



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

**SESSIONE ESTIVA D'ESAMI, PRIMO APPELLO
18 giugno 2014**

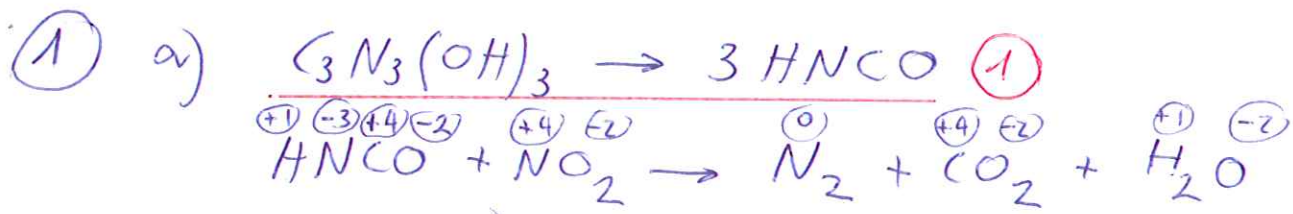
1. Una possibile via pratica per eliminare gli ossidi d'azoto (come ad esempio NO_2) dai gas di scarico delle automobili comporta l'uso di acido cianurico, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$. Se scaldato alla temperatura relativamente bassa di 330°C , l'acido cianurico si converte in acido isocianico (HNCO ; $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$). L'acido isocianico reagisce con NO_2 nei gas di scarico per dare azoto, biossido di carbonio e acqua, ciascuno dei quali è un costituente naturale dell'aria.
 - (a) Scrivere le equazioni bilanciate delle due reazioni.
 - (b) Se il processo descritto fosse effettivamente messo in pratica, quanto acido cianurico (in kg) sarebbe richiesto per assorbire gli 1.7×10^{10} kg di NO_2 prodotti annualmente dagli scarichi automobilistici negli Stati Uniti?
 - (c) Si consideri l'acido cianurico un acido monoprotico debole con $K_a = 10^{-7}$ mol/L. Determinare quanta acqua, in m^3 , è necessaria per ottenere una soluzione a $\text{pH}=4$ sciogliendovi la quantità di acido cianurico ottenuta al punto (b).
 - (d) Determinare il grado di dissociazione dell'acido nella soluzione a $\text{pH}=4$. (10)
2. Una soluzione 0.1000 M di un acido debole monoprotico HA richiede 50.00 mL di NaOH 0.1000 M per titolarlo fino al punto equivalente. Il pH della soluzione è 4.50 quando sono stati aggiunti solo 40.00 mL della base.
 - (a) calcolare la costante K_a di dissociazione dell'acido.
 - (b) Calcolare il pH della soluzione dell'acido prima dell'inizio della titolazione.
 - (c) Calcolare il pH della soluzione al punto equivalente (considerando i volumi additivi e trascurando l'autoprotolisi dell'acqua).
 - (d) Calcolare il pH della soluzione quando sono stati aggiunti in tutto 80 mL di base. (10)
3. Una semicella $\text{I}_2(\text{s}) / \text{I}^- (1.00 \text{ M})$ è collegata a una semicella $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2 (1 \text{ atm})$ nella quale la concentrazione dello ione H_3O^+ è incognita. La f.e.m. misurata della cella è 0.963 V e la semicella iodio/ioduro è il catodo.
 - (a) Qual è il pH nella semicella $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$?
 - (b) Si supponga che il volume di entrambi i comparti sia 1 L. Quanto vale la fem della pila quando nel comparto anodico il pH scende a 1 (uno)?
 - (c) Qual è la quantità di carica elettrica in Coulomb circolata nella pila per passare dal pH iniziale a $\text{pH}=1$ nel comparto anodico? (10)

$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0.535 \text{ V}$$

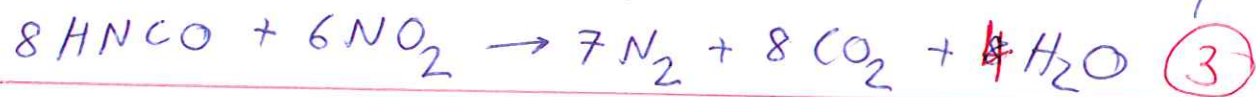
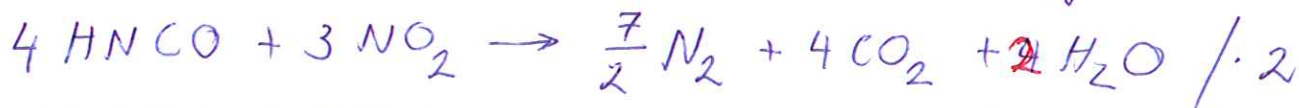
N.B. Sul foglio delle soluzioni scrivere CHIARAMENTE E IN STAMPATELLO:

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

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



$$\left. \begin{array}{l} \Delta m (\text{HNCO} \rightarrow \text{N}_2) = 3 \uparrow \\ \Delta m (\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2) = 4 \uparrow \end{array} \right\} \text{m.c.m} = 12 \rightarrow \begin{array}{l} \text{coeff } 4 \\ \text{coeff } 3 \end{array}$$



b) $n_{\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3} = \frac{1}{3} n_{\text{HNCO}}$

$$m_{\text{HNCO}} = \frac{8}{6} m_{\text{NO}_2} = \frac{4}{3} m_{\text{NO}_2}$$

$$m_{\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3} = \frac{1}{3} \cdot \frac{4}{3} m_{\text{NO}_2} = \frac{4}{9} m_{\text{NO}_2}$$

$$\text{MM}(\text{NO}_2) = 46,0055 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{NO}_2} = \frac{m}{\text{MM}} = \frac{1,7 \times 10^{13} \text{ g}}{46,0055 \text{ g/mol}} = 3,695 \cdot 10^{11} \text{ mol}$$

$$m_{\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3} = \frac{4}{9} \cdot 3,695 \cdot 10^{11} \text{ mol} = 1,64 \cdot 10^{11} \text{ mol}$$

$$\text{MM}_{\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3} = 129,07422 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3} = 1,64 \cdot 10^{11} \times 129,07422 \text{ g/mol} =$$

$$= 2,12 \cdot 10^{13} \text{ g} = \underline{2,1 \cdot 10^{10} \text{ kg}} \quad (2)$$

c) $[\text{H}^+] = \sqrt{K_A C_A} \quad [\text{H}^+]^2 = K_A C_A \quad C_A = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_A}$

$$C_A = \frac{(10^{-4} \text{ M})^2}{10^{-7} \text{ M}} = \frac{10^{-8} \text{ M}^2}{10^{-7} \text{ M}} = 10^{-1} \text{ M} = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{C_A} = \frac{1,64 \cdot 10^{11} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol/l}} = 1,64 \cdot 10^{12} \text{ l} = \underline{1,64 \cdot 10^9 \text{ m}^3} \quad (2)$$

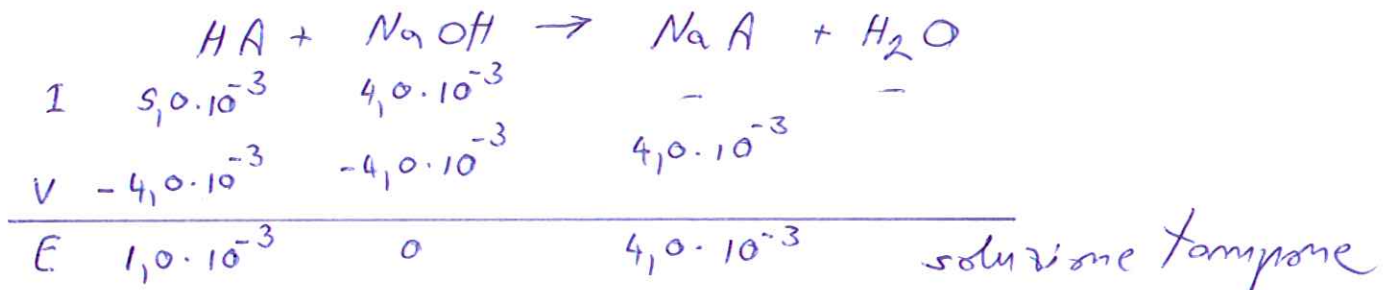
d) $\alpha = \frac{n_{\text{diss}}}{n_{\text{HA}}} = \frac{[\text{A}^-]}{C_A} \approx \frac{[\text{H}^+]}{C_A} = \frac{10^{-4} \text{ M}}{10^{-1} \text{ M}} = \underline{10^{-3}} \quad (2)$

② a) Al punto equivalente: $C_{HA} V_{HA} = C_{NaOH} V_{NaOH}$

$$V_{HA} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{C_{HA}} = \frac{0,1000 M \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} l}{0,1000 M} = 5,0 \cdot 10^{-2} l$$

Il numero di moli di HA nella soluz. iniziale è:

$$n_{HA}^0 = C_{HA} \cdot V_{HA} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$$



$$[H^+] = K_A \frac{n_{HA}}{n_{NaA}}$$

$$10^{-4,50} = K_A \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}{4,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}$$

$$K_A = 4 \times 10^{-4,50} M$$

$$K_A = 1,26 \cdot 10^{-4} M$$

③

$$b) [H^+] = \sqrt{K_A C_A} = \sqrt{1,26 \cdot 10^{-4} M \cdot 0,1000 M} = 3,5566 \cdot 10^{-3} M$$

$$pH = 2,4490$$

②

c) Al punto equiv. tutto HA è stato convertito in NaA, che idrolizza.

$$n_{NaA} = n_{HA}^0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$$

$$V_{TOT} = 50 \text{ ml} + 50 \text{ ml} = 100 \text{ ml} = 0,100 l$$

$$C_{NaA} = \frac{n_{NaA}}{V_{TOT}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}{0,100 l} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ moli/L}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_A} C_{NaA}} = \sqrt{\frac{10^{-14} M^2}{1,26 \cdot 10^{-4} M} \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} M} = 1,992 \cdot 10^{-6} M$$

$$pOH = 5,70$$

$$pH = 8,30$$

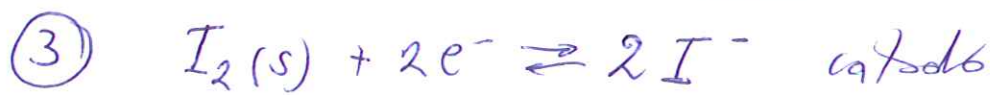
③

$$d) n_{NaOH, TOT} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli} \quad n_{NaOH, consumato} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$$

$$n_{NaOH, residuo} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli, compresente con } 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli di NaA. Solo NaOH determina il pH. } V_{TOT} = 80 + 50 = 130 \text{ ml} = 0,130 l$$

$$[NaOH] = \frac{3,0 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}{0,130 l} = 2,308 \cdot 10^{-2} M$$

$$pOH = 1,6368 \quad pH = 12,36 \quad (2)$$



$$a) \quad E_c = E_{I_2/I^-}^0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{[I^-]^2} = E_{I_2/I^-}^0 - 0,0591 \log [I^-]$$

$$= 0,535 V - 0,0591 \log 1 = 0,535 V$$

$$E_A = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}=1} = 0,0591 \log [H^+]$$

$$= -0,0591 pH$$

$$f_{em} = E_c - E_A = 0,535 V - (-0,0591 pH) = 0,535 V + 0,0591 pH$$

$$= 0,963 V$$

$$pH = \frac{0,963 V - 0,535 V}{0,0591 V} = \frac{0,428}{0,0591} = 7,24 = pH \quad (4)$$

$$b) \quad [H^+]_{iniziale} = 10^{-7,24} M \quad [H^+]_{finale} = 10^{-1} M$$

$$\Delta[H^+] = [H^+]_{fin} - [H^+]_{iniz} \simeq [H^+]_{iniz} = 10^{-1} M$$

$$\Delta n_{H^+} = \Delta[H^+] \cdot V = 10^{-1} \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ l} = 10^{-1} \text{ mol}$$

H^+ all'anodo e I^- al catodo si formano in rapporto 1:1

Al catodo la quantità di I^- iniziale è: $n_{I^-}^0 = [I^-] \cdot V$

$$n_{I^-}^0 = 1 \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ l} = 1 \text{ mole}$$

La quantità di I^- aggiunta è 0,1 mol

La quantità finale è $n_{I^-} = 1 \text{ mole} + 0,1 \text{ mol} = 1,1 \text{ mol}$

La concentrazione finale di I^- è $[I^-]_f = \frac{n_{I^-}}{V} = \frac{1,1 \text{ mol}}{1 \text{ l}} = 1,1 M$

$$f_{em} = E_c - E_A = 0,535 V - 0,0591 \log 1,1 - 0,0591 \log 10^{-1}$$

$$= 0,592 V = f_{em} \quad (4)$$

$$c) \quad n_{e^-} = n_{H^+} = 10^{-1} \text{ mol}$$

$$Q = 10^{-1} \text{ mol} \cdot 96500 \text{ C/mol}$$

$$= 9650 C \quad (2)$$