

**POLITECNICO DI MILANO Scuola 3I Bovisa**  
**II prova in itinere – Fondamenti di Chimica – 21 gennaio 2021**

(4 punti)

1. **a)** Spiegare quali sono le caratteristiche di un catalizzatore, facendone anche un esempio pratico.  
**b)** Spiegare quale è l'effetto di una variazione di temperatura o di volume sulla velocità di una reazione chimica.

**R:** *a) Il catalizzatore è una sostanza che i) viene recuperata alla fine della reazione; ii) permette alla reazione di seguire una strada diversa con una minore energia di attivazione  $E_a$ , rendendola quindi più veloce. b) Un aumento di temperatura aumenta sempre la velocità di reazione perché aumenta il numero di molecole con energia cinetica maggiore di  $E_a$  (eq. di Arrhenius). Anche una diminuzione di volume accelera una reazione, perché aumenta la frequenza degli urti (aumento della concentrazione dei reagenti).*

(3 punti)

2. Il protossido di azoto  $N_2O$  è un gas usato come anestetico (gas esilarante) e come propellente in certe bombolette spray. Scrivere la reazione di formazione di una mole di  $N_2O$  a partire dagli elementi che lo costituiscono, e determinare la costante di equilibrio della reazione a  $500^\circ C$ . Stabilire poi se essa può avvenire spontaneamente in condizioni standard, ed in caso affermativo a quali temperature. [Per  $N_2O(g)$ :  $\Delta H^\circ_f = 82 \text{ kJ/mol}$ ,  $S^\circ = 220 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ ]

**R:** *Reazione:  $N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons N_2O(g)$ . La  $K_{eq}$  si calcola con l'eq.  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ , dove  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . In questo caso:  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(N_2O(g)) = 82 \text{ kJ/mol}$  e  $\Delta S^\circ = S^\circ(N_2O) - S^\circ(N_2) - \frac{1}{2} S^\circ(O_2) = (220 - 192 - 0.5 \cdot 205) \text{ J/(K mol)} = -74.5 \text{ J/(K mol)}$ . Per cui  $\Delta G^\circ = 82 \text{ kJ} - 773 \text{ K} \cdot (-0.0745 \text{ kJ/(K mol)}) = 140 \text{ kJ/mol}$ . Per cui  $\ln K = -\Delta G^\circ / RT = -1.40 \cdot 10^5 \text{ J/mol} / (8.31 \text{ J/(mol K)} \cdot 773 \text{ K}) = -21.8$ , e  $K_{eq} = 3.4 \cdot 10^{-10}$ . In cond. standard  $\Delta G = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ > 0$  a qualsiasi  $T$ , per cui la reazione non avviene mai spontaneamente in condizioni standard.*

(4 punti)

3. Il gas di città (o gas d'acqua) è prodotto con la reazione  $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$  ad alta temperatura. Per questa reazione a  $800 \text{ K}$  la costante di equilibrio vale  $K_c = 4.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ . In un recipiente vuoto col volume di  $50.0 \text{ L}$  si introduce un eccesso di  $C(s)$ ,  $15.0 \text{ mol}$  di acqua e  $5.0 \text{ mol}$  di  $CO$ . Determinare la composizione in moli all'equilibrio a questa  $T$ . Stabilire poi che effetto ha una aggiunta di  $C(s)$  sulla quantità di prodotti all'equilibrio.

**R:** *Bilancio di massa:  $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$   
 (mol/L all'eq.) (ecc.)  $0.3 - x$   $0.1 + x$   $x$  Per cui:  $K_c = x(0.1 + x) / (0.3 - x)$   
 da cui la soluzione accettabile è  $x = 0.0625 \text{ mol/L}$ . All'eq. le moli sono  $n(CO) = 0.1625 \text{ mol/L} \cdot 50 \text{ L} = 8.13 \text{ mol}$ ,  $n(H_2) = 0.0625 \text{ mol/L} \cdot 50 \text{ L} = 3.13 \text{ mol}$ , e  $n(H_2O) = 0.2375 \text{ mol/L} \cdot 50 \text{ L} = 11.88 \text{ mol}$ . L'aggiunta di  $C(s)$  non ha nessun effetto, in quanto è un solido.*

(3 punti)

4. L'idrossido di manganese  $Mn(OH)_2$  è poco solubile in acqua, avendo  $K_{ps} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/L)}^3$ . Calcolare il pH di una soluzione satura di  $Mn(OH)_2$  e spiegare come se ne può aumentare la solubilità.

**R:** *All'equilibrio si ha  $Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 OH^-$ , con  $K_{ps} = [Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ . Se si sciolgono  $x \text{ mol/L}$  di  $Mn(OH)_2$  si hanno in soluzione  $[Mn^{2+}] = x \text{ mol/L}$  e  $[OH^-] = 2x \text{ mol/L}$ , per cui  $K_{ps} = x(2x)^2$ , da cui  $x = 2.15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Per cui  $[OH^-] = 4.31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ , e  $pH = 9.6$ . La solubilità può essere aumentata per aggiunta di un acido forte che sottrae ioni  $OH^-$ , spostando a destra l'equilibrio eterogeneo.*

(3+2=5 punti)

5. **a)**  $1 \text{ m}^3$  di  $SO_3$  gassoso (misurato a  $15^\circ C$  e  $1 \text{ atm}$ ) è disciolto in acqua fino a formare una soluzione col volume di  $1500 \text{ L}$ . Stabilire il pH di questa soluzione. Spiegare cosa succede se poi si

aggiungono 2.0 kg di ossido di calcio, e calcolare il pH finale. **b)** Stabilire se le soluzioni acquose dei seguenti sali sono acide o basiche: i) KCN; ii) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**R:** *a) In sol. acquosa:  $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ ;  $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2 H_3O^+ + SO_4^{2-}$ . le mol di  $SO_3$  sono  $n = PV/RT = 1 \text{ atm} \cdot 1000 \text{ L} / (0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 288 \text{ K}) = 42.3 \text{ mol}$ , che formano 84.6 mol di  $H_3O^+$ . Per cui  $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (84.6 \text{ mol} / 1500 \text{ L}) = -\log (0.0564 \text{ M}) = 1.25$ . In acqua:  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2 OH^-$ , per cui le mol di CaO sono  $2000 \text{ g} / 56 \text{ g mol}^{-1} = 35.7 \text{ mol}$ , e le mol di  $OH^-$  sono 71.4 mol. Resta quindi un eccesso di  $(84.6 - 71.4) \text{ mol} = 13.2 \text{ mol}$  di  $H_3O^+$ , da cui  $pH = -\log (13.2 \text{ mol} / 1500 \text{ L}) = -\log 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 2.06$ . **b) i) In sol. acquosa  $KCN \rightarrow K^+ + CN^-$ :  $K^+$  non reagisce ( $KOH$  è base forte) mentre  $CN^-$  è la base coniugata dell'acido cianidrico  $HCN$  (acido debole), per cui si ha  $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ , per cui si ha una soluzione basica. ii) In sol. acquosa  $Na_2SO_4 \rightarrow 2 Na^+ + SO_4^{2-}$ , che non reagiscono ( $NaOH$  è base forte,  $H_2SO_4$  è acido forte), per cui la soluzione è neutra ( $pH = 7$ ).***

(5 punti)

6. Si effettua l'elettrolisi di una soluzione acquosa a pH 7 di PbBr<sub>2</sub> 0.002 M usando elettrodi di rame. Stabilire quali prodotti si ottengono al catodo e all'anodo, e determinarne la quantità in moli usando una corrente di 2.5 A per 2 h 30 min.

**R:** *Semireazioni catodiche:  $Pb^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pb$ , o  $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 H_2O$ , con potenziali di riduzione  $E(Pb^{2+}/Pb) = E^\circ(Pb^{2+}/Pb) + (0.059/2) \log [Pb^{2+}] = [-0.13 + (0.059/2) \log 0.002] \text{ V} = -0.21 \text{ V}$  e  $E(H_3O^+/H_2) = E^\circ(H_3O^+/H_2) + (0.059/2) \log [H_3O^+]^2 = -0.41 \text{ V}$ , per cui si deposita Pb. Semireazioni anodiche:  $2 Br^- \rightarrow Br_2 + 2 e^-$ ,  $6 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H_3O^+ + 4 e^-$ , oppure  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$  con potenziali di riduzione  $E(Br_2/Br^-) = E^\circ(Br_2/Br^-) - (0.059/2) \log [Br^-]^2 = [1.07 - 0.059 \log 0.004] \text{ V} = 1.21 \text{ V}$ ,  $E(O_2/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) + (0.059/4) \log [H_3O^+]^4 = 0.82 \text{ V}$ ,  $E(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \text{ V}$ , per cui si ossida il rame dell'elettrodo. La carica passata nel circuito è  $Q = i \cdot t = 2.5 \text{ C s}^{-1} \cdot 150 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1} = 2.25 \cdot 10^4 \text{ C}$ , per cui  $n_{e^-} = 2.25 \cdot 10^4 \text{ C} / 96480 \text{ C mol}^{-1} = 0.233 \text{ mole}$ . Per cui si ottengono 0.117 mol di Pb, e 0.117 mol di  $Cu^{2+}$ .*

(4 punti)

7. **a)** Una soluzione di HCl 1 M è in grado di attaccare un campione di bronzo, che è una lega metallica di rame e stagno. Dare una spiegazione di questo fatto, scrivendo anche le reazioni che avvengono. **b)** Spiegare quale è la funzione del ponte salino in una pila come la pila Daniell (pila rame-zinco).

**R:** *a) In acqua:  $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ , per cui  $[H_3O^+] = 1 \text{ M}$ . Semireazione di riduzione:  $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 H_2O$  con  $E = E^\circ = 0.00 \text{ V}$  (condizioni standard). Semireazioni di ossidazioni (al contrario):  $Cu^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$ ,  $E(Cu^{2+}/Cu) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \text{ V}$ ;  $Sn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Sn$ .  $E(Sn^{2+}/Sn) = E^\circ(Sn^{2+}/Sn) = -0.14 \text{ V}$ . Perciò  $H_3O^+$  ossida Sn che ha potenziale di riduzione inferiore, ma non Cu che ha potenziale di riduzione maggiore. **b)** Il ponte salino mantiene la neutralità elettrica delle soluzioni, chiudendo il circuito elettrico grazie al movimento degli ioni, mandando cationi nel semielemento che fa da polo positivo (catodo) ed anioni in quello che fa da polo negativo (anodo).*

(3 punti)

8. L'ammoniaca viene preparata industrialmente a partire dagli elementi. Scrivere la reazione di equilibrio, e stabilire se le seguenti affermazioni sono corrette o sbagliate, dandone una giustificazione: **a)** un aumento di temperatura aumenta la quantità di ammoniaca all'equilibrio; **b)** una compressione permette di ottenere una maggior quantità di ammoniaca; **c)** facendo passare la miscela all'equilibrio in una soluzione acida si ottiene più ammoniaca.

**R:** *La reazione bilanciata è:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ . **a) falso:** la reazione è esotermica, quindi una diminuzione di temperatura fa aumentare la costante di equilibrio. **b) vero:** una diminuzione di volume sposta l'equilibrio a destra perché la reazione avviene con aumento del numero di moli gassose. **c) vero:** l'ammoniaca è una base debole, per cui si scioglie molto in soluzione acida, sottraendo il prodotto della reazione e spostandola quindi a destra.*