

POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di Fondamenti di Chimica
II Prova IN ITINERE- 12 Febbraio 2016. 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 (4 punti). Calcolare la forza elettromotrice della pila costituita dalle coppie Ni/Ni²⁺ in cui [Ni²⁺]=1,0x10⁻³ M e Ag/Ag⁺ in cui [Ag⁺]=5,0x10⁻²M. Indicare inoltre se la reazione avviene spontaneamente e la costante di equilibrio.

Soluzione

Considerando che E⁰ (Ag/Ag⁺)=0,799V e E⁰ (Ni/Ni²⁺)=-0,25V, le semi-reazioni e i loro potenziali sono:

$$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} \quad E_{\text{Ni}} = -0,25 - (0,0592/2)\log(1/0,001) = -0,339$$

$$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} \quad E_{\text{Ag}} = 0,799 - 0,0592\log(1/0,025) = 0,722$$

Essendo E_{Ag} > E_{Ni} l'Ag si riduce e il Ni si ossida.

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Ni}} = 1,06\text{V}$$

$$K_{\text{eq}} = [\text{Ni}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2 = 10^{(2 \times DE^0 / 0,0592)} = 3 \times 10^{35}$$

Esercizio 2 (3 punti). Calcolare il K_{ps} di AgBr, sapendo che un elettrodo di Ag immerso in una soluzione satura di AgBr ha un potenziale di 0,437 V rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno.

Soluzione

Per la coppia Ag⁺/Ag E⁰= 0.799 e l'equazione di Nerst è

$$0,437 = 0,799\text{V} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

da cui si ricava [Ag⁺]=7,2x10⁻⁷M, quindi K_{ps}=[Ag⁺][Br⁻]=[Ag⁺]²=5,2x10⁻¹³

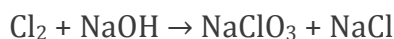
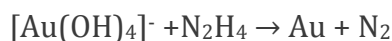
Esercizio 3 (3 punti). Il prodotto di solubilità del CaF₂ è 3,99x10⁻¹¹. Qual è la sua solubilità in acqua espressa come g/L?

Soluzione

$$K_{\text{ps}} = 3,99 \times 10^{-11} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4x^3 \quad [\text{Ca}^{2+}] = x \quad [\text{F}^-] = 2x$$

$$x = 2,15 \times 10^{-4} \text{mol/L} \times 78,08 = 1,68 \times 10^{-2} \text{g/L}$$

Esercizio 4 (3 punti). Bilanciare le seguenti reazioni di ossido-riduzione in ambiente basico e spiegare il procedimento utilizzato.



Soluzione



Esercizio 5 (3 punti). 3,0 moli di NH_3 sono poste in un recipiente di 2 dm^3 di volume. Quando a 723K si stabilisce l'equilibrio della reazione $\text{NH}_3 = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$ La pressione totale è $1,41 \times 10^7 \text{Pa}$. Calcolare la K_c della reazione.

Soluzione

Indicando con x la quantità di moli di NH_3 dissociata, all'equilibrio abbiamo:

$3-x$ moli di NH_3 ; $\frac{1}{2}x$ moli di N_2 ; $\frac{3}{2}x$ moli di H_2

applicando l'equazione dei gas perfetti

$$(3+x) = 1,41 \times 10^7 \text{Pa} \times 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / 8,314 \times 723 \quad x = 1,7$$

$$K_c = (0,85/2)^{0,5} x (2,55/2)^{1,5} / (1,3/2) = 1,44 \text{ mol dm}^{-3}$$

Esercizio 6 (4 punti). Si calcoli il pH di una soluzione $0,2 \text{ M}$ di H_2SO_4 ($K_{a1} \gg 1$, $K_{a2} = 2,1 \times 10^{-2}$)

Soluzione

Nella prima dissociazione l'acido è forte quindi $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 0,2 \text{ M}$

$$K_{a2} = 2,1 \times 10^{-2} = [\text{H}^+][\text{HSO}_4^-] / [\text{SO}_4^{2-}] = (0,2+x)(x) / (0,2-x) \quad x = 0,018 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = 0,218 \text{ M} \quad \text{pH} = 0,66$$

Esercizio 7 (4 punti). 3 g di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sono aggiunti a 220 ml di una soluzione acquosa di HClO_2 $0,9 \text{ M}$. Considerando nulla la variazione di volume dovuta all'aggiunta del solido, calcolare il pH della soluzione risultante. $K_a(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$

Soluzione

moli di $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 3/74,09 = 0,041$ moli; moli $\text{HClO}_2 = 0,9 \times 0,22 = 0,198$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ si dissocia liberando $0,082$ moli di OH^- che reagiscono quantitativamente con HClO_2 a dare ClO_2^-

Moli $\text{HClO}_2 = 0,198 - 0,082 = 0,116$; Moli $\text{ClO}_2^- = 0,082$; Si ha quindi una soluzione tampone per cui

$$[\text{H}^+] = K_a [\text{ClO}_2^-] / [\text{HClO}_2] = 1,1 \times 10^{-2} (0,082/0,22) / (0,116/0,22) = 7,78 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = 2,11$$

Esercizio 8. (3 punti)

L'urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ si prepara dalla reazione: $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Determinare il ΔG° della reazione a 80°C e ad 1 atm . ($\Delta H^\circ_f[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = -333,5 \text{ kJ/mol}$; ΔG°_f

$[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = -197,3 \text{ kJ/mol}$).

Soluzione

La reazione di formazione dell'urea è $C(s) + 1/2 O_2(g) + N_2(g) + 2H_2(g) = CO(NH_2)_2$

$\Delta S^0_f = (-333,5 + 197,3) / 298 = 0,457 \text{ kJ/molK}$. Da questo valore per differenza posso ricavare il $S^0(CO(NH_2)_2) = 560,9 - 457 = 105,1 \text{ J/molK}$

Quindi $\Delta G_{rea}(353K) = -134,02 - [353(-0,425)] = 16,1 \text{ kJ}$

Esercizio 9 (3 punti). Per la reazione $O_2(g) + NO_2(g) \leftrightarrow O_3(g) + NO$ all'equilibrio a $100^\circ C$ il ΔH°_{rea} vale $199,8 \text{ kJ}$ e il ΔS°_{rea} vale $4,6 \text{ J/K}$. Calcolare il ΔG° e il ΔG alla stessa temperatura, quando i reagenti e i prodotti sono inseriti nel reattore con le seguenti pressioni parziali: $p_{NO_2} = 1 \text{ atm}$; $p_{O_2} = 0,5 \text{ atm}$; $p_{NO} = 1,2 \text{ atm}$; $p_{O_3} = 1 \text{ atm}$. Commentare anche sulla spontaneità della reazione e se è favorita termodinamicamente.

Soluzione

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 199,8 - 373 \times 0,0046 = 198,1 \text{ kJ}$

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = 198100 + (8,31 \times 373) \ln(1,2/0,5) = 200,814 \text{ kJ}$. La reazione non è spontanea essendo $\Delta G > 0$

Esercizio 10 (3 punti). La reazione di decomposizione del bisolfuro di carbonio CS_2 a CS e zolfo è del primo ordine con $k = 2,8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a $1000^\circ C$. Calcolare: a) $t_{1/2}$ alla stessa temperatura; b) i giorni che devono passare affinché $2,00 \text{ g}$ del campione CS_2 si decompongano fino a rimanere $0,75 \text{ g}$ di CS_2 ; c) i grammi di CS_2 rimangono dopo $45,0$ giorni.

Soluzione

a) Applicando la formula $t_{1/2} = \ln 2 / k$ si ha $t_{1/2} = 0,693 / 2,8 \times 10^{-7} = 2,5 \times 10^6 \text{ s}$

b) Applicando la formula $\ln [A]_0 / [A]_t = kt$ si ha $\ln 2,00 / 0,75 = 2,8 \times 10^{-7} t$ Da cui $0,981 = 2,8 \times 10^{-7} t$
 $t = 3,5 \times 10^6 \text{ s}$ poiché $1 \text{ giorno} = 24 \text{ h} \times 3600 \text{ s/h} = 86400 \text{ s}$ i giorni sono pari a $3,5 \times 10^6 / 86400 = 41 \text{ giorni}$

c) Dopo 45 giorni, ovvero dopo $86400 \times 45,0 = 3,9 \times 10^6 \text{ s}$ si avranno applicando la formula

$\ln [A]_0 / [A]_t = kt$ e sostituendo i valori noti:

$\ln 2,00 / X = 2,8 \times 10^{-7} \times 3,9 \times 10^6 = 1,09$, $2,7181,09 = 2,97 = 2,00 / X$, $X = 0,67 \text{ g}$