



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

**SESSIONE ESTIVA D'ESAMI, SECONDO APPELLO
17 luglio 2013**

1. Il permanganato in soluzione acquosa acida ossida il cloruro a cloro elementare riducendosi a Mn(II). Scrivere e bilanciare l'equazione di ossidoriduzione (a) col metodo delle semireazioni e (b) col metodo dei numeri di ossidazione. (c) quanti ml di permanganato 0.5 N sono necessari per produrre 50 ml di Cl_2 misurati in condizioni standard a partire da un eccesso di NaCl in soluzione acquosa? 10
2. (a) A 50 ml di una soluzione di NH_4Cl 0.2 M vengono aggiunti in sequenza (b) 20, (c) 80 e (d) 20 ml di NaOH 0.1 N e infine (e) 100 ml di acqua. Calcolare il pH iniziale e dopo ogni aggiunta. (N.B. Le aggiunte sono successive: a, a+b, (a+b)+c, (a+b+c)+d, (a+b+c+d)+e). $K_B(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. 10
3. Una pila è così costituita:



Ciascuna semicella contiene 5 litri di soluzione. (a) Calcolare la costante di equilibrio per la reazione: $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$; (b) determinare la concentrazione di Pb^{2+} e Cu^{2+} all'equilibrio; (c) calcolare la quantità di elettricità che la pila è capace di erogare. 10

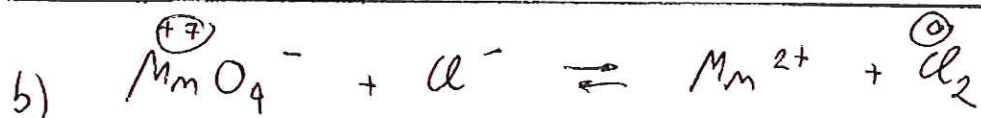
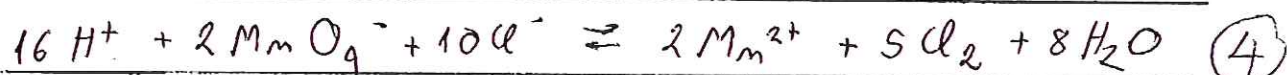
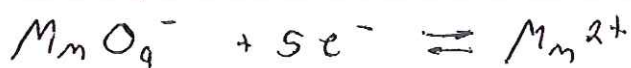
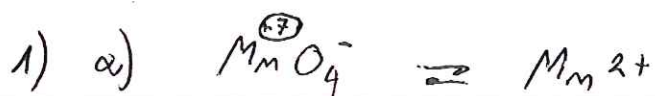
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}; E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0.13 \text{ V}$$

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

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

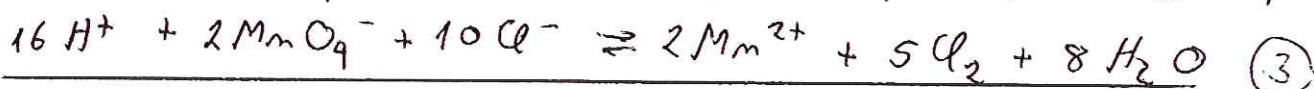
4. Chi intende sostenere l'esame orale lunedì 22 luglio 2013 scriva "ORALE" in alto a destra accanto a nome e cognome.

Scrivere le risposte in modo ORDINATO e LEGGIBILE!



$$\Delta n(MnO_4^-) = 5 \downarrow \quad \text{c.s.} = 1$$

$$\Delta n(Cl^-) = 1 \uparrow \quad \text{c.s.} = 5$$



$$c) V_{Cl_2} = 50 \text{ ml} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} \quad PV = nRT$$

$$n_{Cl_2} = \frac{p \cdot V_{Cl_2}}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ l}}{0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 2,044 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{eq}(Cl_2) = n \cdot z_{eq/mol} = 2,044 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 2 \text{ eq/mol} = 4,087 \cdot 10^{-3} \text{ eq} = n_{eq}(MnO_4^-) *$$

$$= 4,087 \cdot 10^{-3} \text{ eq} = n_{eq}(MnO_4^-) *$$

$$N = \frac{n_{eq}}{V} \Rightarrow V = \frac{n_{eq}}{N} = \frac{4,087 \cdot 10^{-3} \text{ eq}}{0,5 \text{ eq/l}} = 8,18 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$= 8,17 \text{ ml} \quad (3)$$

* oppure, dalla reazione bilanciata:

$$n_{MnO_4^-} = \frac{2}{5} n_{Cl_2} = 8,175 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

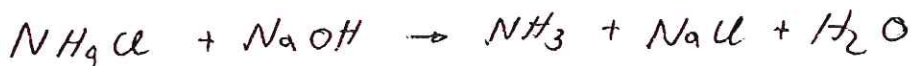
$$n_{eq}(MnO_4^-) = 5 \cdot n_{MnO_4^-} = 4,087 \cdot 10^{-3} \text{ eq}$$

$$2) a) [H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_B}} \cdot C = \sqrt{\frac{10^{-14} M^2}{1,8 \cdot 10^{-5} M} \cdot 0,2 M} = 1,0541 \cdot 10^{-5} M$$

$$pH = 4,9771 \quad (2)$$

$$b) m_{NH_4Cl} = C_{NH_4Cl} \cdot V_{NH_4Cl} = 0,2 \text{ mol/l} \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$I \quad 1,0 \cdot 10^{-2} \quad 2,0 \cdot 10^{-3}$$

$$V \quad -2,0 \cdot 10^{-3} \quad -2,0 \cdot 10^{-3} \quad 2,0 \cdot 10^{-3}$$

$$E \quad 8,0 \cdot 10^{-3} \quad - \quad 2,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[OH^-] = K_B \frac{m_B}{m_S} = 1,8 \cdot 10^{-5} M \cdot \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 4,5 \cdot 10^{-6} M$$

$$pOH = 5,3468 \quad pH = 8,6532 \quad (2)$$

$$c) m_{NH_4Cl} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$V_{NaOH}(\text{tot}) = 100 \text{ ml} \quad m_{NaOH} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Neutralizzazione completa di NH_4^+

$$V_{\text{tot}} = 50 \text{ ml} + 100 \text{ ml} = 150 \text{ ml} \quad m_{NH_3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$C_{NH_3} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,150 \text{ l}} = 6,667 \cdot 10^{-2} M$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_B C_B} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} M \cdot 6,667 \cdot 10^{-2} M} = 1,095 \cdot 10^{-3} M$$

$$pOH = 2,9604 \quad pH = 11,0396 \quad (2)$$

$$d) V_{NaOH, \text{tot}} = 120 \text{ ml} \quad m_{NaOH} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,120 \text{ l} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



$$I \quad 1,0 \cdot 10^{-2} \quad 1,2 \cdot 10^{-2}$$

$$V \quad -1,0 \cdot 10^{-2} \quad -1,0 \cdot 10^{-2} \quad 1,0 \cdot 10^{-2}$$

$$E \quad - \quad 0,2 \cdot 10^{-2} \quad 1,0 \cdot 10^{-2}$$

Base forte e base debole in concentrazioni comparabili: il pH è determinato dalla sola base forte

$$V_{\text{tot}} = 50 \text{ ml} + 120 \text{ ml} = 170 \text{ ml}$$

$$C_{NaOH} = \frac{0,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,170 \text{ l}} = 1,176 \cdot 10^{-2} M \quad pOH = 1,9294$$

$$pH = 12,0706 \quad (2)$$

$$e) \quad n_{NaOH} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad V_{tot} = 270 \text{ ml} = 0,270 \text{ l}$$

$$C_{NaOH} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,270 \text{ l}} = 7,4074 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

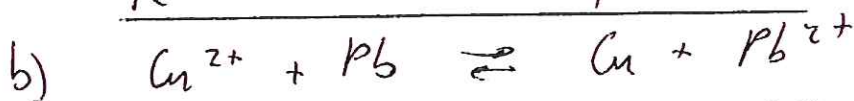
$$pOH = 2,1303 \quad pH = 11,8697 \quad (2)$$

$$3) a) \log K = 16,92 \cdot n \cdot \Delta E^\circ$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = 0,34 \text{ V} - (-0,13 \text{ V}) = 0,47 \text{ V}$$

$$\log K = 16,92 \cdot 2 \cdot 0,47 = 15,9048$$

$$K = 10^{15,9048} = 8,03 \cdot 10^{15} \quad (3)$$



$$I \quad 1 \text{ M}$$

$$0,5 \text{ M}$$

$$I' \quad -$$

$$1,5 \text{ M}$$

$$V \quad x$$

$$-x$$

$$E \quad x$$

$$1,5 - x \stackrel{?}{\approx} 1,5$$

$$K = \frac{[Pb^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{1,5}{x} \quad x = [Cu^{2+}]_{eq} = \frac{1,5 \text{ M}}{8,03 \cdot 10^{15}} = 1,87 \cdot 10^{-16} \text{ M} \quad (2)$$

$$[Pb^{2+}]_{eq} = 1,5 \text{ M} - 1,87 \cdot 10^{-16} \text{ M} \stackrel{!}{=} 1,5 \text{ M} \quad (2)$$

$$c) \quad \Delta [Cu^{2+}] = [Cu^{2+}]_{iniziale} - [Cu^{2+}]_{eq} \approx [Cu^{2+}]_{iniziale} = 1 \text{ M}$$

$$n_{Cu^{2+}} \text{ ridotte} = \Delta [Cu^{2+}] \cdot V = 1 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ l} = 5 \text{ mol}$$

$$Q = 2 \text{ F/mol} \cdot 5 \text{ mol} = 10 \text{ F} = 965000 \text{ C} \quad (3)$$