



**CHIMICA GENERALE ED INORGANICA
CCSS IN CHIMICA, CHIMICA INDUSTRIALE
E SCIENZA DEI MATERIALI
ANNO ACCADEMICO 2012/13**

**SESSIONE INVERNALE D'ESAMI, SECONDO APPELLO
19 febbraio 2013**

1. Bilanciare la reazione tra permanganato e Cr(III) in ambiente acido a dare Mn(II) e bicromato (a) col metodo dei numeri di ossidazione e (b) col metodo delle semireazioni. Si bilanci in modo che i coefficienti stechiometrici siano i minimi numeri interi che esprimono la stechiometria della reazione. (c) Calcolare la costante d'equilibrio termodinamica per la reazione così bilanciata. (d) Indicare il valore della costante di equilibrio termodinamica se i coefficienti stechiometrici della reazione bilanciata vengono dimezzati.

$$E^0_{MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}} = 1.507 \text{ V}; E^0_{Cr_2O_7^{2-}, H^+ / Cr^{3+}} = 1.33 \text{ V}$$

10

2. Supponendo di titolare 20.0 ml di acido acetico 0.1 N con NaOH 0.2 N, determinare (a) il pH iniziale e il pH della soluzione dopo che si sono aggiunti (b) 2.0, oppure (c) 5.0, oppure (d) 10.0 oppure (e) 20.0 ml di NaOH. $K_A(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$ mol/l.

10

3. Sia data una soluzione 0.1 M in Pb^{2+} e 0.5 M in Co^{2+} . (a) Determinare l'ordine di riduzione delle due specie al catodo di una cella elettrolitica. (b) Determinare se le due specie sono separabili elettroliticamente. Si consideri che una specie si può considerare quantitativamente rimossa dalla soluzione se la sua concentrazione residua è $\leq 10^{-5}$ M. (c) Quale dev'essere il pH minimo della soluzione affinché anche la seconda specie possa essere rimossa quantitativamente dalla soluzione per elettrolisi prima che si sviluppi H_2 . La sovratensione catodica per lo sviluppo di idrogeno è pari a 0.21 V.

$$E^0_{Pb^{2+} / Pb} = -0.126 \text{ V}; E^0_{Co^{2+} / Co} = -0.28 \text{ V}$$

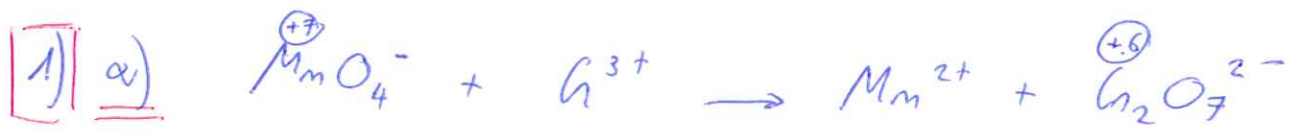
10

N.B. Sul foglio delle soluzioni scrivere **CHIARAMENTE E IN STAMPATELLO:**

- 1. NOME, COGNOME E NUMERO DI MATRICOLA**
- 2. CORSO DI LAUREA**
- 3. DATA**

4. Chi intende sostenere l'esame orale a partire da lunedì 25 febbraio 2013 scriva "ORALE" in alto a destra accanto a nome e cognome.

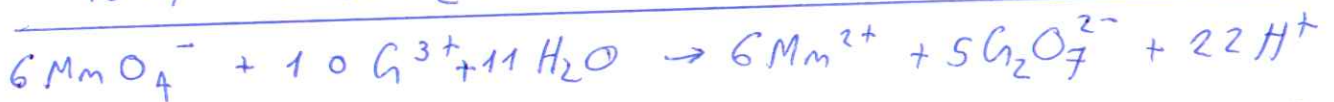
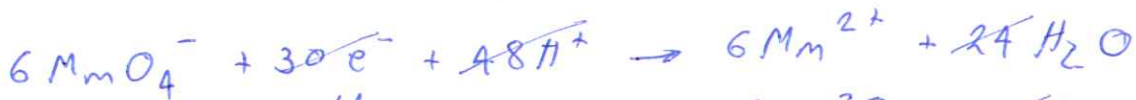
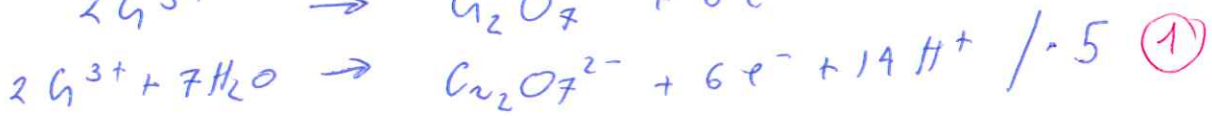
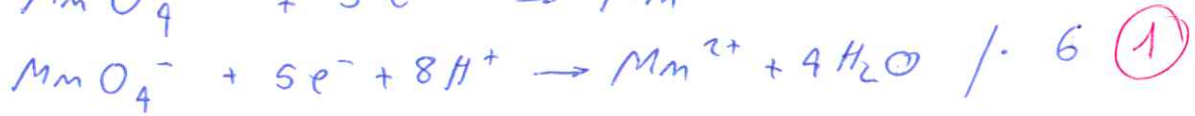
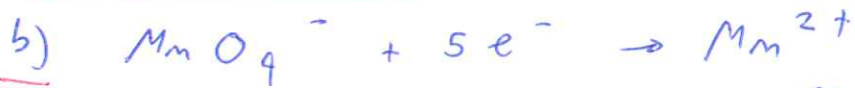
Scrivere le risposte in modo ORDINATO e LEGGIBILE!



$$\Delta n(\text{MnO}_4^-) = 5 \downarrow$$

$$\Delta n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 3 \uparrow$$

$$\text{mcm} = 15 \begin{matrix} \nearrow 3 \\ \searrow 5 \end{matrix}$$



c) $\log K_{eq} = 16.91 \cdot n \left(E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}} \right) =$
 $= 16.91 \cdot 30 (1.507 - 1.33) = 89.79$

$$K_{eq} = 10^{89.79} = 6.17 \cdot 10^{89} \quad (3)$$

$$d) K'_{eq} = \sqrt{K_{eq}} = 7.85 \cdot 10^{44} \quad (1)$$

2) a) $[\text{H}^+] = \sqrt{K_A C_A} = \sqrt{1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 0.1 \text{ M}} = 1.327 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{pH} = 2.8772 \quad (2)$$

b) $n_{\text{HAc}} = 20.0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0.1 \text{ mol/l} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_{\text{NaOH}} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0.2 \text{ mol/l} = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{HAc, res}} = n_{\text{HAc}} - n_{\text{NaOH}} = 2.0 \cdot 10^{-3} - 4.0 \cdot 10^{-4} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaAc}} = n_{\text{NaOH}} = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

solution tampon

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{n_A}{n_S} = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \frac{1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 7.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 4.1524 \quad (2)$$

(1)

c) $n_{HAc} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

$n_{NaOH} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0,2 \text{ moli/l} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

$n_{HAc, res} = n_{HAc} - n_{NaOH} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

$n_{NaAc} = n_{NaOH} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

temperatura $[H^+] = K_A \frac{n_A}{n_S} = K_A = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$pH = 4,7545$ (2)

d) $n_{HAc} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

$n_{NaOH} = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0,2 \text{ moli/l} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

punti equivalenti. In soluzione $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$ di NaAc
idrolisi basica.

$V_{TOT} = 20 \text{ ml} + 10 \text{ ml} = 30 \text{ ml} = 30,0 \cdot 10^{-3} \text{ l}$

$C_{NaAc} = C_S = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}{30,0 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 6,667 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_A} C_S} = \sqrt{\frac{10^{-14} \text{ M}^2}{1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}} \cdot 6,667 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = 6,155 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$pOH = 5,2108$ $pH = 8,7892$ (2)

e) $n_{HAc} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

$n_{NaOH} = 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0,2 \text{ moli/l} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

di queste, $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$ titolano HAc producendo NaAc.

Le restanti $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$ di NaOH (base forte in presenza di un'identica quantità della base debole Ac⁻) determinano il pH della soluzione:

$C_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{V_{TOT}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}{40,0 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$[OH^-] = C_{NaOH} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$pOH = 1,3010$

$pH = 12,6990$ (2)

$$\boxed{3)} \quad \underline{a)} \quad E_{Pb^{2+}/Pb} = E_{Pb^{2+}/Pb}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log [Pb^{2+}] =$$

$$= -0,126 V + \frac{0,0591}{2} \log 0,1 = -0,1556 V$$

$$E_{Co^{2+}/Co} = E_{Co^{2+}/Co}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log [Co^{2+}] = -0,28 V + \frac{0,0591}{2} \log 0,5 =$$

$$= -0,2889 V$$

$E_{Pb^{2+}/Pb} > E_{Co^{2+}/Co} \Rightarrow$ si deposita per primo il Pb. (4)

b) La concentrazione residua di Pb^{2+} quando Co^{2+} comincia a depositarsi si ricava da:

$$-0,2889 V = E_{Pb^{2+}/Pb}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log [Pb^{2+}]$$

$$-0,2889 V = -0,126 V + \frac{0,0591}{2} \log [Pb^{2+}]$$

$$\frac{0,0591}{2} \log [Pb^{2+}] = -0,1629$$

$$\log [Pb^{2+}] = \frac{-0,1629 \cdot 2}{0,0591} = -5,5125$$

$$[Pb^{2+}] = 10^{-5,5125} M = 3,07 \cdot 10^{-6} M < 10^{-5} M$$

\Rightarrow la separazione è fattibile. (4)

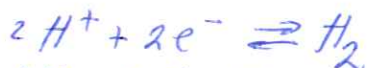
Via alternativa: verificare il potenziale dell'elettrodo quando $[Pb^{2+}] = 10^{-5} M$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126 V + \frac{0,0591}{2} \log (10^{-5}) = -0,2738 V > E_{Co^{2+}/Co}$$

\Rightarrow la separazione è fattibile

c) Tutto il Co^{2+} è depositato come Co al potenziale

$$E'_{Co^{2+}/Co} = -0,28 V + \frac{0,0591}{2} \log 10^{-5} = -0,42775$$



Affinché H^{+} cominci a ridursi a H_2 a questo potenziale, la sua concentrazione è vincolata dall'equazione di Nernst seguente:

$$E'_{H^{+}/H_2} = E_{H^{+}/H_2} - E_c = 0,0591 \log [H^{+}] - E_c$$

$$-0,42775 = 0,0591 \log [H^{+}] - E_c$$

$$-0,42775 = -0,0591 pH - E_c$$

$$0,42775 = 0,0591 pH + E_c$$

$$0,0591 \text{ pH} = 0,42775 - E_c$$

$$\text{pH} = \frac{0,42775 - E_c}{0,0591} = \frac{0,42775 - 0,21}{0,0591} = \frac{0,21775}{0,0591}$$

$$\text{pH} = 3,6844 \quad (2)$$