

POLITECNICO DI MILANO Scuola 3I Bovisa

II prova in itinere – Fondamenti di Chimica – 20 gennaio 2022

A

(4 punti)

1. **a)** Si consideri la pila così schematizzata: $\text{Cr} / \text{Cr}^{3+} 0.01 \text{ M} // \text{Ni}^{2+} 0.2 \text{ M} / \text{Ni}$. Determinare la polarità della pila, farne un disegno e calcolarne la f.e.m. **b)** Stabilire cosa succede se un oggetto di piombo viene a contatto con una soluzione acquosa di FeCl_3 .

R: **a)** Semireazioni di riduzione: $\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$, $E(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) + (0.059/3) \log [\text{Cr}^{3+}] = -0.78 \text{ V}$; $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$, $E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + (0.059/2) \log [\text{Ni}^{2+}] = -0.28 \text{ V}$. Perciò Ni fa da polo + e Cr da polo -, e la f.e.m. vale $\Delta E = -0.28 \text{ V} - (-0.78 \text{ V}) = 0.50 \text{ V}$. **b)** Il piombo viene ossidato e passa in soluzione come Pb^{2+} , perchè $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) < E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.

(3 punti)

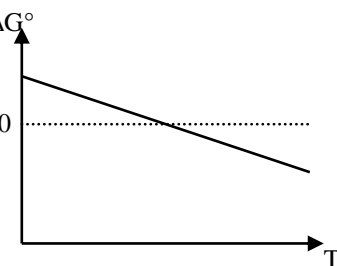
2. La formaldeide CH_2O è preparata industrialmente dall'ossidazione del metanolo CH_3OH con la reazione esotermica (non bilanciata) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ in presenza di un catalizzatore solido. Stabilire se le seguenti affermazioni sono corrette o sbagliate, dandone una giustificazione: **a)** un aumento di temperatura aumenta la quantità di formaldeide all'equilibrio; **b)** una compressione permette di ottenere una maggior quantità di formaldeide; **c)** una compressione rallenta la reazione.

R: Reazione bilanciata: $2 \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. **a) falso:** la reazione è esotermica, quindi un aumento di T fa diminuire la costante di equilibrio. **b) falso:** una diminuzione di volume sposta l'equilibrio a sinistra perché la reazione avviene con aumento del numero di moli gassose. **c) falso:** la reazione viene accelerata perchè aumenta la concentrazione dei reagenti e si favorisce l'adsorbimento sul catalizzatore.

(4 punti)

3. Il ferro metallico può essere ottenuto dal suo ossido FeO ad una temperatura elevata con la reazione $\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ [considerare $\text{C}(\text{s})$ come grafite]. Disegnare il grafico del ΔG° in funzione di T , stabilendo se la reazione è favorita ad alte o a basse T . Calcolare infine la K_{eq} a 1000°C .

R: $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = [\Delta H^\circ_f(\text{CO g}) - \Delta H^\circ_f(\text{FeO s})] = [(-111) - (-272)] \text{ kJ/mol} = 161 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = [S^\circ(\text{Fe s}) + S^\circ(\text{CO g}) - S^\circ(\text{FeO s}) - S^\circ(\text{C graf})] = [27 + 198 - 61 - 6] \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} = 158 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$. E' una reazione endotermica ($\Delta H^\circ > 0$) e disordinante ($\Delta S^\circ > 0$ aumentano le moli gassose), per cui si ha il grafico a fianco: ΔG° si annulla per $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 1019 \text{ K}$. La reazione è favorita alle alte T ($\Delta G^\circ < 0$, per cui $K_{\text{eq}} > 1$). Infine, a 1000°C si ha: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$; $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (161 - 1273 \cdot 0.158) \text{ kJ/mol} = -40 \text{ kJ/mol}$, da cui: $\ln K_{\text{eq}} = -\Delta G^\circ / RT = 40 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} / (8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}) = 3.78$ e $K_{\text{eq}} = e^{3.78} = 44$.



(3 punti)

4. Scrivere l'espressione generale della velocità di una reazione chimica, e spiegare in quali modi la si può modificare, dandone una giustificazione tramite la teoria delle collisioni (o del complesso attivato).

R: La velocità di reazione è data da $v = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$. Quindi v aumenta se diminuisce il volume o se aumenta il numero di moli dei reagenti, perché aumenta la loro concentrazione. Un aumento di T accelera la reazione perché k aumenta con T secondo l'eq. di Arrhenius $k = A \exp(-E_a / RT)$. Un catalizzatore, che non viene consumato nella reazione (si recupera inalterato), permette di accelerare la reazione seguendo una strada diversa con E_a minore. Secondo la teoria delle collisioni, l'aumento di concentrazione rende più frequenti gli urti molecolari, e l'aumento di T aumenta il numero di urti efficaci con $E > E_a$.

(4 punti)

5. Si consideri la pila Daniell $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} 1 \text{ M} // \text{Zn}^{2+} 1 \text{ M} / \text{Zn}$: scrivere la reazione complessiva, e determinarne l'entalpia e l'entropia di reazione, e la variazione di energia libera a 25°C. Spiegare poi che relazione esiste fra il ΔG° e la f.e.m. della pila schematizzata sopra. [Per Cu^{2+} in acqua: $\Delta H^\circ_f = 65 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = -100 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$; per Zn^{2+} in acqua: $\Delta H^\circ_f = -154 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = -112 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$]

R: La reazione è $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$. $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{Zn}^{2+}) - \Delta H^\circ_f(\text{Cu}^{2+}) = -219 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = S^\circ(\text{Cu}) + S^\circ(\text{Zn}^{2+}) - S^\circ(\text{Cu}^{2+}) - S^\circ(\text{Zn}) = (33 - 112 + 100 - 42) \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} = -21 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$. Per cui $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -219 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-0.021 \text{ kJ/(K}\cdot\text{mol)}) = -213 \text{ kJ/mol}$. Siccome $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$, si ottiene $\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ / nF = -2.13 \cdot 10^5 \text{ (J/mol)} / (2 \cdot 96480 \text{ C/mol)} = 1.10 \text{ V}$, che è appunto la f.e.m. della pila Daniell in condizioni standard.

(3+2=5 punti)

6. **a)** Calcolare il pH di una soluzione acquosa di cianuro di potassio KCN 0.15 M. ($K_a \text{ HCN} = 6.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$). Stabilire inoltre che effetto ha sul pH e sulle speci in soluzione l'aggiunta di una soluzione acquosa di acido solforico. **b)** Stabilire se le soluzioni acquose dei seguenti composti sono acide o basiche: **i)** SrO; **ii)** NaNO₃.

R: **a)** In sol. acquosa: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$. $K_b = [\text{HCN}][\text{OH}^-] / [\text{CN}^-] = K_w / K_a = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. All'eq.: $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}] = x$, mentre $[\text{CN}^-] = 0.15 - x \approx 0.15 \text{ mol/L}$, per cui: $K_b = x^2 / 0.15$, da cui $x = 1.56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ e $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_w / [\text{OH}^-]) = 11.2$.

L'acido solforico è un acido forte biprotico: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; l'eq. di CN^- è quindi spostato a destra (si consumano ioni OH^-), con sviluppo di HCN(g) e diminuzione di pH.

b) i) In sol. acquosa $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sr(OH)}_2 \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2 \text{OH}^-$: soluzione basica dovuta alla base forte. **ii)** In sol. acquosa $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$, che dà una soluzione neutra.

(4 punti)

7. Si effettua l'elettrolisi di una soluzione acquosa a pH = 7 di solfato di stagno SnSO_4 1 M usando elettrodi inerti di grafite. Stabilire quali prodotti si ottengono ai due elettrodi, e determinare le masse dei prodotti ottenuti usando una corrente di 1.5 A per 2 h 20 min.

R: Semireazioni catodiche: $\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}$, o $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, con potenziali di riduzione $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$ e $E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) + (0.059/2) \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -0.41 \text{ V}$, per cui si deposita Sn. Semireazione anodica: $6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^-$, con potenziale di riduzione $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0.059/4) \log [\text{H}_3\text{O}^+]^4 = 0.82 \text{ V}$, per cui si ossida l'acqua. La carica passata nel circuito è $Q = i \cdot t = 1.5 \text{ C s}^{-1} \cdot 140 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1} = 1.26 \cdot 10^4 \text{ C}$, per cui $n_{e^-} = 1.26 \cdot 10^4 \text{ C} / 96480 \text{ C mol}^{-1} = 0.13 \text{ mole}^-$. Per cui si ottengono 0.065 mol di Sn, cioè 7.75 g, e 0.033 mol di O₂, corrispondenti a 1.04 g.

(4 punti)

8. Una soluzione acquosa acida contiene ioni Mn^{2+} 0.02 M. Spiegare cosa succede se il pH della soluzione viene portato a 10 per aggiunta di NaOH. [$K_{ps}(\text{Mn(OH)}_2 \text{ s}) = 4 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$]

R: Aggiungendo ioni OH^- , lo ione Mn^{2+} precipita come $\text{Mn(OH)}_2 \text{ s}$. In questo caso, si ha l'equilibrio eterogeneo $\text{Mn(OH)}_2 \text{ (s)} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$. Infatti, a pH = 10, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ M}$, quindi $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$. Il quoziente di reazione è perciò $[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} > K_{ps}$, per cui precipita l'idrossido di manganese solido.