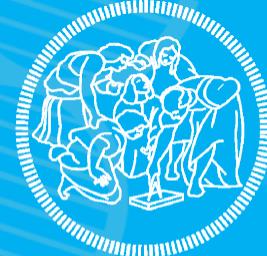


Temi d'esame

II Parziale

Tutor: Alessandro Marchetti



POLITECNICO
MILANO 1863



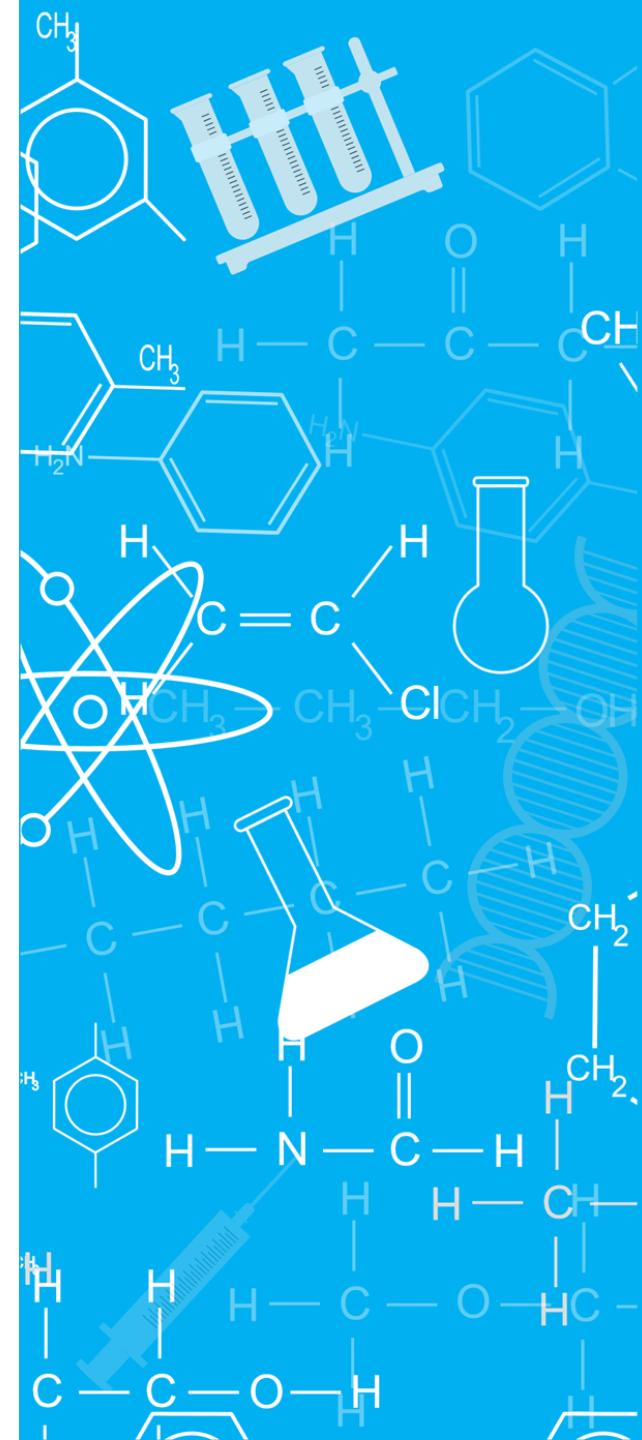
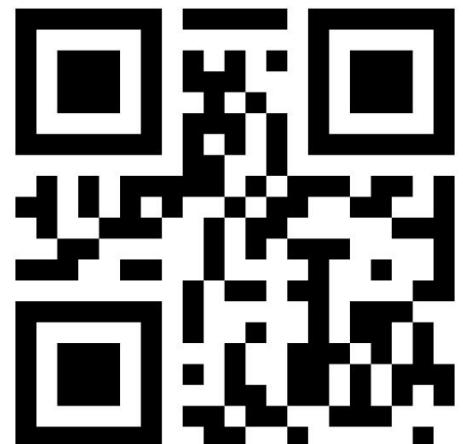
REGISTRAZIONE

Per registrare la tua presenza al tutorato:

- Vai sul sito www.tutorapp.polimi.it
e inserisci il mio codice persona

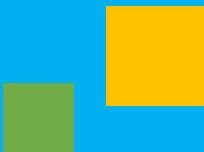
10488783

- Oppure scansiona il QR Code



Temi d'esame

**Equilibrio chimico, Acidi e Basi, Termochimica,
Elettrochimica, Equilibri di solubilità**



ESERCIZI

1. Porre le seguenti sostanze in ordine di entropia molare assoluta (S°) crescente: $\text{NH}_3\text{(g)}$, Hg(l) , $\text{CO}_2\text{(g)}$, Fe(s)

$$S_{\text{gas}} > S_{\text{liq}} > S_{\text{sol}}$$

$$S_{\text{NH}_3\text{(g)}} , S_{\text{CO}_2\text{(g)}} > S_{\text{Hg(l)}} > S_{\text{Fe(s)}}$$

$$\boxed{\begin{array}{ll} \text{CO}_2 & \text{SO}_2 \\ MM_{\text{CO}_2} < MM_{\text{SO}_2} \\ S^\circ_{\text{CO}_2} < S^\circ_{\text{SO}_2} \end{array}}$$

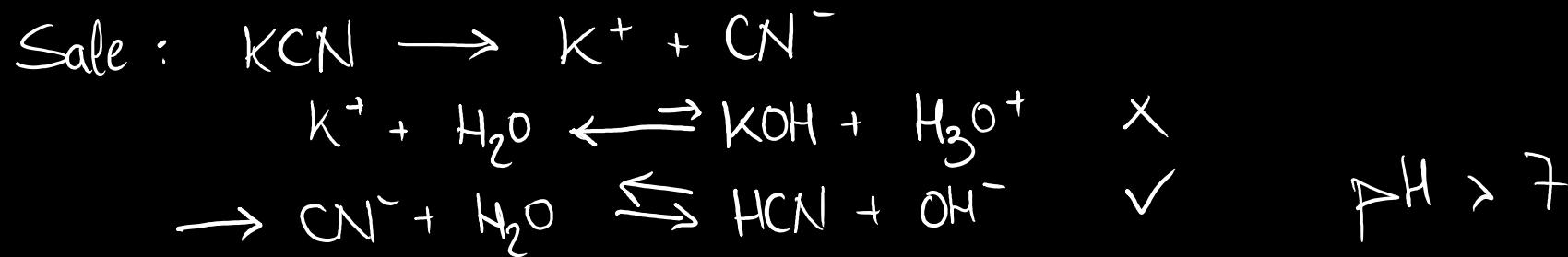
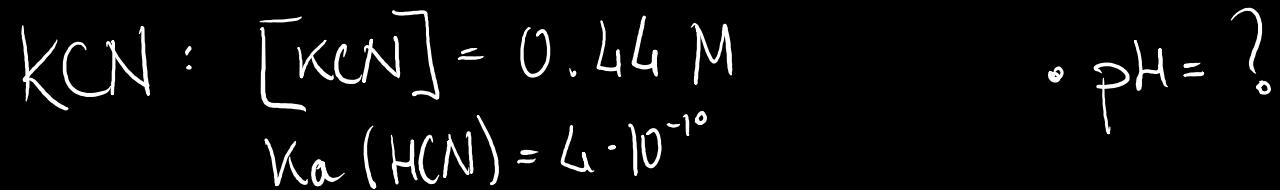
$$S = k_B \cdot \ln(\Omega) \rightarrow \Omega^{\circ} \text{ configurazioni assimibili da un sistema}$$

$$n^{\circ} \text{ atomi di molec } \uparrow \Rightarrow \Omega \uparrow$$

$$S_{\text{NH}_3\text{(g)}} > S_{\text{CO}_2\text{(g)}} > S_{\text{Hg(l)}} > S_{\text{Fe(s)}}$$

ESERCIZI

2. Calcolare il pH a 25 °C di una soluzione acquosa 0.44 M di cianuro di potassio (KCN), sapendo che $K_a(\text{HCN})$ è pari a $4.0 \cdot 10^{-10}$.



$$K_w = K_a \cdot K_b, \text{con } K_b = K_a(\text{HCN}) \cdot k_b(\text{CN}^-) \Rightarrow k_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$$

$$k_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CN}^-]} = \frac{x^2}{C_b - x} \approx \frac{x^2}{C_b}$$

$$C_b = [\text{KCN}] = 0.44 \text{ M}$$

$$\text{hp: } x < 5\% C_b$$

ESERCIZI

$$\Rightarrow x = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{2.5 \cdot 10^{-5} \cdot 0.44} = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

Verifica hp: $x < 5\% C_b$

$$5\% C_b = \frac{5}{100} \cdot 0.44 = 2.2 \cdot 10^{-2}$$
$$x = 3.3 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-] = -\log_{10} (3.3 \cdot 10^{-3}) = 2.48$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 - 2.48 = 11.52 \rightarrow \text{pH} > 7$$

ESERCIZI

3. Considerata la seguente reazione all'equilibrio, avente $\Delta H_R^\circ > 0$:



prevedere l'effetto esercitato sulla posizione dell'equilibrio da: (1) un aumento di pressione; (2) l'aggiunta di NH_4HCO_3 solido; (3) un aumento di temperatura.

$$\Delta H_R^\circ > 0 \Rightarrow \text{ENDOTERMICA}$$

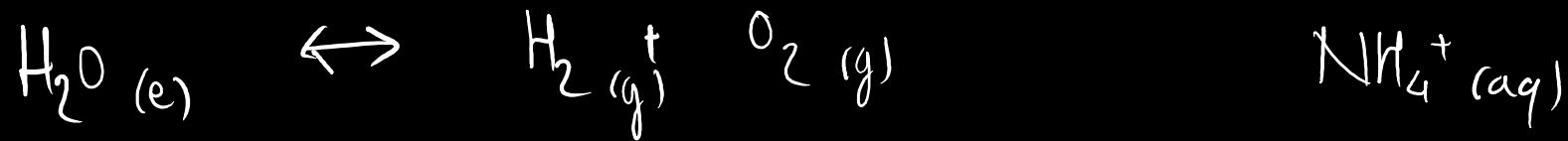
1) $P \uparrow \Rightarrow$ Reazione consuma composti gas per ridurre P
 \Rightarrow Spostamento a SX

2) $NH_4HCO_3(s) \uparrow \Rightarrow$ Aggiunta di (s) in eq. eterogeneo
 \Rightarrow Eq. NON si sposta

3) $T \uparrow \Rightarrow$ Reazione consumare calore per ridurre T
 \Rightarrow Spostamento eq. Verso DX

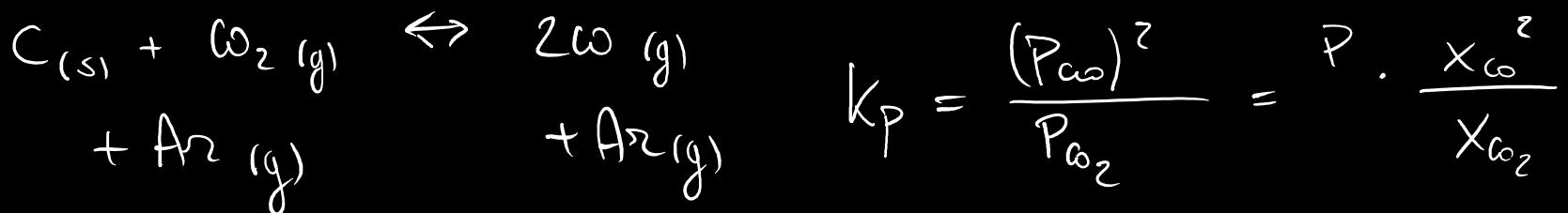
ESERCIZI

$$\left. \begin{array}{l} P \uparrow \\ V = \text{cost} \end{array} \right\} \quad P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} n \uparrow \\ T \uparrow \end{array} \right.$$



$Ar(g) \quad P,T \rightarrow$ Eq. cambia $\rightarrow n_{\text{tot}}(g) \rightarrow C_i(g), P_i(g)$

$Ar(g) \quad V,T \Rightarrow$ Eq. non cambia $\rightarrow K_p$ non dipende da P_{tot}

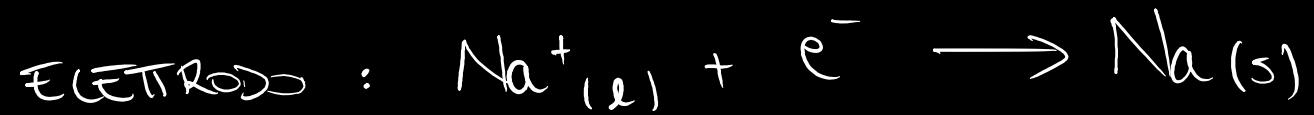


ESERCIZI

4. In una cella elettrolitica contenente cloruro di sodio fuso (NaCl), viene fatta passare una corrente di 3.50 A per 35 minuti. Quale massa di sodio metallico si deposita al catodo?

$$I = 3.50 \text{ A} \quad t = 35 \text{ min}$$

- $m_{\text{Na(s)}} = ?$



$$\text{Faraday : } Q = I \cdot t = n_{\text{e}^-} \cdot F$$

$$\Rightarrow n_{\text{e}^-} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{3.5 \text{ A} \cdot (35 \cdot 60) \text{ s}}{96485 \text{ C/mol}} = 0.0762 \text{ mol}$$

ESERCIZI

$$n_{\text{Na(s)}}^{\text{dep}} = n_{e^-} = 0.0762 \text{ mol}$$

$$\text{MM}_{\text{Na}} = 23 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Na(s)}}^{\text{dep}} = \text{MM}_{\text{Na}} \cdot n_{\text{Na(s)}}^{\text{dep}} = 23 \text{ g/mol} \cdot 0.0762 \text{ mol} = 1.75 \text{ g}$$

ESERCIZI

5. Calcolare la solubilità in acqua a 25 °C di AgI, sapendo che a tale temperatura il prodotto di solubilità di questo sale è $K_{ps} = 1.5 \cdot 10^{-16} \text{ M}^2$.

• $s_{\text{ol}} = ?$



$$K_{ps} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]}{1} = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.5 \cdot 10^{-16} \text{ M}^2} = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

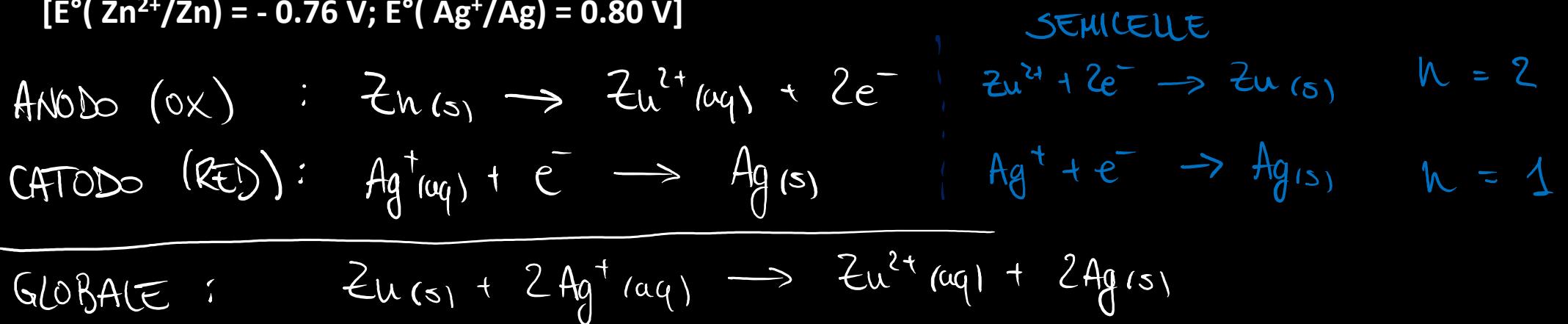
ESERCIZI

6. Per la seguente pila:



indicare la reazione complessiva di cella e calcolare la differenza di potenziale.

$$[E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}]$$



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E^\circ_{\text{cell}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(Q) = (E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{anod}}) - \frac{0.059}{n} \cdot \log_{10}(Q) = \\ &= [E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})] - \frac{0.059}{n} \cdot \log_{10} \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right) = \\ &= [0.8 - (-0.76)] - \frac{0.059}{2} \cdot \log_{10} \left[\frac{0.01}{(0.2)^2} \right] \\ &= 1.58 \text{ V} \end{aligned}$$

ESERCIZI

$$1 \text{ M} = [x] \rightarrow E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(Q)$$
$$\ln \left(\frac{[x]}{[y]} \right)^1 \Rightarrow \ln(1) = 0$$



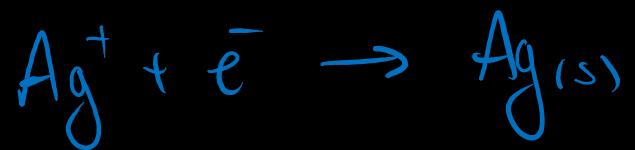
$$Q = \frac{[x] \cdot P_y}{\dots}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ M} \neq [x] \\ T \neq 298 \text{ K} \end{array} \right\}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \left(\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \cdot \ln(Q)$$

↑
DIVERSO $\Delta H = \frac{0.059}{n}$

ESERCIZI



$$E_{\text{cell}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$\Downarrow E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \frac{0.059}{n} \cdot \log_{10} \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

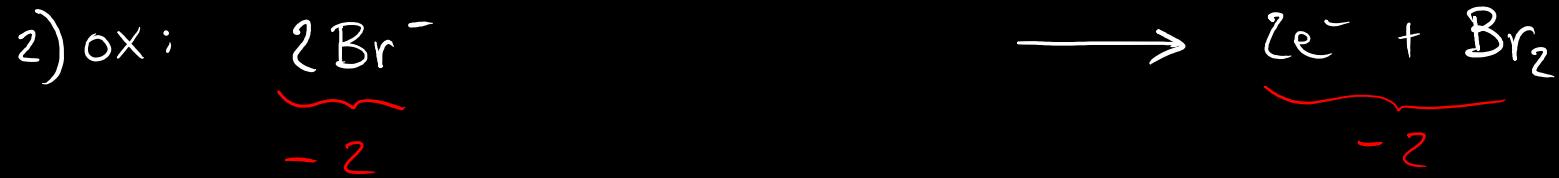
$$n=1$$

ESERCIZI

7. Bilanciare la seguente reazione di ossidoriduzione, che avviene in ambiente acido:



1) Cr da +6 a +3 : si riduce (3e⁻)
Br da -1 a 0 : si ossida (1e⁻)

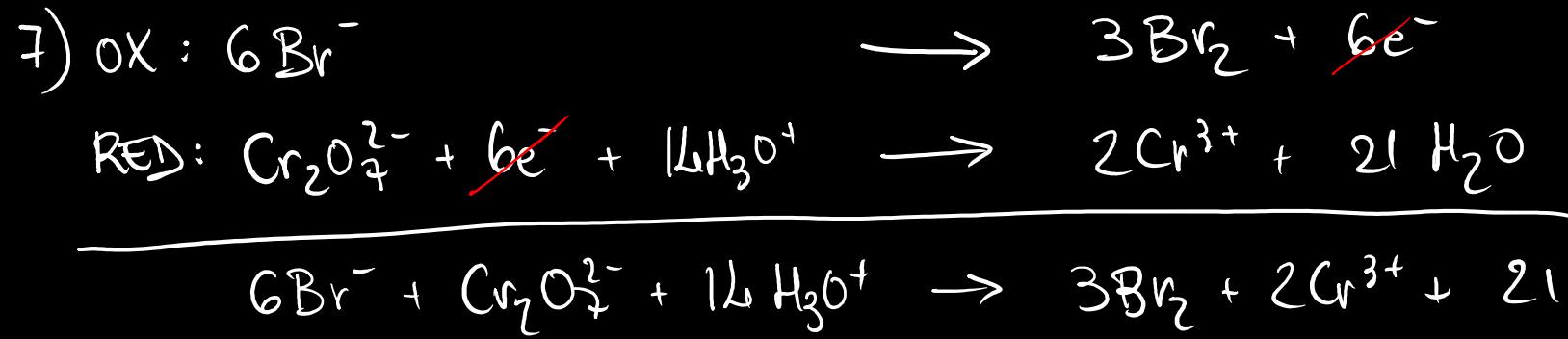


3) Bilanciam. atomi princip. e e⁻

4) Cariche

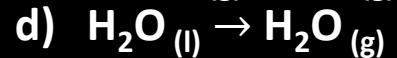
5) H₃O con H₂O

ESERCIZI



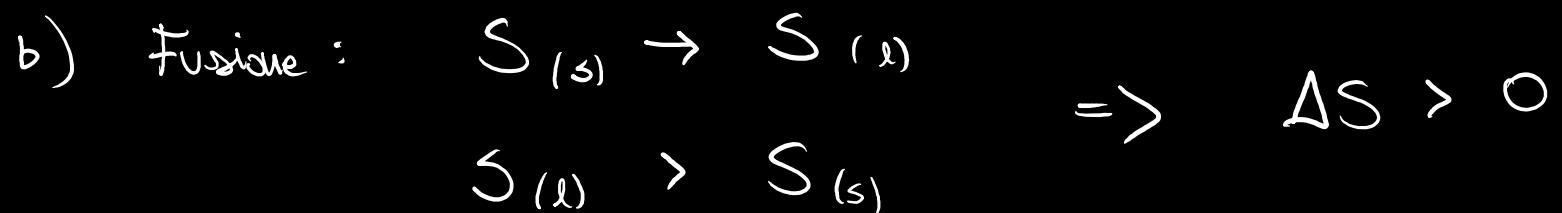
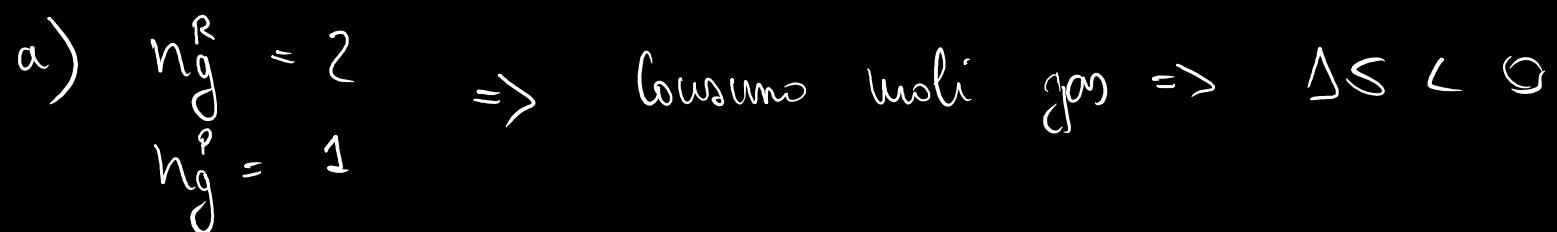
ESERCIZI

8. Tra le seguenti reazioni, individuare quale comporta una diminuzione di entropia del sistema ($\Delta S < 0$):



$\Delta S < 0$  FASE GAS : diminuisce il n° di molli tra reag. e prod.
FASE ETEROG : //

(solo specie gas)



ESERCIZI



$$\begin{aligned} n_g^R &= 2 \\ n_g^P &= 4 \end{aligned} \Rightarrow \text{Aumento specie gas} \Rightarrow \Delta S > 0$$



Evaporaz: $S_{(\text{g})} > S_{(\text{e})} \Rightarrow \Delta S > 0$

ESERCIZI

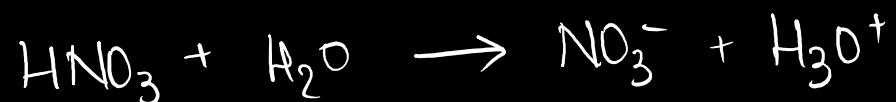
9. 100 mL di una soluzione acquosa di acido nitrico (HNO_3) a $\text{pH} = 0.25$ vengono diluiti con acqua fino a $\text{pH} = 1.10$.
Calcolare il volume finale della soluzione, dopo la diluizione.

$$\text{HNO}_3: \quad \text{pH}_1 = 0.25 \\ V_1 = 100 \text{ mL} = 0.1 \text{ L}$$

$$\text{pH}_2 = 1.10$$

$$\bullet \quad V_2 = ?$$

$$[\text{H}^+] > 10^{-6} \text{ M}$$



$$\text{ACIDO FORTE} \Rightarrow n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

① $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-\text{pH}_1} = 10^{-0.25} = 0.56 \text{ M}$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot V_1 = 0.56 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.1 \text{ L} = 0.056 \text{ mol}$$

ESERCIZI

② $\text{pH}_2 = 1.10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-\text{pH}_2} = 10^{-1.10} = 0.079 \text{ M}$

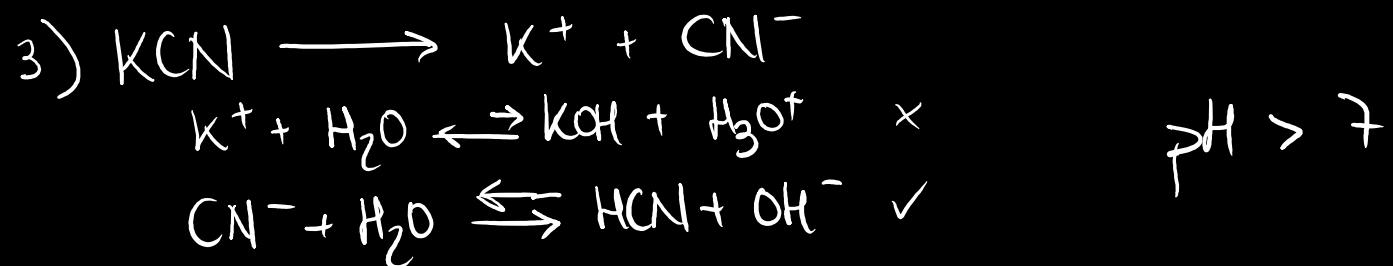
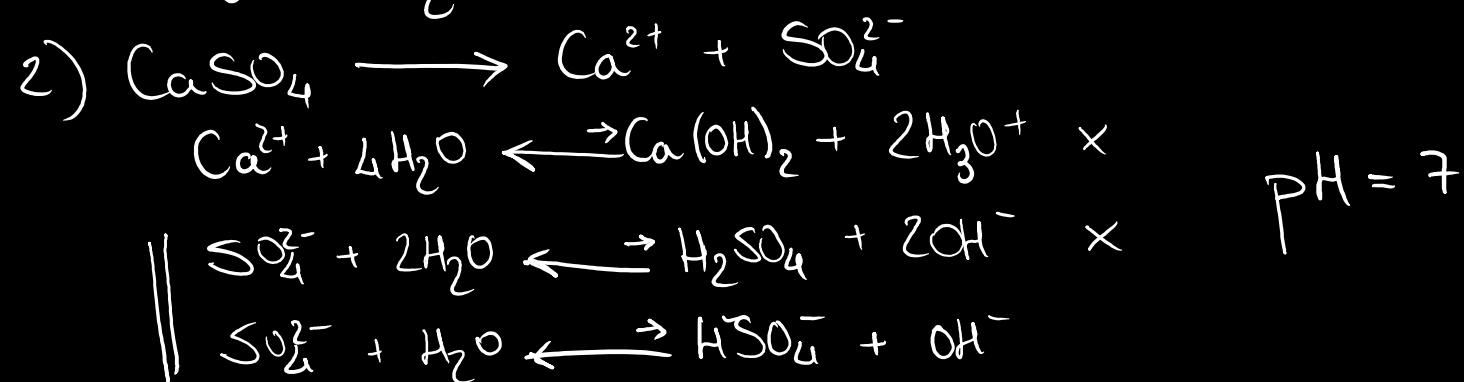
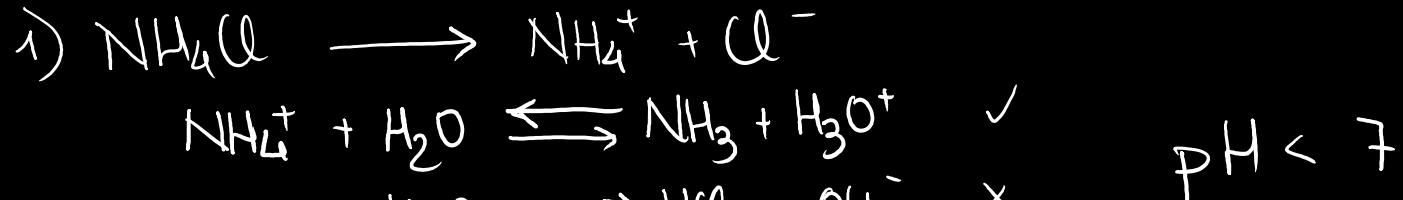
Diluizione non cambia $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$: $n_{\text{H}_3\text{O}^+}^1 = n_{\text{H}_3\text{O}^+}^2$

$$\Rightarrow n_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2} = \frac{0.056 \text{ mol}}{0.079 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0.709 \text{ L}$$

$\doteq 709 \text{ mL}$

ESERCIZI

10. Per ciascuno dei seguenti sali prevedere se, una volta sciolto in acqua, il pH della soluzione risultante sarà acido, basico o neutro: (1) NH_4Cl ; (2) CaSO_4 ; (3) KCN ; (4) NaNO_3 .



ESERCIZI



$$\text{pH} = 7$$



$$E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0$$

ESERCIZI

11. A 500°C la reazione endotermica:



ha $K_p = 10.11$. All'istante considerato, la miscela di reazione presenta la seguente composizione: $P(SO_2) = 2.5 \text{ atm}$, $P(O_2) = 0.25 \text{ atm}$ e $P(SO_3) = 0.1 \text{ atm}$. Tra le seguenti affermazioni, individuare quella falsa:

- a) nelle condizioni date, la reazione evolve spontaneamente verso sinistra ✓
- b) un aumento di temperatura favorisce la reazione da sinistra a destra ✓
- c) $\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_F(SO_2(g)) - \Delta H^\circ_F(SO_3(g))$ ✓
- d) tutte le affermazioni precedenti sono vere ✓
- e) tutte le affermazioni precedenti sono false ✗

a) $K_p = Q_p$

$$Q_p = \frac{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{SO_3}} = \frac{2.5 \cdot (0.25)^{1/2}}{0.1} = 12.5$$

$Q_p = 12.5 > K_p = 10.11 \Rightarrow$ Reazione verso SX

b) $T \uparrow \Rightarrow$ Reazione Consuma CAL \Rightarrow Eq. verso DX

ESERCIZI

c) $\Delta H_R^\circ = \Delta H_{F, SO_2(g)}^\circ + \frac{1}{2} \cancel{\Delta H_{F, O_2(g)}^\circ} - \Delta H_{F, SO_3(g)}^\circ$

$= \Delta H_{F, SO_2(g)}^\circ - \Delta H_{F, SO_3(g)}^\circ$

ESERCIZI

12. Calcolare la solubilità molare, a 25 °C, di AgCl in una soluzione 0.12 M di NaCl, sapendo che a tale temperatura $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$.



$$[s = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ M}]$$

ESERCIZI

13. Prevedere quale delle seguenti reazioni avviene spontaneamente nel verso indicato, qualora tutte le specie chimiche coinvolte si trovino in condizioni standard. [$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.770 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}) = -2.335 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.280 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.424 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.340 \text{ V}$]



ESERCIZI

14. Calcolare il pH di una soluzione $5 \cdot 10^{-2}$ M di Ba(OH)_2 .

[pH = 13]

ESERCIZI

15. La fusione del ghiaccio:



ha $\Delta H^\circ_{\text{FUS}} = 6.01 \text{ kJ/mol}$. Calcolare $\Delta S^\circ_{\text{FUS}}$ a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e la quantità di calore assorbita quando si fondono 50 g di ghiaccio.

$$[\Delta S^\circ_{\text{FUS}} = 22 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$$

CONTATTI

Per dubbi, domande, chiarimenti e proposte di esercizi da risolvere nelle lezioni successive:



alessandro.marchetti@polimi.it



Alessandro Marchetti
(10488783)

