

POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di Fondamenti di Chimica
II Prova IN ITINERE- 12 Febbraio 2016. 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). Calcolare la forza elettromotrice della pila costituita dalle coppie Ni/Ni²⁺ e Co/Co²⁺: a) alle condizioni standard; b) quando [Ni²⁺]=1,0x10⁻²M e [Co²⁺]=1,5x10⁻¹M. Per ogni caso indicare in quale senso procede la reazione complessiva e la costante di equilibrio.

Soluzione

Considerando che E⁰ (Co/Co²⁺)=-0.277 V e E⁰ (Ni/Ni²⁺)=-0,25 V. Nel caso

a) essendo E⁰ (Ni/Ni²⁺)> E⁰ (Co/Co²⁺) il Co si ossida e il Ni²⁺si riduce e

la fem= E⁰ (Ni/Ni²⁺)- E⁰ (Co/Co²⁺)=0,027V; Keq=[Co²⁺]/[Ni²⁺]=10^{(2x0.027)/0.0592}= 8,2

b) E_{Ni}=-0,25- (0,0592/2)log(1/0.01)= -0.309; E_{Co}=-0,277- (0,0592/2)log(1/0.15)= -0.301

In questo caso il potenziale del Ni è maggiore di quello del Co, quindi la reazione avviene in senso opposto. fem= E(Co/Co²⁺)- E(Ni/Ni²⁺)=0,008. K è l'inverso della costante trovata nel caso a.

Esercizio 2 (3 punti). Calcolare il potenziale di cella di un semi-elemento formato da: a) una bacchetta di Ag immerse in una soluzione satura di AgCl; b) una bacchetta di Ag immersa in una soluzione 1,00 M di KCl che contenga AgCl precipitato. K_{ps}(AgCl=2,80x10⁻¹⁰).

Soluzione

La semireazione che avviene è Ag⁺+e⁻ = Ag E= E⁰ -0,0592 log (1/[Ag⁺]). Nel caso

a) [Ag⁺]= (2,80x10⁻¹⁰)^{1/2}=1,70x10⁻⁵M, E=0,517V

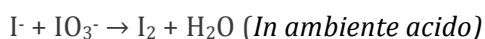
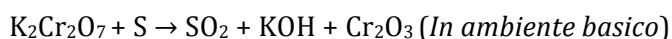
b) [Ag⁺]=2,80x10⁻¹⁰, E=0,234V

Esercizio 3 (3 punti). Una soluzione acquosa contiene FeCl₂ in concentrazione 0.1M. Quale deve essere il pH della soluzione perché il 90% del Fe presente precipiti come Fe(OH)₂. (K_{ps}(Fe(OH)₂=7.6x10⁻¹⁶)

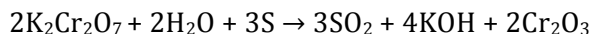
Soluzione

K_{ps}=[Fe²⁺][OH⁻]²=0,01 [OH⁻]²=7.6x10⁻¹⁶, [OH⁻]=(7.6x10⁻¹⁴)^{0.5} =2,76x10⁻⁷. Per precipitare al 90% il pH deve essere 7.44.

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



Soluzione



Esercizio 5 (4 punti). 3,5 moli di N_2O_4 sono poste in un recipiente di $1,0\text{ dm}^3$ di volume e portate ad una certa temperatura. All'equilibrio della reazione $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ il 45% in volume della miscela gassosa è rappresentato da N_2O_4 . Calcolare la costante di equilibrio K_c della reazione.

Soluzione

All'equilibrio le moli di N_2O_4 sono $3,5-x$, quelle di NO_2 sono $2x$. Quindi possiamo dire che $0,45 = (3,5-x)/(3,5+x)$, $x=1,327$, $K_c = [\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4] = (2 \times 1,327)^2/(3,5-1,327) = 3,3\text{ mol dm}^{-3}$

Esercizio 6 (3 punti). Si calcoli il pH di una soluzione $0,050\text{M}$ di Na_2CO_3 . ($K_{b1}(\text{CO}_3^{2-}) = 2,1 \times 10^{-4}$, $K_{b2}(\text{HCO}_3^-) = 2,4 \times 10^{-8}$)

Soluzione

$K_{b1}(\text{CO}_3^{2-}) = 2,1 \times 10^{-4} = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$; $[\text{OH}^-]^2 = 2,1 \times 10^{-4} \times 0,050$; $[\text{OH}^-] = 3,2 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pOH} = 2,49$
il secondo stadio di dissociazione può essere trascurato infatti
 $K_{b2}(\text{HCO}_3^-) = 2,4 \times 10^{-8} = 3,2 \times 10^{-3}x/3,2 \times 10^{-3}$; $x = 2,4 \times 10^{-8}$ che è trascurabile

Esercizio 7 (3 punti). In 100 cm^3 di una soluzione $0,32\text{M}$ di HCl sono sciolti 1 dm^3 di NH_3 (gas) misurati in condizioni standard. Calcolare il pH della soluzione ammettendo che il volume finale sia 100 cm^3 . ($K_b(\text{NH}_3) = 1,85 \times 10^{-5}$)

Soluzione

Il numero di moli di NH_3 è $1,00/22,4 = 4,46 \times 10^{-2}$. Le moli di HCl sono $0,32 \times 0,1 = 3,2 \times 10^{-2}$

La reazione che avviene è $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ Fino a completo esaurimento degli ioni H^+ quindi si formano $3,2 \times 10^{-2}$ moli di ioni ammonio e rimangono $1,26 \times 10^{-2}$ moli di NH_3 . Quindi si forma un tampone e $[\text{OH}^-] = K_b [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 1,85 \times 10^{-5} \times (1,26 \times 10^{-2} / 0,1) / (3,2 \times 10^{-2} / 0,1) = 7,3 \times 10^{-6}\text{M}$, $\text{pOH} = 5,14$ e $\text{pH} = 8,86$

Esercizio 8 (3 punti).

Data la reazione $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ a 1152 K la $K_{\text{eq}} = 0,141\text{ atm}^{-1}$. Se i tre gas hanno pressioni parziali $p_{\text{SO}_3} = 0,10\text{ atm}$, $p_{\text{SO}_2} = p_{\text{O}_2} = 0,20\text{ atm}$, la reazione è all'equilibrio? Specificare in quale direzione procederà la reazione e calcolare il ΔG_{reaz} in queste condizioni

Soluzione

$$Q_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{(0,10)^2}{(0,20)^2 (0,20)} = 1,25$$

$Q > K_p$ $\Delta G_{\text{reaz}} > 0$ procederà verso sinistra

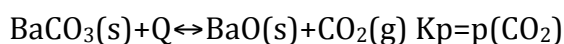
$$\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_{\text{reaz}}^{\circ} + RT \ln Q = -RT \ln K_{\text{eq}} + RT \ln Q = +RT \ln Q/K_{\text{eq}}$$

$$\Delta G_{\text{reaz}} = RT \ln \frac{Q}{K} = 8,31 \times 10^{-3} \times 1152 \ln \frac{1,25}{0,141} = 20,9 \text{ kJ}$$

Esercizio 9(3 punti). Data la reazione endotermica $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ Riscrivere la reazione aggiungendo esplicitamente il simbolo Q dalla parte dove si sviluppa calore. Scrivere la costante di equilibrio K_p e stabilire giustificando la risposta l'effetto sull'equilibrio di:

- (a) aumento di T
- (b) aumento di volume totale a temperature costante
- (c) diminuzione della pressione totale a temperature costante
- (d) aggiunta di BaO a temperatura costante
- (e) aggiunta di CO_2 a temperatura costante

Soluzione



- (a) eq. si sposta a destra direzione che assorbe calore
- (b) eq. si sposta a destra, direzione in cui aumenta il numero di moli gassose
- (c) eq. si sposta a destra, direzione in cui aumenta il numero di moli gassose
- (d) nessun effetto perchè è solido
- (e) eq. si sposta a sinistra per contrastare l'aggiunta di CO_2

Esercizio 10 (3 punti). Nella reazione del secondo ordine $\text{HI} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2$ fatta avvenire ad alta temperatura, la concentrazione iniziale di HI è 0.50 M e dopo 1h e 30min è 0.033 M. Calcolare k e $t^{1/2}$.

Soluzione

Per le reazioni del secondo ordine $1/[A]_t - 1/[A]_0 = kt$ Il tempo totale della reazione è 5400 s

$$1/0.033 - 1/0.50 = k \times 5400; \quad 30.3 - 2 = k \times 5400 \text{ Lmol}^{-1}\text{sec}^{-1}. \text{ Da cui } k = 0.00524 \text{ Lmol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$t^{1/2} = 1/k[A]_0 = 1/0.00524 \times 0.50 = 382 \text{ sec}$$