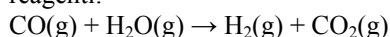


## Esame di Fondamenti di Chimica - Meccanici/Energetici/Aerospaziali I verifica: 30/01/09 - A

**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

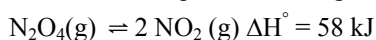
A 295 K, la reazione tra il monossido di carbonio e l'acqua in fase gassosa è del primo ordine rispetto ad entrambi i reagenti:



- a) Scrivere l'equazione cinetica della reazione R: velocità =  $k [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]$   
b) Se la concentrazione di CO è triplicata, come cambia la velocità di reazione? R: Se la concentrazione di CO è triplicata anche la velocità di reazione triplica  
c) Quale effetto avrebbe l'aggiunta di un catalizzatore sulla velocità di reazione? Che cosa è un catalizzatore? R: La velocità della reazione aumenterebbe dato che il catalizzatore è una sostanza che aumenta velocità di una reazione senza subire alcuna variazione chimica complessiva. Fa questo permettendo un meccanismo differente per la reazione, in cui si ha un'energia di attivazione più bassa.

### Esercizio 2 Punti 4

Considerare l'equilibrio del seguente sistema chiuso



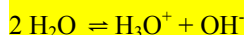
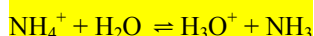
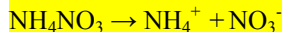
In quale direzione si sposta l'equilibrio quando:

- a) si aggiunge  $\text{N}_2\text{O}_4$  R: destra verso i prodotti per far diminuire la concentrazione di  $\text{N}_2\text{O}_4$   
b) si rimuove  $\text{NO}_2$  R: destra per produrre ancora  $\text{NO}_2$   
c) si aumenta il volume R: si sposta a destra, il sistema si sposta nella direzione che occupa un volume maggiore  
d) si diminuisce la temperatura R: Reazione endotermica equilibrio si sposta a sinistra

### Esercizio 3 Punti 3

Calcolare il pH di una soluzione di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.340 M. La costante di dissociazione ( $K_b$ ) di  $\text{NH}_3$  è  $1.75 \cdot 10^{-5}$  mol/L

R: in solux si stabiliscono i seguenti equilibri



$\text{NH}_4^+$  essendo l'acido coniugato di una base debole produce idrolisi rendendo il pH acido

$$K_{\text{idrolisi}} = [\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] = K_w / K_b = 10^{-14} / 1.75 \cdot 10^{-5} = 5.71 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Dalla reax di idrolisi si ricava che  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3]$

E poichè  $K_{\text{idrolisi}}$  è molto piccola,  $\text{NH}_4^+$  rimane praticamente uguale alla concentrazione iniziale del sale cs quindi

$$\text{H}_3\text{O}^+ = (K_{\text{idrolisi}} \times \text{cs})^{1/2} = (5.71 \cdot 10^{-10} \times 0.34)^{1/2} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(1.39 \cdot 10^{-5}) = 4.86$$

### Esercizio 4 Punti 3

Il prodotto di solubilità di  $\text{AgCl}$  è  $1.8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ . Calcolare la quantità in grammi/litro di  $\text{AgCl}$  che si scioglie in

- a) 1.0 L di  $\text{H}_2\text{O}$  pura  
b) In 1.0 L di soluzione 0.12 M  $\text{NaCl}$

R: a) La  $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$  quindi la Solubilità =  $S = (K_s)^{1/2} = (1.8 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$S = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \times 143.4 \text{ g/mol} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

R: b) Quando  $\text{AgCl}$  viene aggiunto alla soluzione di  $\text{NaCl}$ , gli ioni  $\text{Cl}^-$  spostano a sinistra l'equilibrio di solubilità, di conseguenza la solubilità di  $\text{AgCl}$  diminuisce

$$[\text{Ag}^+] = S \text{ mentre } [\text{Cl}^-] = 0.12 \text{ da } [\text{NaCl}] + S \text{ da } [\text{AgCl}]$$

Essendo  $K_s$  molto piccolo,  $\text{AgCl}$  è poco solubile e la presenza di  $\text{NaCl}$  lo rende ancora meno solubile per cui si può trascurare rispetto a 0.12 e quindi  $[\text{Cl}^-] = 0.12 \text{ mol/L}$

$$K_s = S \times 0.12 \text{ mol/L} = 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ e quindi } S = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{La quantità in grammi/litro } S = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \times 143.4 \text{ g/mol} = 2.15 \cdot 10^{-7} \text{ g/L}$$

### Esercizio 5 Punti 3

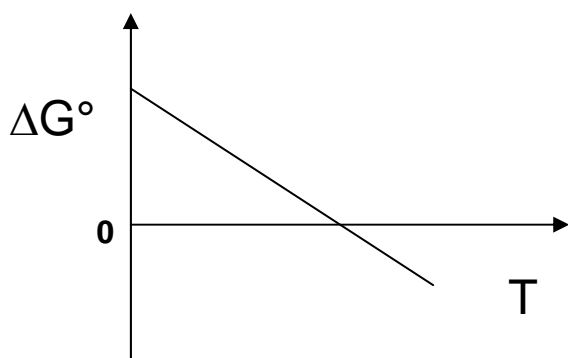
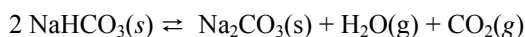
Stabilire se le seguenti affermazioni sono corrette o errate, giustificando sempre la risposta:

- a) Quando ad una soluzione acquosa di acido acetico si aggiunge una soluzione acquosa di cloruro di sodio il pH della soluzione aumenta. R: VERO  $\text{NaCl}$  non ha alcun effetto, ma per aggiunta della soluzione diminuisce la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  e quindi il pH aumenta

- b) Il pH di una base debole  $10^{-2}$  M in soluzione acquosa è minore di 7. R: FALSO il pH deve essere maggiore di 7, trattandosi di una base
- c) In acqua il KCl si scioglie dando un pH neutro. R: VERO Il sale proviene da un acido e una base forte quindi il pH è uguale a 7

#### Esercizio 6 Punti 4

Mostrare l'andamento di  $\Delta G^\circ$  contro T per la reazione di decomposizione termica del bicarbonato di sodio, indicando sul grafico il  $\Delta H^\circ$  e la temperatura di equilibrio. Calcolare la  $K_p$  della reazione a  $600^\circ\text{C}$ .



Infatti  $\Delta H^\circ = (-393.5) + (-241.82) + (-1130.9) - (2 \times -947.7) = 129.18 \text{ kJ/mol}$  e

$\Delta S^\circ = (213.6 + 188.83 + 136) - (2 \times 102.1) = 334.23 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Si tratta di una reazione di decomposizione, quindi endotermica ( $\Delta H^\circ > 0$ ), e con formazione 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 decrescente all'aumentare di T, e si annulla per  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 129.18 \cdot 10^3 \text{ J/mol} / (334.23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 386.5 \text{ K}$

A  $600^\circ\text{C}$ :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 129.18 \text{ kJ/mol} - 873 \text{ K} \cdot (334.23/1000) \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)} = -162.6 \text{ kJ/mol}$ .

Dato che  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ , si ha  $K_p = 5.4 \cdot 10^9 \text{ atm}^2$

#### Esercizio 7 Punti 3

Una pila è costituita da due semielementi:

a) un elettrodo standard  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

b) un elettrodo a idrogeno Pt,  $\text{H}_2(\text{g})$  alla pressione di 1.0 atm, immerso in una soluzione a  $\text{pH} = 5.0$ .

Scrivere le semirazioni che avvengono ai due elettrodi e calcolare la f.e.m della pila

R:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-5}$

Quindi per il semielemento a idrogeno  $E = E^\circ + (0.059 / 2) \log [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.0 + 0.059 / 2 \log (10^{-5})^2 = -0.295 \text{ V}$

$\Delta E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0.337 - (-0.295) = 0.632 \text{ V}$

Catodo:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

Anodo:  $\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

#### Esercizio 8 Punti 4

Su una pila Ferro-Rame così schematizzata:

$\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} 1.0\text{M} // \text{Cu}^{2+} 1.0\text{M} / \text{Cu}$

Calcolare la f.e.m della pila e prevedere come varia la f.e.m della pila dopo le seguenti modifiche:

a: alla soluzione acquosa del semielemento di Cu viene aggiunto Zn in polvere;

b: il setto poroso viene tolto e le due soluzioni vengono messe a contatto diretto

c: calcolare il  $\Delta G^\circ$  della pila

R: poiché il potenziale di riduzione del rame è maggiore del ferro il ferro è il polo negativo e il rame è quello positivo

$E_{\text{m}} = E^+ - E^- = \Delta E^\circ + (0.059/2) \lg [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = (0.34 + 0.44) = 0.78 \text{ V}$

a: L'aggiunta di Zn in polvere  $E^\circ = -0.76\text{V}$  alla soluzione di  $\text{Cu}^{2+}$ , essendo  $E^\circ_{\text{Cu}}$  maggiore  $E^\circ_{\text{Zn}}$ , farà avvenire la reazione  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  con conseguente diminuzione della concentrazione di Cu e quindi della forza elettromotrice della pila.

b: togliere il ponte salino significa provocare il rapido mescolamento delle due soluzioni acquose e mettere in contatto gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  con l'elettrodo di ferro. La reazione redox si compirebbe sulla superficie dell'elettrodo per diretto trasferimento di elettroni tra Fe e gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  con formazione di Cu metallico che si depositerebbe sull'elettrodo rivestendolo. L'apparecchiatura cessa di essere pila e quindi non eroga più corrente.

$$c: \Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot 0.78 = -150 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

### Esercizio 9. Punti 3

Se consideriamo i due metalli Cu e Fe. Quali dei seguenti metalli non reagisce all'azione corrosiva di una soluzione acquosa di HCl 1M? Motivare la risposta.

R:  $\text{Cu} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$  nessuna reazione dato che  $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} < E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$

$\text{Fe} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  quindi subisce corrosione perché  $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} > E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$

### Esercizio 10 Punti 3

Per il sistema  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Il  $\Delta H^\circ$  è 90 kJ/mol e la  $K_c = 1 \times 10^{-16}$  a 25°C

Valutare se la  $K_c$  aumenta o diminuisce con l'aumentare della temperatura. Giustificare la risposta e calcolare la  $K_c$  a 90°C.

R: Essendo  $\Delta H^\circ$  positivo la  $K_c$  aumenta all'aumentare della temperatura. Dall'equazione di Vant'Hoff

$$\ln K_2/K_1 = -\Delta H^\circ/R (1/T_2 - 1/T_1) \text{ si ricava } K_2 = 6.71 \cdot 10^{-14}$$