

**POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA**  
**II PROVA IN ITINERE – 31 Gennaio 2013. 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 (4 punti).** A 500 mL di una soluzione 0.2 M di HCl vengono aggiunti 500 mL di una soluzione 0.2 M di NH<sub>3</sub>. Calcolare il pH della soluzione risultante. (K<sub>b</sub> del NH<sub>3</sub> = 1.75 · 10<sup>-5</sup> mol/L)

Risp:

HCl acido forte, ammoniaca base debole, tra un acido e una base avviene la reazione di neutralizzazione (sale + acqua) ma in questo caso abbiamo la formazione di NH<sub>4</sub><sup>+</sup> che può dare idrolisi. Idrolisi acida.

$$0.2 \times 500 \text{ ml} = 0.1 \text{ mol di H}^+$$

$$500 \text{ ml} \times 0.2 = 0.1 \text{ mol di NH}_3$$

$$\text{Ho quindi } 0.1 \text{ mol di NH}_4^+ \text{ in } 1 \text{ L di soluz che danno idrolisi acida: } [\text{H}^+] = (\text{K}_w/\text{K}_b \times 0.1)^{1/2} = 7.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 5.12$$

**Esercizio 2 (3 punti).** La combustione di 58 g di gas butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) genera un calore pari a 2877 kJ. Scrivere la reazione e sapendo che a 25 °C è ΔG°<sub>sistema</sub> = - 2747 kJ, determinare la variazione di entropia nell'universo.

Risp:

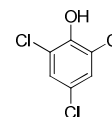
$$\Delta S^{\circ}_{\text{sist.}} = (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ})_{\text{sist}} / T = - 436 \text{ J/K} ; \Delta S^{\circ}_{\text{amb.}} = - \Delta H^{\circ}_{\text{amb.}} / T = 9654 \text{ J/K} ; \Delta S^{\circ}_{\text{tot.}} = 9218 \text{ J/K}$$

$$\text{o } \Delta S^{\circ}_{\text{tot}} = - \Delta G^{\circ} / T = 9218 \text{ J/K (N.B. sistema } \square \text{ reazione)}$$

**Esercizio 3 (3 punti).** I valori di K<sub>a</sub> del fenolo e del 2,4,6-triclorofenolo sono rispettivamente 1.3 · 10<sup>-10</sup> e 1.0 · 10<sup>-6</sup>. Quale è l'acido più forte? Giustificare la diversità della forza acida.



fenolo



2,4,6-triclorofenolo

Risp.

Maggiore è il valore della K<sub>a</sub> maggiore è la forza dell'acido. Il 2,4,6-triclorofenolo è l'acido più forte, perché i 3 atomi di cloro hanno potere elettronegativo più elevato degli atomi di idrogeno da essi sostituiti nel fenolo.

**Esercizio 4 (4 punti).** Si hanno a disposizione tre elettrodi così costituiti:

1) Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1M)

2) C<sub>grafite</sub>/MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (1M), H<sup>+</sup> (1M), Mn<sup>2+</sup> (1M)

3) Cu/Cu<sup>2+</sup> 0.4M

Dire, motivando le risposte,

a) quali elettrodi accoppiare in modo da avere la pila con la maggiore d.d.p. e calcolarne il ΔE.

b) scrivere il processo elettromotore, indicando la direzione degli e<sup>-</sup>.

c) schematizzare graficamente la pila indicandone le varie parti.

Risp:

$$E^{\circ} (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80\text{V} \quad E^{\circ} (\text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}) = +1.51\text{V}$$

$$E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}$$

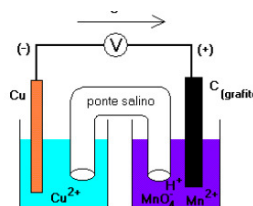
Anche senza calcolare i potenziali delle semicelle si vede subito che per avere la massima d.d.p. si devono utilizzare gli elettrodi 2) e 3).

Processo elettromotore = 5Cu + 2MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 16H<sup>+</sup> → 5Cu<sup>2+</sup> + 2Mn<sup>2+</sup> + 8H<sub>2</sub>O

2) = catodo: E<sub>rid</sub> = E°<sub>2</sub> perché l'elettrodo è STANDARD = +1.51V

3) = anodo: E<sub>ox</sub> = -0.34 - (0.0592/2)log(0.4) = -0.33V

$$\Delta E_{\text{cella}} = E_{\text{ox}} + E_{\text{rid}} = 1.18\text{V}$$



**Esercizio 5 (3 punti).** Spiegare brevemente usando la teoria degli urti (eq. di Arrhenius) l'evolvere di una reazione in fase gas.

Risp:

Vedere slide del corso.

**Esercizio 6 (3 punti).** Calcolare la concentrazione e il pH di una soluzione acquosa satura di  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $K_{ps} = 5.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ ). Dire qualitativamente come varierà la solubilità per aggiunta di: (a) NaCl ; (b)  $\text{CaCl}_2$ ; (c) HCl.

Risp:

$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  è la costante di equilibrio per la reazione  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ . Se si pone  $x = [\text{Ca}^{2+}]$ , allora  $[\text{OH}^-] = 2x$ . Risolvendo  $K_{ps} = 4x^3$ , ottengo  $x = 0.011 \text{ mol/L}$ .  $\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = 1.65$  e  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.35$ . (a) Solubilità invariata; (b) solubilità diminuisce, effetto dello ione a comune ; (c) solubilità aumenta, diminuisce  $[\text{OH}^-]$ .

**Esercizio 7 (4 punti).**

Industrialmente il metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) viene prodotto secondo la reazione:  $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

Il processo è condotto a 500 K ed a tale temperatura  $k_p = 6.09 \cdot 10^{-3}$ .

a) Quanto vale  $\Delta G^\circ$  a 500 K?

b) Supponendo inizialmente  $p(\text{CO}) = 5 \text{ atm}$ ,  $p(\text{H}_2) = 5 \text{ atm}$ ,  $p(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.1 \text{ atm}$ , la reazione sarà spontanea verso destra o verso sinistra? (motivare)

c) Della stessa reazione, riportare in grafico quantitativo e dimensionato l'andamento di  $\Delta G^\circ = f(T)$  e dire per quale valore di T la reazione è in equilibrio in stato standard, in quale intervallo di temperature il processo risulterà spontaneo in stato standard.

d) Che effetto ha un aumento di temperatura sulla reazione e sulla  $K_p$ ?

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k = -8.31 \cdot 500 \cdot \ln(6.09 \cdot 10^{-3}) = +21.2 \text{ kJ/mole}$$

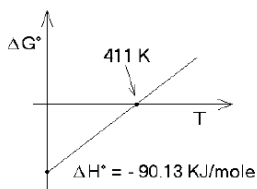
$$Q = 0.1 / [(5^2) \cdot 5] = 0.0008 < k_p \text{ equilibrio spostato verso i prodotti}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H^\circ(\text{CO}) = -90.13 \text{ kJ/mol}$$

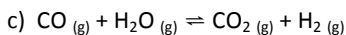
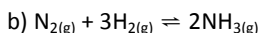
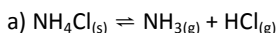
$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - 2S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{CO}) = -219.22 \text{ J/mole}$$

$$T_{eq} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 411 \text{ K} \Rightarrow \text{Spontanea per } T < T_{eq} \text{ ovvero } T < 411 \text{ K}$$

Essendo la reazione esotermica, un aumento di temperatura la sfavorisce e la  $k_p$  diminuisce



**Esercizio 8 (3 punti).** Considerare le seguenti reazioni dal punto di vista termodinamico:



Un aumento di temperatura ha lo stesso effetto sulle tre reazioni? Un aumento di pressione favorisce tutte e tre le reazioni?

Risp:

Aumento di T: a) reazione endotermica  $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} > 0$   $K_{eq}$  aumenta con T; b) reazione esotermica  $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} < 0$   $K_{eq}$  diminuisce all'aumentare di T; c)  $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = -41,2 \text{ kJ}$ , l'aumento di T fa retrocedere l'equilibrio e diminuire K.

Aumento di P: a) aumento di moli gassose. Per Le Châtelier l'equilibrio si sposta a sinistra.

b) diminuzione di moli gassose. Per Le Châtelier l'equilibrio si sposta a destra.

c)  $\Delta n_{\text{gas}} = 0$ , nessuna influenza sull'equilibrio.

**Esercizio 9 (3 punti).** Presentare brevemente di metodi per prevenire e/o ridurre la corrosione.

Risp:

Vedi slide corso

**Esercizio 10 (3 punti)**  $2.00 \text{ m}^3$  di una soluzione a  $\text{pH} = 4.20$  devono essere portati a  $\text{pH} = 9.00$ . Calcolare quanti grammi di CaO devono essere aggiunti.

Risp:

$\text{pH} = 4.20$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $V = 2.00 \times 10^3 \text{ L}$ ;  $n \text{ di } \text{H}_3\text{O}^+ = 1.26 \times 10^{-1} \text{ mol}$ ;  $\text{pH} = 9.00$ ,  $\text{pOH} = 5.00$ ,  $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $V = 2.00 \times 10^3 \text{ L} \Rightarrow n \text{ di } \text{OH}^- = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ;  $n \text{ di } \text{OH}^- \text{ necessarie} = 1.26 \times 10^{-1} \text{ mol}$  (per neutralizzare  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) +  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  (per avere  $\text{pH}=9$ ) =  $1.46 \times 10^{-1} \text{ mol}$ ;  $n \text{ di } \text{CaO} \text{ necessarie} = 1.46 \times 10^{-1} \text{ mol} / 2 = 7.30 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ;  $m \text{ di } \text{CaO} \text{ necessarie} = 7.30 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 56.1 \text{ g mol}^{-1} = 4.10 \text{ g}$

