

POLITECNICO DI MILANO Scuola 3I Bovisa

II prova in itinere – Fondamenti di Chimica – 13 gennaio 2023

A

(3 punti)

1. Considerare la reazione $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$ e spiegare come la si può accelerare, dandone una giustificazione se possibile anche tramite la teoria delle collisioni (o del complesso attivato).

R: La velocità di reazione è data da $v = k[\text{SO}_2]^\alpha [\text{O}_2]^\beta$, con ordini di reazione $\alpha, \beta > 0$ da determinare sperimentalmente. Quindi v aumenta se aumenta la concentrazione dei reagenti. Un aumento di T aumenta v perché k aumenta secondo l'eq. di Arrhenius $k = A \exp(-E_a/RT)$. Un catalizzatore, che non viene consumato nella reazione (si recupera inalterato), accelera la reazione che segue 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 $E > E_a$.

(3 punti)

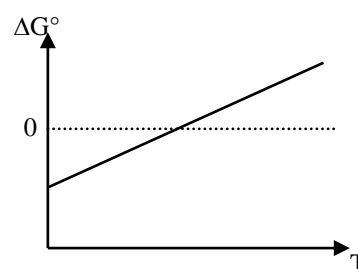
2. Si effettua l'elettrolisi di una soluzione acquosa contenente AgNO_3 in concentrazione 1 M usando elettrodi inerti di grafite. **a)** Stabilire quali prodotti si ottengono ai due elettrodi. **b)** Determinare la quantità dei prodotti che si ottengono al catodo effettuando il processo per 2 h 30 min con una corrente di 2.0 A (come massa se solidi, e come volume a 25°C e 1 atm se gassosi).

R: **a)** Al catodo (polo -) avviene la semireazione di riduzione $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ perché ha il potenziale standard di riduzione più alto ($E^\circ = 0.80 \text{ V}$), mentre all'anodo (polo +) avviene la semireazione di ossidazione $6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^-$ (l'acqua è l'unica specie che può ossidarsi). **b)** La carica totale passata nel circuito è di $2.0 \text{ A} \cdot 9000 \text{ s} = 1.80 \cdot 10^4 \text{ C}$. Le moli di elettroni sono perciò $1.80 \cdot 10^4 \text{ C} / 96480 \text{ C mol}^{-1} = 0.187 \text{ mol}$. La massa di Ag depositato è quindi $0.187 \text{ mol} \cdot 107.9 \text{ g mol}^{-1} = 20.1 \text{ g}$.

(4 punti)

3. Considerare la reazione $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$, e prevederne qualitativamente il calore svolto e la variazione di entropia standard, e disegnare il grafico di ΔG° in funzione di T . Stabilire poi il valore della K_{eq} a 500°C. Giustificare infine perché nella combustione dello zolfo si forma solo SO_2 , anche in base al valore calcolato di K_{eq} .

R: E' una combustione, quindi una reazione esotermica ($\Delta H^\circ_{\text{reaz}} < 0$), con diminuzione di moli gassose, quindi ordinante in cui l'entropia diminuisce ($\Delta S^\circ_{\text{reaz}} < 0$). Infatti: $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = 2 \Delta H^\circ_f [\text{SO}_3 (\text{g})] - 2 \Delta H^\circ_f [\text{SO}_2 (\text{g})] = [2 \cdot (-396) - 2 \cdot (-297)] \text{ kJ} = -198 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = 2 S^\circ_f [\text{SO}_3 (\text{g})] - (2 S^\circ_f [\text{SO}_2 (\text{g})] + S^\circ [\text{O}_2 (\text{g})]) = (2 \cdot 256 - (2 \cdot 248 + 205)) \text{ J/K} = -189 \text{ J/K}$. Da $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ a 773 K si ha $\Delta G^\circ = -52 \text{ kJ}$. Per cui, dato che $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ si ha: $K_{eq} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp[52000 / (8.31 \cdot 773)] = 3.3 \cdot 10^3$. Si forma solo SO_2 per motivi cinetici, in quanto la reazione è molto lenta.



(4+2=6 punti)

4. **a)** Cosa avviene se si aggiunge $\text{SO}_3 (\text{g})$ ad una soluzione acquosa di ossido di calcio? **b)** Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0.20 M di acido formico HCOOH ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$)

R: **a)** L'ossido di calcio CaO in acqua si comporta da base forte: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, dando pH basico. L' SO_3 invece si comporta da acido forte: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$; poi $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Avviene perciò la reazione $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$, spostata a destra, ed il pH quindi diminuisce. Inoltre, si forma anche $\text{CaSO}_4 (\text{s}) \downarrow$. **b)** In sol. acquosa: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Per cui $K_a = [\text{HCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCOOH}] = x^2 / (0.2 - x) \approx x^2 / 0.2$, da cui $x = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ e $\text{pH} = 2.2$.

(4 punti)

5. Il gas di città (o gas d'acqua) è prodotto con la reazione endotermica $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$. Stabilire se queste affermazioni sono vere o false, dandone una giustificazione: **i)** la reazione avviene con un aumento di entropia del sistema; **ii)** un aumento di pressione non cambia la quantità di idrogeno all'equilibrio; **iii)** con un aumento di temperatura si ha più idrogeno all'equilibrio; **iv)** con un aumento di temperatura si arriva prima all'equilibrio.

R: **i) Vero:** l'entropia aumenta per l'aumento delle moli gassose; **ii) Falso:** un aumento di pressione sposta l'equilibrio a sinistra, perché così diminuisce il numero di moli gassose. **iii) Vero:** il processo è endotermico, per cui un aumento di T fa aumentare K_{eq} , quindi le moli di H_2 . **iv) Vero:** un aumento di T accelera sempre una reazione, per cui l'equilibrio è raggiunto prima.

(4 punti)

6. Il calcare, essenzialmente $CaCO_3(s)$, è poco solubile in acqua. Scrivere l'espressione della sua costante del prodotto di solubilità, ed indicare come si può aumentare la solubilità di questo sale così da eliminarne le incrostazioni.

R: In acqua la reazione è $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$, per cui $K_{ps} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$. Dato che in acqua $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$, in cui si riforma l'acido debole HCO_3^- , si deve aggiungere un acido che sposta a destra i due equilibri consumando ioni OH^- . Aggiungo inoltre che con eccesso di acido avviene anche la reazione $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ spostata a destra, che forma quindi H_2CO_3 , il quale a sua volta libera $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$.

(3 punti)

7. In un reattore, in cui è stato fatto il vuoto, vengono introdotte 4 moli di CO , 4 moli di H_2O , 3 mol di CO_2 e 3 mol di H_2 . Per la reazione $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ si ha $K_p = 10$ a $400^\circ C$. Stabilire in che direzione prosegue la reazione, e calcolare la composizione all'equilibrio in moli ed il ΔG° della reazione.

R: Bilancio di massa: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

4	4	3	3	(mol iniziali)
$4-x$	$4-x$	$3+x$	$3+x$	(mol all'eq.)

Dato che il quoziente di reazione inizialmente vale $Q = (3 \text{ mol})^2 / (4 \text{ mol})^2 = 0.56 < K_p$, la reazione procede verso destra. All'eq.: $K_p = (3+x)^2 / (4-x)^2 = 10$, da cui: $(3+x) / (4-x) = 3.162$, e $x = 2.32 \text{ mol}$. Perciò all'eq. si hanno 1.68 mol di CO e di H_2O , e 5.32 mol di CO_2 e H_2 .

Infine: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -8.31 [J / (K \cdot mol)] \cdot 673 K \cdot \ln 10 = -12.9 \text{ kJ / mol}$.

(4 punti)

8. **a)** Una pila è costituita da un semielemento standard ad idrogeno e dal semielemento $Pb(s) / Pb^{2+}(0.01 M)$. Scrivere le semireazioni che avvengono, fare un disegno della pila e determinarne la polarità e la f.e.m. **b)** L'oro, il ferro e l'alluminio si comportano in modo diverso rispetto al fenomeno della comune corrosione: spiegare in che modo e perché.

R: **a)** Semireazioni: $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 H_2O$ $E = E^\circ = 0.00 V$; $Pb^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pb$ $E = E^\circ(Pb^{2+}/Pb) + (0.059/2) \log [Pb^{2+}] = [-0.13 + (0.059/2) \log 0.01] V = -0.19 V$. Perciò il semielemento a idrogeno fa da polo + e Pb da polo -, e si ha f.e.m. = $E^\circ_+ - E^\circ_- = 0.19 V$. **b)** La corrosione dei metalli è legata alla semireazione $O_2 + 4 H_3O^+ + 4 e^- \rightarrow 6 H_2O$ che a $pH = 7$ ha $E = 0.82 V$. L'oro non è quindi ossidato (ha $E^\circ(Au^{3+}/Au) = 1.50 V$), al contrario di ferro e alluminio, dato che $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 V$ ed $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1.66 V$. Però l'alluminio si passiva grazie ad un film compatto ed aderente di Al_2O_3 , mentre la ruggine (ossidi ed idrossidi di ferro) è porosa e poco aderente, per cui la corrosione del ferro avviene liberamente.