

POLITECNICO DI MILANO Scuola 3I Bovisa

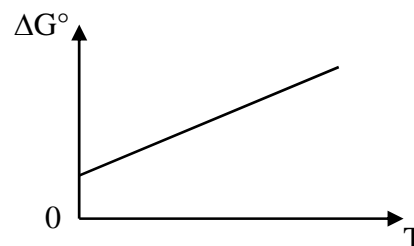
II prova in itinere – Fondamenti di Chimica – 21 gennaio 2019

A

(4 punti)

1. 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 questo composto a partire dagli elementi che lo costituiscono, e determinare l'entalpia e l'entropia della reazione. Mostrare poi graficamente la dipendenza di ΔG° dalla temperatura e stabilire se N_2O è stabile termodinamicamente, e in questo caso in quali condizioni. [Per $N_2O(g)$: $\Delta H^\circ_f = 82 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 220 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$]

R: Per la reaz. $2 N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 N_2O$ ho $\Delta H^\circ = 2 \Delta H^\circ_f(N_2O) = 164 \text{ kJ}$ e $\Delta S^\circ = 2 S^\circ(N_2O) - 2 S^\circ(N_2) - S^\circ(O_2) = -149 \text{ J/K}$. Dato che $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, il grafico di ΔG° in funzione di T è quello mostrato a lato. Dato poi che $\Delta G^\circ > 0$, per la reazione $K_{eq} \ll 1$, per cui il composto non è mai stabile termodinamicamente (tende sempre a decomorsi in N_2 e O_2).



(4 punti)

2. **a)** Si consideri una pila costituita da un semielemento standard ad idrogeno e dal semielemento $Cr(s) / Cr^{3+}(0.025 \text{ M})$. Scrivere le semireazioni che avvengono, e determinare la polarità e la f.e.m. della pila. **b)** Spiegare cosa succede se una lega metallica di zinco e nickel viene attaccata da una soluzione di HCl 1 M .

R: **a)** Semireazioni: $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 H_2O$ $E = E^\circ = 0.00 \text{ V}$; $Cr^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Cr$ $E = E^\circ(Cr^{3+}/Cr) + (0.059/3) \log [Cr^{3+}] = [-0.74 + (0.059/3) \log 0.025] \text{ V} = -0.77 \text{ V}$. Perciò il semielemento a idrogeno fa da polo + e Cr da polo -, e si ha f.e.m. $= E^\circ_+ - E^\circ_- = 0.77 \text{ V}$. **b)** Dati i potenziali di riduzione $2 H_3O^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 + 2 H_2O$ $E^\circ = 0.00 \text{ V}$ ($[H_3O^+] = 1 \text{ M}$), $Zn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn$ $E^\circ = -0.76 \text{ V}$, $Ni^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni$ $E^\circ = -0.26 \text{ V}$, si ha la riduzione di H_3O^+ con sviluppo di idrogeno e l'ossidazione prima di Zn , che ha il potenziale di riduzione minore, e poi di Ni (entrambi i metalli hanno $E^\circ < 0 \text{ V}$).

(4 punti)

3. La reazione $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ può essere utilizzata per produrre idrogeno (usato per esempio nella sintesi dell'ammoniaca). Per la reazione scritta sopra, si ha $K_{eq} = 0.10$ a 690°C . In un reattore, in cui è stato fatto il vuoto, vengono introdotte 3.00 mol di CO e 3.00 mol di H_2O . Calcolare la composizione all'equilibrio in moli a 690°C e stabilire che influenza ha sull'equilibrio una compressione del reattore.

R: Bilancio di massa: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
 (mol all'eq.) $3.00 - x$ $3.00 - x$ x x Per cui: $K_c = x^2 / (3.00 - x)^2$,
 da cui $\sqrt{K_{eq}} = 0.316 = x / (3.00 - x)$. La soluzione accettabile è $x = 0.720$. All'eq. le mol di CO_2 e H_2 sono quindi 0.720 mol , mentre le mol di CO e di H_2O sono 2.28 mol . Una compressione non ha nessun effetto, in quanto il numero di moli non cambia.

(3 punti)

4. Stabilire quali prodotti si ottengono al catodo e all'anodo durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di solfato d'argento Ag_2SO_4 0.01 M in soluzione fortemente acida e stabilire la massa dei prodotti ottenuti usando una corrente di 2.0 A per $2 \text{ h } 30 \text{ min}$.

R: Semireazione catodica: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ $E^\circ = 0.80 \text{ V}$, semireazione anodica: $6 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H_3O^+ + 4 e^-$ $E^\circ = 1.23 \text{ V}$. La carica passata nel circuito è $Q = i \cdot t = 2.0 \text{ C s}^{-1} \cdot 150 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1} = 1.8 \cdot 10^4 \text{ C}$, per cui $n_{e^-} = 1.8 \cdot 10^4 \text{ C} / 96480 \text{ C mol}^{-1} = 0.187 \text{ mol}_{e^-}$. Per cui si

ottengono 0.187 mol di Ag, cioè 20.2 g di Ag, e 0.047 mol di O₂, cioè 1.49 g di O₂.

(3 punti)

5. **a)** Il metanolo viene preparato industrialmente con la reazione $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$ in presenza di un catalizzatore solido. Stabilire che effetto ha la diminuzione di volume sulla velocità di questa reazione. **b)** Descrivere quali sono le caratteristiche di un catalizzatore, specificando anche l'effetto che esso esercita sulla quantità di prodotti ottenuti in una reazione.

R: *a) Accelera la reazione, in quanto rende più frequenti gli urti (aumenta la concentrazione dei reagenti) e favorisce l'adsorbimento dei reagenti sul catalizzatore solido. 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 ma senza alterare l'equilibrio.*

(3+2=5 punti)

6. **a)** Una soluzione acquosa 0.150 M di acido formico HCOOH, un acido debole monoprotico, ha pH = 2.3. Calcolare la K_a dell'acido formico, e stabilire cosa succede per aggiunta di una base forte. **b)** Cosa avviene se si introduce SO₃ (g) in una soluzione acquosa di ossido di sodio?

R: *a) In sol. acquosa: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Da $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ si ottiene $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 0.005 \text{ M} = [\text{HCOO}^-]$, per cui $K_a = [\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCOOH}] = (0.005 \text{ M})^2 / (0.150 - 0.005) \text{ M} = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Con una base forte che libera ioni OH⁻ avviene $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$, spostata a destra, per cui si sposta a destra anche la reazione dell'acido debole. b) L'ossido di sodio Na₂O in acqua si comporta da base forte: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^-$, dando pH basico. L'SO₃ 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.*

(4 punti)

7. **a)** L'idrossido di cobalto Co(OH)₂ è molto poco solubile in acqua [K_{ps} = 2 · 10⁻¹⁶ (mol/L)³]. Descrivere un modo semplice per aumentarne la solubilità. **b)** Si consideri il seguente equilibrio $\text{MgCO}_3 \text{(s)} \rightleftharpoons \text{MgO (s)} + \text{CO}_2 \text{(g)}$ presente in un recipiente chiuso a 650°C. Stabilire quale effetto ha sull'equilibrio i) l'aggiunta di magnesio MgO; ii) un aumento di T; iii) l'introduzione di aria nel recipiente.

R: *a) All'equilibrio si ha $\text{Co(OH)}_2 \text{(s)} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, che è un equilibrio spostato a sinistra ($K_{ps} \ll 1$). L'aggiunta di un acido forte sposta a destra l'equilibrio, in quanto in acqua libera H₃O⁺, che reagiscono con OH⁻ per formare acqua. b) i) Non ha nessun effetto, perchè è un equilibrio eterogeneo, in cui la quantità di ciascuna fase solida è irrilevante; ii) un aumento di T favorisce il processo, dato che è endotermico, aumentando i prodotti tramite un aumento della K_{eq}; iii) nessun effetto, in quanto i gas presenti nell'aria non partecipano alla reazione e non compaiono nella K_{eq}.*

(4 punti)

8. Una soluzione acquosa del volume di 1.5 L contenente 3.5 g del cloruro di un metallo del secondo gruppo presenta una pressione osmotica di 1.52 atm a 25°C. Determinare il peso molecolare del sale ed individuare il metallo in questione.

R: *Il sale in acqua si dissocia: $\text{MeCl}_2 \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, per cui $i=3$. Da $\Pi V = nRT = mRT/M$ si ha $M = mRT / (\Pi V) = 3.5 \text{ g} \cdot 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 3 / (1.52 \text{ atm} \cdot 1.5 \text{ L}) = 112.5 \text{ g mol}^{-1}$. Dato che $PM = 112.5 = P_{\text{Me}} + 2 P_{\text{Cl}}$ si ottiene $P_{\text{Me}} = 41.5$, per cui il metallo è il Ca.*