



**CHIMICA GENERALE ED INORGANICA
CCSS IN CHIMICA, CHIMICA INDUSTRIALE
E SCIENZA DEI MATERIALI
ANNO ACCADEMICO 2013/14**

**SESSIONE INVERNALE D'ESAMI, PRIMO APPELLO
27 gennaio 2014**

1. 10 Un volume di 150 mL di una soluzione al 10.0% in peso di cloruro di sodio (densità = 1.0726 g cm^{-3}) viene acidificato con acido solforico e quindi trattato con $\text{MnO}_2(\text{s})$ in eccesso. In queste condizioni, tutto lo ione cloruro viene liberato sottoforma di $\text{Cl}_2(\text{g})$. Il manganese si riduce a Mn^{2+} . Il cloro viene raccolto senza perdite e reagisce con un eccesso di $\text{H}_2(\text{g})$ per dare $\text{HCl}(\text{g})$. L'acido cloridrico viene sciolto in acqua fino a un volume totale di 2500 mL. Calcolare (a) la molarità, (b) il pH e (c) la temperatura di ebollizione a pressione atmosferica di questa soluzione. (La costante ebullioscopica dell'acqua è $k_{\text{eb}} = 0.52^\circ\text{C kg mol}^{-1}$; si approssimi la densità della soluzione con quella dell'acqua pura, 1.00 g cm^{-3}).
2. 10 (a) A 50 mL di una soluzione di NH_4Cl 0.2 M vengono aggiunti in sequenza (b) 20, (c) 80 e (d) 50 mL di NaOH 0.1 N. Calcolare il pH iniziale e dopo ogni aggiunta. $K_{\text{B}}(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. (e) Calcolare inoltre il pH della soluzione (d) dopo averla diluita al doppio del suo volume iniziale con una soluzione di NaCl 0.1 M.
3. 10 Calcolare la f.e.m. della pila:
 $\text{Pb} \mid \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (0.100 \text{ M}) \parallel \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (0.010 \text{ M}), \text{Na}_2\text{SO}_4 (0.11 \text{ M}) \mid \text{Pb}$
Il prodotto di solubilità di PbSO_4 è $1.1 \times 10^{-8} \text{ M}^2$.

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

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

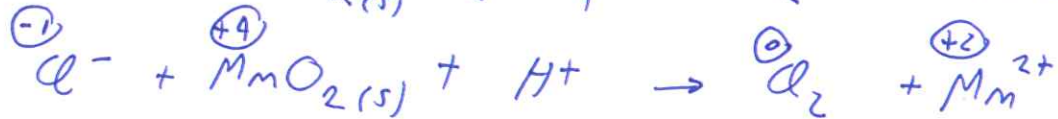
4. Chi intende sostenere l'esame orale martedì 4 / mercoledì 5 febbraio 2014 scriva "ORALE" in alto a destra accanto a nome e cognome.

Scrivere le risposte in modo **ORDINATO** e **LEGGIBILE**!

$$1) V = 150 \text{ mL} \quad d = 1,0726 \text{ g/cm}^3$$

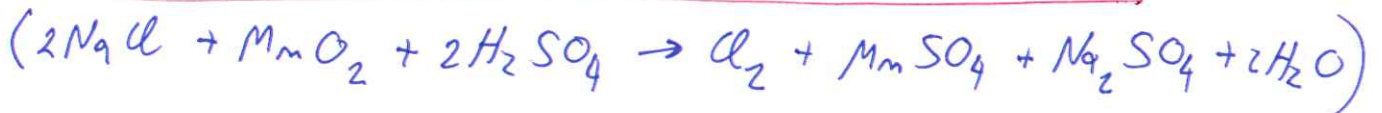
$$m = V \cdot d = 150 \text{ mL} \cdot 1,0726 \text{ g/cm}^3 = 160,89 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaCl}} = 0,10 \cdot 160,89 \text{ g} = 16,089 \text{ g} \quad (1)$$



$$\Delta n(\text{Cl}^-) = 1 \uparrow \Rightarrow 2$$

$$\Delta n(\text{MnO}_2) = 2 \downarrow \Rightarrow 1$$



$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} n_{\text{NaCl}}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m}{MM} = \frac{16,089 \text{ g}}{58,4418 \text{ g/mol}} = 0,2753 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 0,1376 \text{ mol}$$

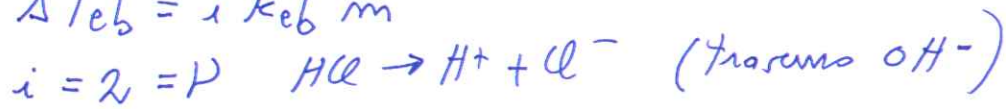


$$n_{\text{HCl}} = 2 n_{\text{Cl}_2} = 0,2753 \text{ mol} \quad (2)$$

$$a) \text{C}_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} = \frac{0,2753 \text{ mol}}{2,500 \text{ L}} = 0,1101 \text{ M} \quad (1)$$

$$b) \text{pH} = -\log 0,1101 = 0,9578 \quad (2)$$

$$c) \Delta T_{\text{eb}} = i k_{\text{eb}} \overline{m}$$



$$\overline{m} = \frac{n_{\text{HCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{kg})}$$

$$m_{\text{soluz}} = V \cdot d = 2500 \text{ mL} \cdot 1,00 \text{ g/mL} = 2500 \text{ g}$$

$$m_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot MM_{\text{HCl}} = 0,2753 \text{ mol} \cdot 36,46064 \text{ g/mol} = 10,0376 \text{ g}$$

(1)

$$m_{H_2O} = m_{soluz.} - m_{HCl} = 2500 \text{ g} - 10,0376 \text{ g} = 2489,96 \text{ g} = 2,48996 \text{ kg}$$

$$\bar{m} = \frac{m_{HCl}}{m_{H_2O}(\text{kg})} = \frac{0,2753 \text{ mol}}{2,48996 \text{ kg}} = 0,1106 \text{ mol/kg}$$

$$\Delta T_{eb} = i k_{eb} \bar{m} = 2 \cdot 0,52^\circ \text{C kg/mol} \cdot 0,1106 \text{ mol/kg} = 0,1150^\circ \text{C}$$

$$T_{eb} = 100,00^\circ \text{C} + 0,1150^\circ \text{C} = 100,115^\circ \text{C} \quad (2)$$

(Potremo usare anche $\bar{m} \simeq [HCl]$ poiché la soluzione è diluita)

$$2) \text{ a) } [H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_B} C} = \sqrt{\frac{10^{-14} \text{ M}^2}{1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}} \cdot 0,2 \text{ M}} = \sqrt{1,11 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,9788 \simeq 4,98 \quad (2)$$

$$\text{b) } m_{NH_4Cl} = C \cdot V = 0,2 \text{ M} \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

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



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

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

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

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

$$\text{pOH} = 5,3468 \quad \text{pH} = 8,6532 \simeq 8,65 \quad (2)$$

$$\text{c) } m_{NaOH, \text{agg. II}} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot 0,1 \text{ M} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



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

$$\text{V} \quad -8,0 \cdot 10^{-3} \quad -8,0 \cdot 10^{-3} \quad 8,0 \cdot 10^{-3}$$

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

$$V_{TOT} = 50 \text{ ml} + 20 \text{ ml} + 80 \text{ ml} = 150 \text{ ml} = 0,150 \text{ l}$$

$$C_{NH_3} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,150 \text{ l}} = 6,6667 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_B C_B} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 6,6667 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

$$= 1,0955 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$pOH = 2,9604 \quad pH = 11,0386 \approx 11,04 \quad (2)$$

d) pH determinato dalla sola base forte

$$n_{NaOH, \text{aggi III}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot 0,1 \text{ M} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{NaOH} = \frac{n_{III}}{V_{TOT}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,200 \text{ l}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$pOH = 1,6021 \quad pH = 12,3979 \approx 12,40 \quad (2)$$

$$e) C'_{NaOH} = \frac{n_{III}}{V'_{TOT}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,400 \text{ l}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$pOH = 1,9031 \quad pH = 12,0969 \approx 12,10 \quad (2)$$

(NaCl non ha alcun effetto sul pH; è come diluire la soluzione (d) con acqua pura)

3) $Pb | Pb(NO_3)_2 (0,1 \text{ M}) || Pb(NO_3)_2 (0,01 \text{ M}), Na_2SO_4 (0,11 \text{ M}) | Pb$

① ← Pila a concentrazione. Il catodo è l'elettrodo con la concentrazione di Pb^{2+} in soluzione più alta, cioè l'elettrodo scritto a sinistra. All'anodo si forma il sale poco solubile $PbSO_4$ → (2)

$$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = 0,01 \text{ M} \cdot 0,11 \text{ M} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}^2 \gg K_{PS}$$



I	0,01	0,11
I' (0,01)	0	0,10
V - x	x	x
<hr/>		
(0,01-x)	x	0,10+x

$$K_{PS} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = x(0,1+x) = 1,1 \cdot 10^{-8} M^2$$

$$x = 1,1 \cdot 10^{-7} M = [Pb^{2+}]_{anodo} \text{ (2)}$$

$$\begin{aligned} \Delta E = E_C - E_A &= E_{Pb^{2+}/Pb}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log 0,1 - \\ &- E_{Pb^{2+}/Pb}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log 1,1 \cdot 10^{-7} \\ &= \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,1}{1,1 \cdot 10^{-7}} = \underline{0,1764 V} \end{aligned}$$

