

POLITECNICO DI MILANO Scuola 3I Bovisa

II prova in itinere – Fondamenti di Chimica – 26 gennaio 2018

A

(4 punti)

1. Calcolare il pH di una soluzione acquosa di cloruro d'ammonio 0.20 M. (La K_b di NH_3 vale $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). Stabilire inoltre che effetto ha sulla soluzione l'aggiunta di una soluzione acquosa di acido solforico concentrato.

R: In sol. acquosa: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. $K_a = [\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] = K_w / K_b = 5.6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$. All'eq.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] = x$, mentre $[\text{NH}_4^+] = 0.20 - x$, per cui: $K_a = x^2 / (0.20 - x)$, da cui $x = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ e $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.0$. L'acido solforico è un acido forte biprotico: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; il pH quindi diminuisce e l'eq. di NH_4^+ è spostato a sinistra, impedendo lo sviluppo di NH_3 (g).

(3 punti)

2. In un recipiente chiuso, l'ossido di ferro Fe_2O_3 viene ridotto a ferro metallico a 1100 K con la reazione endotermica $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{C} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe} (\text{s}) + 3 \text{CO} (\text{g})$. Scrivere la costante di equilibrio di questa reazione e stabilire che effetto ha sull'equilibrio: **a)** una aggiunta di carbone; **b)** una compressione; **c)** un riscaldamento del sistema.

R: La costante di equilibrio è data da $K_p = P_{\text{CO}}^3$. **a)** Nessun effetto, perchè C è solido; **b)** l'equilibrio si sposta a sinistra dove c'è un minor numero di moli; **c)** Essendo endotermica, la reazione è favorita perchè aumenta costante di equilibrio.

(5 punti)

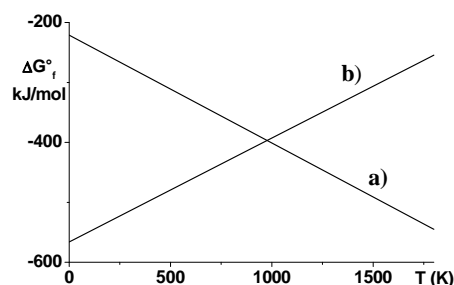
3. Determinare il ΔH° e il ΔS° delle reazioni (non bilanciate) **a)** $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g})$; **b)** $\text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$. Riportare poi in un grafico l'andamento di ΔG° in funzione della temperatura per ciascuna reazione, e stabilire a quali temperature la combustione del carbonio produce prevalentemente CO invece di CO_2 .

R: Reazioni bilanciate **a)** $2 \text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g})$; **b)** $2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 (\text{g})$.

a) $\Delta H^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (\text{CO g}) = -220 \text{ kJ (esotermica)}$; $\Delta S^\circ = 2 S^\circ (\text{CO g}) - 2 S^\circ (\text{C s}) - S^\circ (\text{O}_2 \text{ g}) = (2 \cdot 198 - 2 \cdot 6 - 205) \text{ J K}^{-1} = 179 \text{ J K}^{-1}$ (aumento delle moli gassose).

b) $\Delta H^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2 \text{ g}) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{CO g}) = (2 \cdot (-394) - 2 \cdot (-110)) \text{ kJ} = -568 \text{ kJ (esotermica)}$; $\Delta S^\circ = 2 S^\circ (\text{CO}_2 \text{ g}) - 2 S^\circ (\text{CO g}) - S^\circ (\text{O}_2 \text{ g}) = (2 \cdot 214 - 2 \cdot 198 - 205) \text{ J K}^{-1} = -173 \text{ J K}^{-1}$ (diminuzione delle moli gassose). Dato che $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, si hanno i grafici a lato.

La reazione **a)** che porta alla formazione di CO è favorita rispetto alla formazione di CO_2 ad alte T ($> 989 \text{ K}$).



(4 punti)

4. **a)** Determinare la polarità e la f.e.m. di una pila costituita da un semielemento standard ad idrogeno e dal semielemento $\text{Sn} (\text{s}) / \text{Sn}^{2+} (0.1 \text{ M})$. **b)** Descrivere il fenomeno della corrosione del ferro, scrivendone le reazioni principali, e indicare in che cosa consiste il fenomeno della passivazione mostrato da alcuni metalli, facendone qualche esempio.

R: **a)** Per il semielemento standard ad idrogeno, si ha $E^\circ (\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$, mentre per il semielemento di stagno (semireazione $\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}$) $E = E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + (0.059/2) \log [\text{Sn}^{2+}] = [-0.14 \text{ V} + (0.059/2) \log 0.1] \text{ V} = -0.17 \text{ V}$. Perciò il semielemento a idrogeno fa da polo + e Sn da polo -, e si ha f.e.m. = $E^\circ_+ - E^\circ_- = 0.17 \text{ V}$. **b)** La corrosione del ferro avviene per effetto dell'ossigeno in presenza di umidità: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$; $\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^- \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}$. Successivamente si formano $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeO e Fe_2O_3 che costituiscono la

ruggine. La passivazione, mostrata per esempio da Cr, Zn, Al, consiste nella formazione di un film sottile ma molto aderente di ossido del metallo che isola e quindi protegge il metallo sottostante dall'aria e dall'umidità.

(4 punti)

5. Determinare la massa di Ag_2CO_3 che si scioglie in 2 m^3 di acqua pura [$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ s}) = 8.2 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^3$]. Stabilire inoltre qualitativamente che effetto ha un'aggiunta di cloruro di potassio sulla solubilità di Ag_2CO_3 [si noti che $K_{ps}(\text{AgCl s}) = 1.8 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^2$].

R: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ s}) = 8.2 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^3 = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$. Se x (mol/L) è la solubilità di Ag_2CO_3 : $x = [\text{CO}_3^{2-}]$ e $[\text{Ag}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] = 2x$, per cui si ha: $K_{ps} = x \cdot (2x)^2$, da cui $x = 1.27 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; in 2000 L si scioglieranno perciò 0.254 moli di Ag_2CO_3 , cioè 70.1 g [$M(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 275.8 \text{ g/mol}$]. L'aggiunta di KCl provoca un aumento di $[\text{Cl}^-]$, per cui precipita $\text{AgCl} (\text{s})$. Si ha quindi uno spostamento a destra dell'equilibrio eterogeneo, e un aumento della solubilità di Ag_2CO_3 .

(3 punti)

6. Un oggetto di ferro deve essere placcato in argento con un processo elettrolitico utilizzando una soluzione acquosa contenente AgNO_3 . Stabilire a quale polo della cella elettrolitica va collegato l'oggetto di ferro, determinare i prodotti che si ottengono ai due elettrodi e calcolarne la quantità (in massa se solidi e in volume a 20°C e 1 atm se gassosi) utilizzando una corrente con l'intensità di 1.5 A per $2 \text{ h } 15 \text{ min}$.

R: L'oggetto va posto al catodo (polo \ominus) dove si ha la riduzione $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ per il potenziale di riduzione (0.80 V) maggiore dell'acqua o di H_3O^+ , mentre all'anodo (polo \oplus) si ha l'ossidazione $6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^-$ con sviluppo di ossigeno. La carica passata nel circuito è $1.5 \text{ A} \cdot 8100 \text{ s} = 1.22 \cdot 10^4 \text{ C}$. Le moli di e^- sono $1.22 \cdot 10^4 \text{ C} / 96480 \text{ C mol}^{-1} = 0.126 \text{ mol}$. Si depositano quindi 0.126 mol di Ag , con una massa di 13.6 g . All'anodo si ottengono $0.126 \text{ mol} / 4 = 0.031 \text{ mol}$ di O_2 , che occupano un volume $V = nRT / P = 0.76 \text{ L}$.

(5 punti)

7. Per la reazione $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$ si ha $K_c = 0.0156$ a 520°C . In un reattore, in cui è stato fatto il vuoto, vengono introdotte 3.00 moli di HI , 2.00 mol di H_2 e 3.00 mol di I_2 . Calcolare la composizione all'equilibrio in moli e determinare il ΔG° della reazione. Stabilire infine che effetto ha una compressione sull'equilibrio.

R: Dato che il quoziente di reazione inizialmente vale $Q = (2.00 \text{ mol} \cdot 3.00 \text{ mol}) / (3.00 \text{ mol})^2 = 0.67 > K_p$, la reazione procede verso sinistra.

Bilancio di massa: $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$
 (mol all'eq.) $3.00 + 2x \quad 2.00 - x \quad 3.00 - x$ Per cui: $K_c = (2.00 - x)(3.00 - x) / (3.00 + 2x)^2$, da cui la soluzione accettabile è $x = 1.582$. All'eq. le mol di H_2 e I_2 sono quindi 0.418 mol e 1.418 mol , mentre le moli di HI sono 6.164 mol . Infine: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -8.31 [\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})] \cdot 793 \text{ K} \cdot \ln 0.0156 = 27.4 \text{ kJ/mol}$. La compressione non influenza l'equilibrio perchè non c'è variazione nel numero di moli.

(3 punti)

8. **a)** Spiegare che effetto ha un riscaldamento sulla velocità di una reazione chimica. **b)** Descrivere la funzione di un catalizzatore in una reazione chimica. **c)** Descrivere quale effetto ha sulla velocità di una reazione chimica in fase gassosa un aumento di volume.

R: **a)** Il riscaldamento accelera una reazione chimica perchè aumenta il numero di urti efficaci (molecole con $E > E_a$, dall'eq. di Arrhenius). **b)** E' una sostanza che si recupera inalterata e che permette alla reazione di seguire un diverso percorso con minore energia di attivazione, accelerandola molto. **c)** Un aumento di volume rallenta la reazione per la diminuzione della concentrazione dei reagenti (diminuzione della frequenza degli urti).