

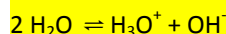
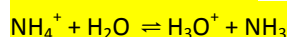
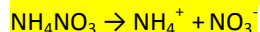
POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA
ESAME del 09 Febbraio 2012. Compito A

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 il pH di una soluzione di NH_4NO_3 0.740 M. La costante di dissociazione (K_b) di NH_3 è $1.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Svolgimento:

in solux si stabilisco i seguenti equilibri



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 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3]$

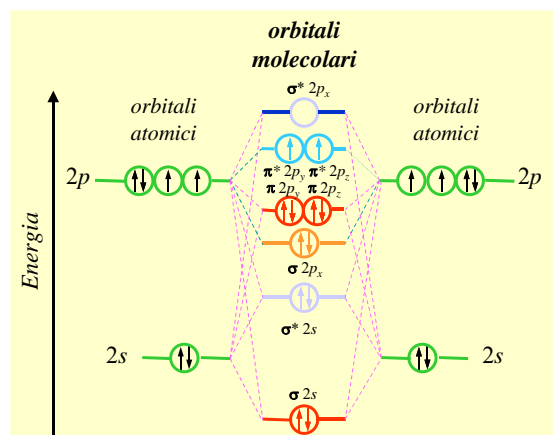
E poichè K_{idrolisi} è molto piccola, NH_4^+ rimane praticamente uguale alla concentrazione iniziale del sale cs quindi

$$\text{H}_3\text{O}^+ = (K_{\text{idrolisi}} \times \text{cs})^{1/2} = (5.71 \cdot 10^{-10} \times 0.74)^{1/2} = 2.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(2.05 \cdot 10^{-5}) = 4.69$$

Esercizio 2 (3 punti): Spiegare attraverso il metodo degli orbitali molecolari perché l'ossigeno molecolare è paramagnetico.

Svolgimento:



Esercizio 3 (3 punti) Una sostanza ha le seguenti caratteristiche:

- 1) E' solubile in acqua
- 2) Il pH della soluzione acquosa è 7
- 3) Conduce la corrente in soluzione acquosa e allo stato fuso, ma non allo stato solido.

Dire, motivando la risposta, quale delle seguenti può essere la sostanza in esame: C_6H_6 ; KCN ; KI ; Zn .

Svolgimento:

KI , perché è l'unica sostanza che si scioglie in H_2O , non dà luogo a reazioni di idrolisi e forma ioni in soluzione e allo stato fuso.

Esercizio 4 (3 punti). Scrivere la geometria molecolare di K_2CO_3 e CH_3CCH . Discutere la geometria e la polarità. A che tipo di solidi potranno dare luogo? Quali di queste sostanze saranno solubili in acqua e quali in CCl_4 ?

Svolgimento:

a) K_2CO_3 solido ionico. triangolare planare in CO_3^{2-} . Solubile in H_2O . b) $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{C-H}$, apolare. Deriva dall'etino: primo C tetraedrico, gli altri due lineari. Solido molecolare a bassa T (a T ambiente è gassoso). Solubile in CCl_4 .

Esercizio 5 (4 punti). Un pistone è adagiato sulla superficie di acqua a 100 °C contenuta in un serbatoio, ed esercita su di essa la pressione di 1 atm. La pressione viene diminuita di una quantità infinitesima (assumiamo che $p_{\text{est}} = \text{cost}$), col risultato di fare evaporare 10 gr. di acqua facendo assorbire 22.2 kJ di calore. Calcolare w , ΔU , ΔH e ΔH_m (molare) per tale processo.

Svolgimento:

Indichiamo con Δn il numero di moli di acqua evaporate:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{PM_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10 \text{ gr}}{18 \text{ gr mol}^{-1}} = 0.56 \text{ moli}$$

Possiamo assumere che il processo avvenga a pressione (esterna) costante, dato che la variazione di pressione è infinitesima. Pertanto,

$$p_{\text{ext}} = \text{cost.} \Rightarrow \Delta H \equiv q = +22.5 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H_m = \Delta H / \Delta n = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variazione di volume del sistema è data da

$$\Delta V = V_f - V_i = (\Delta V)_{\text{liq.}} + V_{\text{vap.}} \simeq V_{\text{vap.}}$$

dove abbiamo assunto trascurabile la variazione di volume di acqua liquida rispetto al volume di vapore prodotto. Per il calcolo di $V_{\text{vap.}}$ assumiamo che il vapore acqueo segua l'equazione di stato dei gas ideali, quindi

$$\Delta V \simeq V_{\text{vap.}} \simeq \frac{\Delta n RT}{p_{\text{ext}}}$$

Il lavoro di espansione contro la pressione esterna risulta dato da

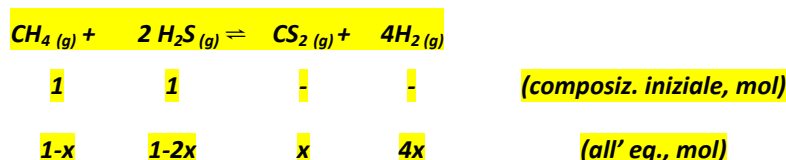
$$w = -p_{\text{ext}} \Delta V = -\Delta n RT = -0.56 \text{ mol} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K} = -1.7 \text{ kJ}$$

Infine,

$$\Delta U = q + w = 22.5 \text{ kJ} - 1.7 \text{ kJ} = 20.8 \text{ kJ}$$

Esercizio 6 (3 punti). 1 mol di CH_4 e 1 mol di H_2S vengono introdotte in un recipiente inizialmente vuoto, alla temperatura T . Si stabilisce l'equilibrio: $\text{CH}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$ (da bilanciare). All'equilibrio la P totale vale 1,00 atm, e la pressione parziale dell'idrogeno vale 0,24 atm. Scrivere l'espressione della K_p e calcolarne il valore alla temperatura T .

Svolgimento:



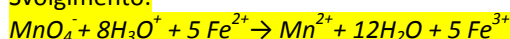
$n_{\text{totali}} = 2 + 2x$. All' eq.: $p_{\text{H}_2} = 0,24 \text{ atm} = (4x / 2 + 2x) * 1,00 \text{ atm}$, da cui $x = 0,136$. Quindi $p_{\text{CO}_2} = (x / 2 + 2x) * 1,00 \text{ atm} = 0,060$

atm. Infine: $K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CS}_2}}{p_{\text{CH}_4}^2 p_{\text{H}_2\text{S}}^2} = \frac{0,24^4 \cdot 0,06}{0,38 \cdot 0,32^2} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^2$

Esercizio 7 (4 punti). Calcolare il potenziale, disegnare la pila e scrivere il processo elettromotore della cella elettrochimica qui riportata, individuando catodo e anodo.

$\text{Pt}/\text{Fe}^{2+} (8,00 \times 10^{-2} \text{ M}); \text{Fe}^{3+} (5,00 \times 10^{-3} \text{ M}) // \text{MnO}_4^- (1,00 \times 10^{-1} \text{ M}), \text{H}_3\text{O}^+ (1,00 \text{ M}); \text{Mn}^{2+} (5,00 \times 10^{-2} \text{ M})/\text{Pt}$

Svolgimento:



$$\Delta E^\circ = 0.74 \text{ V}$$

$$\Delta E = 0.81 \text{ V}$$

Esercizio 8 (3 punti). In 750 litri di acqua si sciolgono 120.0 g di H_2SO_4 , 62.0 g di Na_2O , 25.0 g di KClO_4 e 94.5 g di HNO_3 (*tutti elettroliti forti*). Determinare il pH della soluzione risultante (*ritenere invariato il volume*).

Svolgimento:

KClO_4 è un sale neutro che non idrolizza: ioni spettatori.

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = (120/98) \cdot 2 \text{ mol} + (94.5/63) \text{ mol} = 3.95 \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-) = (62/62) \cdot 2 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{exc}} = 1.95 \text{ mol} / 750 \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M da cui si ricava pH} = 2.6.$$

Esercizio 9 (3 punti).

Il vapore d'acqua, in presenza di metalli e a elevate temperature (vicine o oltre i 1000°C), forma H_2 e si ha contemporaneamente l'ossidazione delle guaine in lega di zirconio che rivestono le pastiglie di combustibile nucleare. (Il nocciolo del reattore di Fukushima ha raggiunto tali elevatissime temperature e l'esplosione ha danneggiato anche la struttura di contenimento vera e propria.) Si scriva la reazione di combustione. Se in un ambiente contenente aria in eccesso, 1,0 kg di idrogeno è fatto bruciare, si calcoli la massa di prodotto formatosi (portato a 25°C) e il calore svoltosi dalla violenta combustione, supponendo la reazione completa.

Svolgimento:

$$\text{Reazione: } 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) ; n_{\text{H}_2} = 1000 \text{ g} / 2 (\text{g/mol}) = 500 \text{ mol, quindi } n_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ mol e m}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 500 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 9 \text{ kg. Calore svolto: } Q = - n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) = 143 \text{ MJ.}$$

Esercizio 10 (3 punti).

Dire, motivando, quali delle seguenti affermazioni sono vere e quali false:

- a) Il sodio ha un'affinità elettronica maggiore rispetto all'alluminio.
- b) Il sodio ha un'energia di ionizzazione maggiore rispetto al cesio.
- c) Il sodio ha un raggio atomico inferiore a quello del magnesio.

Svolgimento:

a) falso

b) vero

c) falso

POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AER-MEC. Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA

ESAME del 09 Febbraio 2012. 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 (3 punti). Il vapore d'acqua, in presenza di metalli e a elevate temperature (vicine o oltre i 1000°C), forma H_2 e si ha contemporaneamente l'ossidazione delle guaine in lega di zirconio che rivestono le pastiglie di combustibile nucleare. (Il nocciolo del reattore di Fukushima ha raggiunto tali elevatissime temperature e l'esplosione ha danneggiato anche la struttura di contenimento vera e propria.) Si scriva la reazione di combustione. Se in un ambiente contenente aria in eccesso, 1,5 kg di idrogeno sono fatti bruciare, si calcoli la massa di prodotto formatosi (portato a 25°C) e il calore svoltosi dalla violenta combustione, supponendo la reazione completa.

Svolgimento:

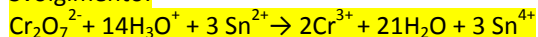
$$\text{Reazione: } 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) ; n_{\text{H}_2} = 1500 \text{ g} / 2 (\text{g/mol}) = 750 \text{ mol, quindi } n_{\text{H}_2\text{O}} = 750 \text{ mol e m}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 750 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 13.5 \text{ kg. Calore svolto: } Q = - n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) = 214.5 \text{ MJ.}$$

Esercizio 2 (4 punti). Calcolare il potenziale, disegnare la pila e scrivere il processo elettromotore della cella elettrochimica qui riportata, individuando catodo e anodo.

$$\text{Pt}/\text{Sn}^{2+} (1.00 \times 10^{-1} \text{ M}); \text{Sn}^{4+} (7.00 \times 10^{-2} \text{ M}) // \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (2.00 \times 10^{-1} \text{ M}), \text{H}_3\text{O}^+ (1.00 \text{ M}); \text{Cr}^{3+} (8.00 \times 10^{-2} \text{ M})/\text{Pt}$$

Svolgimento:



$$\Delta E^\circ = 1.18 \text{ V}$$

$$\Delta E = 1.21 \text{ V}$$

Esercizio 3 (3 punti). In 770 litri di acqua si sciolgono 150.0 g di H_2SO_4 , 62.0 g di Na_2O , 25.0 g di NaNO_3 e 94.5 g di HNO_3 (*tutti elettroliti forti*). Determinare il pH della soluzione risultante (*ritenere invariato il volume*).

Svolgimento:

NaNO_3 è un sale neutro che non idrolizza: ioni spettatori.

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = (120/98) \cdot 2 \text{ mol} + (94.5/63) \text{ mol} = 3.95 \text{ mol}$$

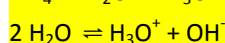
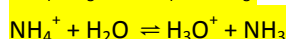
$$n(\text{OH}^-) = (62/62) \cdot 2 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{exc}} = 1.06 \text{ mol} / 770 \text{ L} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M da cui si ricava pH} = 2.86.$$

Esercizio 4 (4 punti): Calcolare il pH di una soluzione di NH_4NO_3 0.140 M. La costante di dissociazione (K_b) di NH_3 è $1.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Svolgimento:

in solux si stabiliscono i seguenti equilibri



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_{idrolisi} è molto piccola, NH_4^+ rimane praticamente uguale alla concentrazione iniziale del sale cs quindi

$$\text{H}_3\text{O}^+ = (K_{\text{idrolisi}} \times \text{cs})^{1/2} = (5.71 \cdot 10^{-10} \times 0.14)^{1/2} = 8.94 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(8.94 \cdot 10^{-6}) = 5.05$$

Esercizio 5 (3 punti). Scrivere la geometria molecolare di K_2CO_3 e CH_3NH_2 . Discutere la geometria e la polarità. A che tipo di solidi potranno dare luogo? Quali di queste sostanze saranno solubili in acqua e quali in CCl_4 ?

Svolgimento:

a) K_2CO_3 solido ionico. triangolare planare in CO_3^{2-} . Solubile in H_2O . c) $\text{H}_3\text{C-NH}_2$. C e N tetraedrici. Polare. Solido molecolare a bassa T (a T ambiente è liquido). Solubile in H_2O , forma legami a idrogeno.

Esercizio 6 (3 punti).

Dire, motivando, quali delle seguenti affermazioni sono vere e quali false:

a) Il sodio ha un'affinità elettronica minore rispetto all'alluminio.

b) Il cesio ha un'energia di ionizzazione minore rispetto al sodio.

c) Il sodio ha un raggio atomico inferiore a quello del magnesio.

Svolgimento:

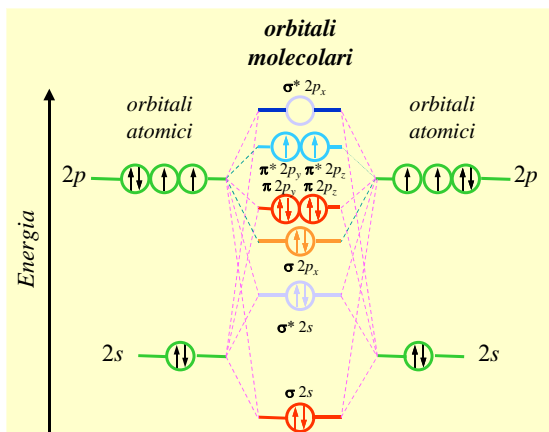
a) vero

b) vero

c) falso

Esercizio 7 (3 punti): Spiegare attraverso il metodo degli orbitali molecolari perché l'ossigeno molecolare è paramagnetico.

Svolgimento:



Esercizio 8 (3 punti) Una sostanza ha le seguenti caratteristiche:

- 1) E' solubile in acqua
- 2) Il pH della soluzione acquosa è 7
- 3) Conduce la corrente in soluzione acquosa e allo stato fuso, ma non allo stato solido.

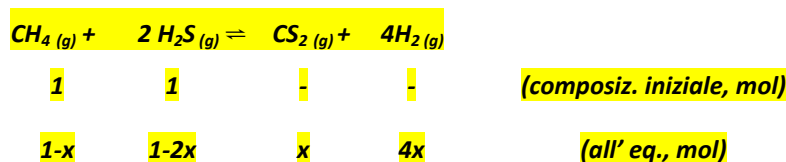
Dire, motivando la risposta, quale delle seguenti può essere la sostanza in esame: C_6H_6 ; LiCN, KCl; Fe.

Svolgimento:

KCl, perché è l'unica sostanza che si scioglie in H_2O , non dà luogo a reazioni di idrolisi e forma ioni in soluzione e allo stato fuso.

Esercizio 9 (3 punti). 1 mol di CH_4 e 1 mol di H_2S vengono introdotte in un recipiente inizialmente vuoto, alla temperatura T. Si stabilisce l'equilibrio: $CH_4 (g) + H_2S (g) \rightleftharpoons CS_2 (g) + H_2 (g)$ (da bilanciare). All'equilibrio la P totale vale 1,00 atm, e la pressione parziale dell'idrogeno vale 0,24 atm. Scrivere l'espressione della K_p e calcolarne il valore alla temperatura T.

Svolgimento:



$n_{totali} = 2 + 2x$. All' eq.: $p_{H_2} = 0,24 \text{ atm} = (4x / 2 + 2x) * 1,00 \text{ atm}$, da cui $x = 0,136$. Quindi $p_{CO_2} = (x / 2 + 2x) * 1,00 \text{ atm} = 0,060$

atm. Infine: $K_p = \frac{p_{H_2}^4 p_{CS_2}}{p_{CH_4}^2 p_{H_2S}^2} = \frac{0,24^4 \cdot 0,06}{0,38 \cdot 0,32^2} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^2$

Esercizio 10 (4 punti). Un pistone è adagiato sulla superficie di acqua a 100 °C contenuta in un serbatoio, ed esercita su di essa la pressione di 1 atm. La pressione viene diminuita di una quantità infinitesima (assumiamo che $p_{est} = \text{cost}$), col risultato di fare evaporare 10 gr. di acqua facendo assorbire 22.2 kJ di calore. Calcolare w, ΔU , ΔH e ΔH_m (molare) per tale processo.

Svolgimento:

Indichiamo con Δn il numero di moli di acqua evaporate:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{PM_{H_2O}} = \frac{10 \text{ gr}}{18 \text{ gr mol}^{-1}} = 0.56 \text{ moli}$$

Possiamo assumere che il processo avvenga a pressione (esterna) costante, dato che la variazione di pressione è infinitesima. Pertanto,

$$p_{ext} = \text{cost.} \Rightarrow \Delta H \equiv q = +22.5 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H_m = \Delta H / \Delta n = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variazione di volume del sistema è data da

$$\Delta V = V_f - V_i = (\Delta V)_{\text{liq.}} + V_{\text{vap.}} \simeq V_{\text{vap.}}$$

dove abbiamo assunto trascurabile la variazione di volume di acqua liquida rispetto al volume di vapore prodotto. Per il calcolo di $V_{\text{vap.}}$ assumiamo che il vapore acqueo segua l'equazione di stato dei gas ideali, quindi

$$\Delta V \simeq V_{\text{vap.}} \simeq \frac{\Delta n RT}{p_{ext}}$$

Il lavoro di espansione contro la pressione esterna risulta dato da

$$w = -p_{ext} \Delta V = -\Delta n RT = -0.56 \text{ mol} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K} = -1.7 \text{ kJ}$$

Infine,

$$\Delta U = q + w = 22.5 \text{ kJ} - 1.7 \text{ kJ} = 20.8 \text{ kJ}$$