A. il ΔH° è maggiore di zero quindi un aumento della temperatura comporta un aumento della quantità di H_2 gas presente all'equil. B. stesso numero di moli gas e quindi non accade niente. C. La reazione si sposta verso sinistra e quindi diminuisce la quantità di H_2 gas. D. il catalizzatore influenza la v di reazione e non la quantità di H_2 gas

Esercizio 9 (Punti 3)

Calcolare il ΔG , a 25°C , della reazione $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ quando in un recipiente si mette CO alla pressione di 1 atm, O_2 alla pressione di 2 atm e CO_2 alla pressione di 4.5 atm. Indicare in quale direzione procede la reazione.

Risp.

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ -394 kJ/mol

$CO \rightarrow C + \frac{1}{2} O_2$ 137 kJ/mol

 $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g)$ -257 kJ/mol

Esercizio 10 (Punti 3)

I seguenti sali vengono disciolti in acqua:

a. cesio cloruro ($CsCl$); b. perclorato di potassio ($NaClO_4$); c. ipoclorito di sodio ($NaClO$)

Dire quale delle soluzioni risultanti avrà un pH maggiore, quale uguale e quale minore di 7. Motivare la risposta.

Risp.

a. $CsCl + H_2O \rightarrow Cs^+ + Cl^-$; pH=7; non si verifica idrolisi, acido e base con. di un acido e un base forte.

b. $KClO_4 \rightarrow K^+ + ClO_4^-$ pH=7; non si verifica idrolisi, acido e base con. di un acido e un base forte..

c. $NaClO + H_2O \rightarrow ClO^- + Na^+$; $ClO^- + H_2O \rightarrow HClO + OH^-$; pH > 7; ClO^- base con. di un acido debole da idrolisi, Na^+ acido con. di una base forte non da idrolisi

$$\Delta G = -257000 + 8.31 * 298 \ln 4.5/1 * 2^{1/2} = -254.1 \text{ kJ}$$

La reazione procede verso destra.