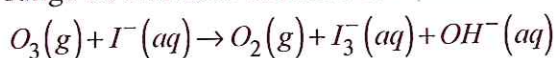




**CHIMICA GENERALE ED INORGANICA  
CCSS IN CHIMICA, CHIMICA INDUSTRIALE  
E SCIENZA DEI MATERIALI  
ANNO ACCADEMICO 2013/14**

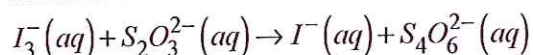
**SESSIONE INVERNALE D'ESAMI, SECONDO APPELLO  
18 febbraio 2014**

1. La quantità di ozono in una miscela gassosa può essere determinata facendo gorgogliare la miscela attraverso una soluzione acquosa basica di ioduro di potassio, dove l'ozono funge da ossidante secondo la reazione:



per formare ione triioduro  $I_3^-(aq)$ .

La quantità di triioduro prodotta viene determinata per titolazione con una soluzione di tiosolfato:



Si supponga che 53.2 L di una miscela gassosa alla temperatura di 18°C e alla pressione di 0.993 atm siano fatti passare attraverso una soluzione di ioduro fino a completa reazione dell'ozono. La soluzione richiede poi l'uso di 26.2 mL di una soluzione di tiosolfato 0.1359 M per giungere al punto d'equivalenza. (a) Bilanciare le due reazioni e (b) calcolare la frazione molare dell'ozono nel campione gassoso iniziale. (10)

2. (a) A 30 mL di una soluzione di  $CH_3COONa$  0.3 M vengono aggiunti in sequenza (b) 20, (c) 70 e (d) 30 mL di  $HCl$  0.1 N. Calcolare il pH iniziale e dopo ogni aggiunta.  $K_A(CH_3COOH) = 1.76 \times 10^{-5}$  mol/l. (e) Calcolare inoltre il pH della soluzione ottenuta diluendo la soluzione (d) fino a un volume di 250 mL con  $HCl$  0.01 M (Si considerino i volumi additivi). (10)

3. 1 litro di una soluzione acquosa contiene  $SnCl_2$  e  $CoCl_2$  entrambi 0.10 M. (a) Sottoponendo ad elettrolisi la soluzione, quale metallo si deposita per primo? (b) Con quale potenziale catodico inizia a depositarsi tale metallo? (c) Nel momento in cui comincia a depositarsi il secondo metallo, qual è la concentrazione residua in soluzione del primo metallo? (d) Supponendo che all'anodo si sviluppi  $Cl_2$  gassoso, determinarne il volume prodotto in condizioni standard quando entrambi i metalli si sono depositati quantitativamente al catodo. (10)

$$E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0.28 \text{ V}; E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0.136 \text{ V}$$

**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 dal 24 al 28 febbraio 2014 scriva "ORALE" in alto a destra accanto a nome e cognome.

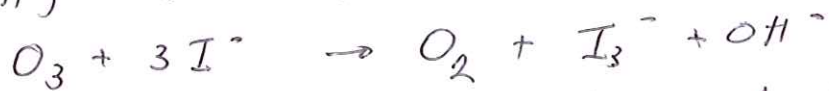
Scrivere le risposte in modo **ORDINATO** e **LEGGIBILE**!



Bilanciato da destra a sinistra:

$$\Delta n(I_3^-) = \frac{2}{3} \downarrow \times 3 = 2 \downarrow \Rightarrow 1$$

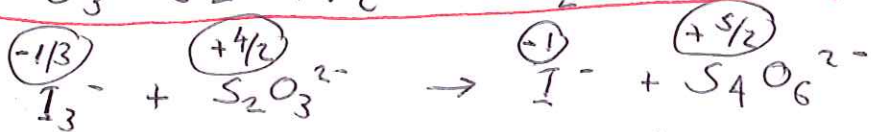
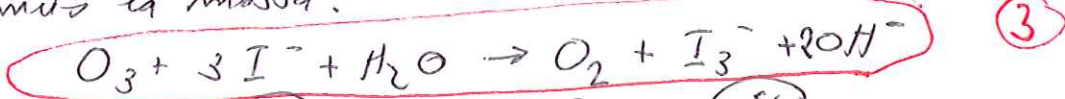
$$\Delta n(OH^-) = 2 \uparrow \Rightarrow 1$$



Mancava una carica negativa a destra - ambiente basico  $\Rightarrow$  aggiungere  $OH^-$ :

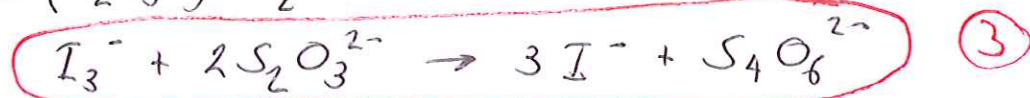


Bilanciato la massa:



$$\Delta n(I_3^-) = \frac{2}{3} \downarrow \times 3 = 2 \downarrow \Rightarrow 1$$

$$\Delta n(S_2O_3^{2-}) = \frac{1}{2} \times 2 = 1 \uparrow \Rightarrow 2$$



$$b) V_{TOT} = 53,2 \text{ l} \quad T = 18^\circ C = 291,15 \text{ K} \quad p = 0,993 \text{ atm}$$

$$pV_{TOT} = n_{TOT} RT \quad n_{TOT} = \frac{pV_{TOT}}{RT} =$$

$$= \frac{0,993 \text{ atm} \cdot 53,2 \text{ l}}{0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 291,15 \text{ K}} = 2,211 \text{ mol} \quad (1)$$

$$V(S_2O_3^{2-}) = 26,2 \text{ ml} = 2,62 \cdot 10^{-2} \text{ l} \quad C(S_2O_3^{2-}) = 0,1359 \text{ M}$$

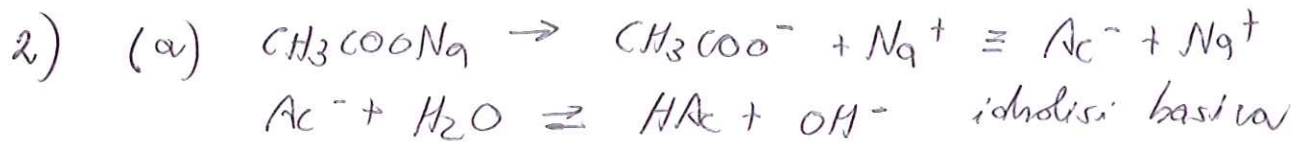
$$n(S_2O_3^{2-}) = C \cdot V = 0,1359 \text{ M} \cdot 2,62 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (1)$$

dalle stechiometrie:

$$n(O_3) = n(I_3^-) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-}) = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (2)$$

$$\chi_{O_3} = \frac{n(O_3)}{n_{TOT}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2,211 \text{ mol}} = 8,0 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

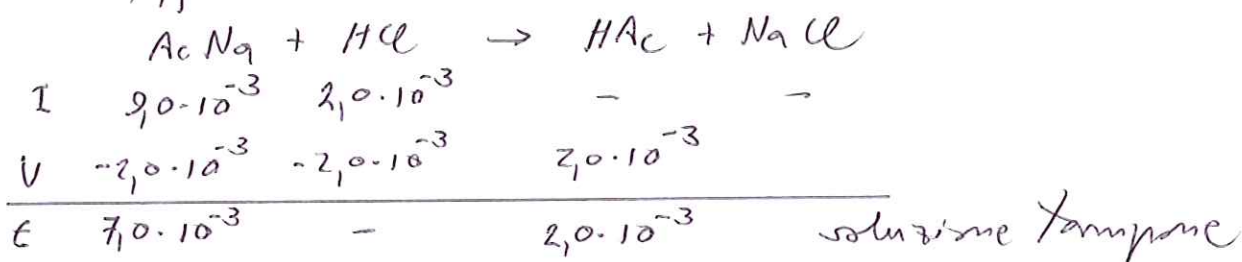




$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_A} C_S} = \sqrt{\frac{10^{-14} \text{ M}^2}{1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}} \cdot 0,3 \text{ M}} = \sqrt{1,7045 \cdot 10^{-10}} = 1,3056 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$\text{pOH} = 4,8842$   $\text{pH} = 9,1158$  (2)

b)  $n_{\text{AcNa}} = C \cdot V = 0,3 \text{ mol/l} \cdot 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $n_{\text{HCl,agg}} = C \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

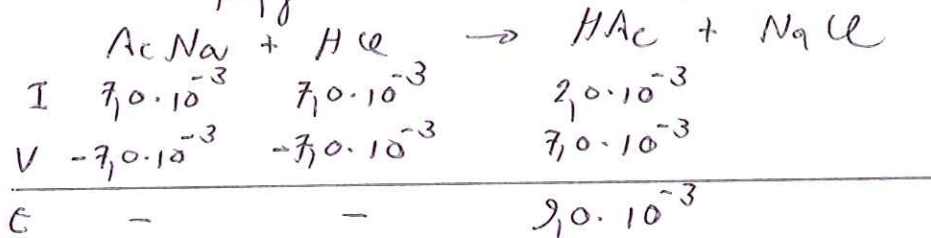


$$[\text{H}^+] = K_A \frac{n_A}{n_S} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 5,029 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$\text{pH} = 5,2985$  (2)

c)  $n_{\text{AcNa}} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   $n_{\text{HAc}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{\text{HCl,agg}} = C \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$



$$C_{\text{HAc}} = \frac{n_{\text{HAc}}}{V_{\text{TOT}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,120 \text{ l}} = 1,666 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_A C_A} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 1,666 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = \sqrt{2,933 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2} = 1,712 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$\text{pH} = 2,7657$  (2)

d)  $n_{\text{HAc}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   $n_{\text{HCl}} = C \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 Il pH è determinato dal solo HCl

$$[\text{H}^+] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{TOT}}} = \frac{3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,150 \text{ l}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$\text{pH} = 1,6990$  (2)

e)  $n_{\text{HCl,già presente}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   $n_{\text{HCl,agg}} = C \cdot V = 0,01 \text{ mol/l} \cdot 0,100 \text{ l} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $n_{\text{HCl,TOT}} = 3,0 \cdot 10^{-3} + 1,0 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$[\text{H}^+] = \frac{4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,250 \text{ l}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$\text{pH} = 1,7959$  (2)

$$3) \quad a) \quad E_{Co^{2+}/Co} = E_{Co^{2+}/Co}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log [Co^{2+}] =$$

$$= -0,28 \text{ V} + \frac{0,0592}{2} \log 0,1 = -0,3096 \text{ V}$$

$$E_{Sm^{2+}/Sm} = E_{Sm^{2+}/Sm}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log [Sm^{2+}] =$$

$$= -0,136 \text{ V} + \frac{0,0592}{2} \log 0,1 = -0,1656 \text{ V}$$

Si deposita per primo lo Sm, con potenziale di riduzione meno negativo. (2)

$$b) \quad E_{Sm^{2+}/Sm} = -0,1656 \text{ V} \quad (2)$$

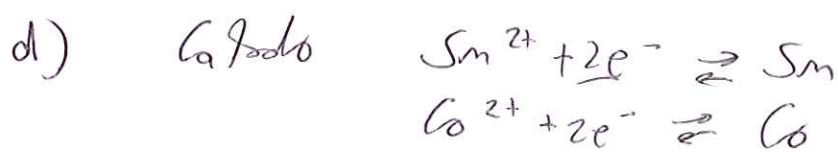
$$c) \quad -0,3096 \text{ V} = E_{Sm^{2+}/Sm}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \log [Sm^{2+}]$$

$$\frac{0,0592}{2} \log [Sm^{2+}] = -0,3096 \text{ V} - E_{Sm^{2+}/Sm}^{\circ}$$

$$! \quad -0,3096 \text{ V} + 0,136 \text{ V} = -0,1736 \text{ V}$$

$$\log [Sm^{2+}] = \frac{-0,1736 \cdot 2}{0,0592} = -5,8649$$

$$[Sm^{2+}] = 10^{-5,8649} \text{ M} = 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad (3)$$



La quantità di  $Cl_2$  che si sviluppa è pari alla quantità di metallo ridotto. In soluzione ci sono:

$$n_{Sm^{2+}} = C \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ l} = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_{Co^{2+}} = C \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ l} = 0,1 \text{ mol}$$

Il metallo totale depositato è  $0,1 \text{ mol} + 0,1 \text{ mol} = 0,2 \text{ mol}$ .

$$n_{Cl_2} = (n_{Co} + n_{Sm}) = 0,2 \text{ mol}$$

$$V_{Cl_2} = \frac{nRT}{p} = \frac{0,2 \text{ mol} \cdot 0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{0,9869 \text{ atm} (\approx 1,0 \text{ atm})}$$

$$V_{Cl_2} = 4,96 \text{ l} \quad (3)$$

(3)