

POLITECNICO DI MILANO Scuola 3I Bovisa

II prova in itinere – Fondamenti di Chimica – 20 gennaio 2020

A

(4 punti)

1. **a)** Determinare quante moli di idrossido di magnesio si sciolgono in 10 L di una soluzione acquosa mantenuta a pH 10 [$K_{ps} = 8.9 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$]. **b)** Il carbonato di piombo PbCO_3 è molto poco solubile in acqua: come se ne può aumentare la solubilità?

R: **a)** All'equilibrio si ha $\text{Mg(OH)}_2 (s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, con $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$. Dato che $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$, se x sono le moli di Mg(OH)_2 che si sciolgono per litro, si ha: $K_{ps} = x \cdot (10^{-4} \text{ M})^2 = 8.9 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$, da cui $x = 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, per cui le moli sciolte sono $8.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L} = 8.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. **b)** In acqua si ha: $\text{PbCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$, in cui CO_3^{2-} è una base debole: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. In ambiente acido, si ha $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$, che è spostata a destra, per cui l'acido sposta a destra la reazione di CO_3^{2-} , aumentando la solubilità di PbCO_3 .

(3+2=5 punti)

2. **a)** La comune candeggina è una soluzione acquosa di ipoclorito di sodio NaClO : calcolare il pH di una soluzione 0.5 M di ipoclorito di sodio (per HClO : $K_a = 3.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$). Stabilire anche cosa succede per aggiunta di una base forte. **b)** Dare la definizione di acido e base secondo Brønsted-Lowry e specificare cosa si intende in questo caso per coppie coniugate acido-base, facendone un esempio pratico.

R: **a)** In sol. acquosa NaClO si dissocia in Na^+ e ClO^- , che è una base debole: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$. Se all'equilibrio $x = [\text{OH}^-] = [\text{HClO}]$, per cui $[\text{ClO}^-] = 0.5 \text{ M} - x$, si ha: $K_b = K_w / K_a = 3.13 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} = [\text{HClO}] [\text{OH}^-] / [\text{ClO}^-] = x^2 / (0.5 - x)$, da cui $x = 3.95 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, e $\text{pH} = 10.6$. Una base forte libera ioni OH^- e la reazione si sposta a sinistra, ostacolando la formazione di HClO . **b)** Def. di Brønsted-Lowry, un acido è una specie che cede un protone (H^+) ad una base, che lo accetta: $\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}^+$. Si hanno così due coppie coniugate acido-base HA/A^- e BH^+/B . Un esempio è $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$.

(2+1=3 punti)

3. **a)** La formaldeide CH_2O può essere prodotta in fase gassosa insieme al vapor acqueo facendo reagire a 350°C il metanolo CH_3OH con l'ossigeno usando ossido di ferro come catalizzatore. Scrivere la reazione bilanciata e stabilire che effetto ha la diminuzione di volume sulla velocità e sull'equilibrio di questa reazione giustificando le risposte date. **b)** Descrivere che effetto ha un aumento di temperatura sulla velocità di questa reazione, dandone una spiegazione.

R: **a)** Reazione: $\text{CH}_3\text{OH} (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} (g) + \text{H}_2\text{O} (g)$. Una diminuzione di volume accelera la reazione, in quanto rende più frequenti gli urti (aumenta la concentrazione dei reagenti) e favorisce l'adsorbimento dei reagenti sul catalizzatore solido, ma la sfavorisce come equilibrio (si produce meno CH_2O) perché aumentano le moli gassose. **b)** L'aumento di temperatura accelera la reazione, in quanto ci sono più molecole con energia maggiore dell'energia di attivazione che quindi danno luogo a urti efficaci (eq. di Arrhenius).

(4 punti)

4. **a)** Prevedere qualitativamente il segno del ΔH° e del ΔS° dei seguenti processi, dando una giustificazione della risposta data: i) $\text{Sn} (l) \rightarrow \text{Sn} (s)$; ii) $2 \text{CO} (g) + \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{CO}_2 (g)$. **b)** In una pila chimica, si utilizza un processo spontaneo per ottenere un lavoro utile (lavoro elettrico): che relazione esiste fra la variazione di energia libera del processo ed il lavoro elettrico che si può ottenere in condizioni reversibili, e quindi con la forza elettromotrice?

R: **a)** i) La solidificazione è un processo esotermico ($\Delta H^\circ < 0$) ordinante ($\Delta S^\circ < 0$); ii) E' una combustione, per cui esotermica ($\Delta H^\circ < 0$) ordinante ($\Delta S^\circ < 0$) per la diminuzione di moli gassose. **b)** In condizioni reversibili si ottiene $\Delta G = -W_{\text{elettrico}}$, e siccome $W_{\text{elettrico}} = n F \Delta E$, si

ha $\Delta G = -n F \Delta E$, con $\Delta E = f.e.m.$

(4 punti)

5. La reazione $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$ ha $K_c = 24 (\text{mol/L})^{-1}$ a 250°C . In un reattore di 2.0 L in cui è stato fatto il vuoto vengono introdotte 4.50 mol di PCl_5 . Calcolare la composizione all'equilibrio in moli a 250°C . Stabilire poi che influenza ha sull'equilibrio **a)** una compressione del reattore; **b)** un raffreddamento del sistema.

R: Bilancio di massa: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$
 (mol/L all'eq.) $x \quad x \quad 2.25 - x$ Per cui: $K_c = (2.25 - x) / x^2$, da cui la soluzione accettabile è $x = 0.286 \text{ mol/L}$. All'eq. le moli sono $n(\text{PCl}_3) = n(\text{Cl}_2) = 0.286 \text{ mol/L} \cdot 2.0 \text{ L} = 0.572 \text{ mol}$, e $n(\text{PCl}_5) = 1.964 \text{ mol/L} \cdot 2.0 \text{ L} = 3.93 \text{ mol}$. **a)** Una compressione sposta l'equilibrio a destra perchè la reazione avviene con diminuzione del numero di moli; **b)** La reazione è esotermica, quindi diminuendo T la K_c aumenta (Le Châtelier).

(1+2=3 punti)

6. **a)** Si consideri una pila schematizzata in questo modo: $\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} (1 \text{ M}) // \text{Ni}^{2+} (1 \text{ M}) / \text{Ni}$. Scrivere le semireazioni che avvengono, fare un disegno della pila e determinarne la polarità e la f.e.m. **b)** Spiegare perchè il rame metallico viene attaccato da una soluzione acquosa di acido nitrico, ma non da una di acido cloridrico (in condizioni standard).

R: **a)** Semireazioni: $\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ $E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$; $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ $E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.26 \text{ V}$. Perciò Sn fa da polo + e Ni da polo -, e si ha f.e.m. = $E^\circ_+ - E^\circ_- = 0.12 \text{ V}$. **b)** Sono due acidi forti, ma la semireazione $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ha $E^\circ = 0.00 \text{ V}$, troppo basso per ossidare Cu, perchè $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ ha potenziale di riduzione maggiore ($E^\circ = +0.34 \text{ V}$). Invece con HNO_3 avviene la semireazione $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$ che ha potenziale di riduzione $E^\circ = +0.96 \text{ V}$.

(3 punti)

7. La reazione $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ può essere usata per la produzione di idrogeno. In base ai dati termodinamici, determinare la costante di equilibrio di questa reazione alla temperatura di 415°C .

R: La K_{eq} può essere calcolata con l'eq. $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$, dove $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Usando la legge di Hess: $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2 \text{ g}) - \Delta H^\circ_f(\text{CO g}) - \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O g}) = [-394 + 111 + 242] \text{ kJ} = -41 \text{ kJ}$ e $\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2 \text{ g}) + S^\circ(\text{H}_2 \text{ g}) - S^\circ(\text{CO g}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O g}) = [214 + 131 - 198 - 189] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Per cui $\Delta G^\circ = -41 \text{ kJ} - 688 \text{ K} (-0.042 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Per cui $\ln K = -\Delta G^\circ / RT = 12 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} / (8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 688 \text{ K}) = 2.1$, e $K_{eq} = 8.2$.

(5 punti)

8. Si effettua l'elettrolisi di una soluzione acquosa a pH 7 di NiCl_2 0.01 M usando elettrodi inerti di grafite. Stabilire quali prodotti si ottengono al catodo e all'anodo e stabilire la quantità dei prodotti ottenuti (come massa se solidi e come volume a 15°C e 1 atm se gassosi) usando una corrente di 1.2 A per 3 h 15 min.

R: Semireazioni catodiche: $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$ o $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, con potenziali di riduzione $E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + (0.059/2) \log [\text{Ni}^{2+}] = [-0.26 + (0.059/2) \log 0.01] \text{ V} = -0.32 \text{ V}$ 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 Ni. Semireazioni anodiche: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$ o $6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^-$ con potenziali di riduzione $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - (0.059/2) \log [\text{Cl}^-]^2 = [1.36 - 0.059 \log 0.02] = 1.46 \text{ V}$ e $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0.059/4) \log [\text{H}_3\text{O}^+]^4 = 0.82 \text{ V}$, per cui si sviluppa O_2 . La carica passata nel circuito è $Q = i \cdot t = 1.2 \text{ C s}^{-1} \cdot 195 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1} = 1.4 \cdot 10^4 \text{ C}$, per cui $n_{e^-} = 1.4 \cdot 10^4 \text{ C} / 96480 \text{ C mol}^{-1} = 0.146 \text{ mole}^-$. Per cui si ottengono 0.073 mol di Ni, cioè 4.29 g di Ni, e 0.036 mol di O_2 , cioè $V = nRT/P = 0.85 \text{ L}$ di O_2 .