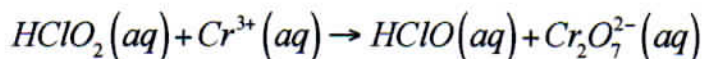


CHIMICA GENERALE ED INORGANICA
CCSS IN CHIMICA, CHIMICA INDUSTRIALE E SCIENZA DEI MATERIALI
ANNO ACCADEMICO 2014/15

SESSIONE INVERNALE D'ESAMI, SECONDO APPELLO
18 febbraio 2015

1. U campione di gas costituito da 15 L in condizioni normali di aria inquinata per H_2S viene fatto passare attraverso una colonna di assorbimento contenente una soluzione di $CdCl_2$, per formare solfuro di cadmio, CdS . La soluzione viene quindi raccolta, acidificata e trattata con 50 mL di una soluzione di iodio 0.01 N per ossidare il solfuro a zolfo elementare. La titolazione dello iodio in eccesso richiede 8 mL di tiosolfato sodico 0.05 N. (a) Determinare la quantità di H_2S nel campione di aria (espressa in ppm, cioè in mg di H_2S / kg di aria), se la sua densità in condizioni normali è di 1.293 g/L. (b) Calcolare inoltre la frazione molare percentuale di H_2S (massa molare media dell'aria = 29 g/mol). (10)
2. La K_b dell'etilammina ($C_2H_5NH_2$) in soluzione acquosa è 6.41×10^{-4} mol/L a $25^\circ C$. Calcolare il pH per la titolazione di 40.00 mL di una soluzione di etilammina 0.1000 M con HCl 0.1000 M dopo le seguenti aggiunte di volume di acido: (a) 0 mL, (b) 5 mL, (c) 15 mL, (d) 20 mL ed (e) 10 mL. N.B. Le aggiunte sono successive. (10)
3. In una cella elettrochimica avviene la seguente reazione da bilanciare in ambiente acido:



- (a) Calcolare la forza elettromotrice standard della cella.
- (b) Calcolare la costante di equilibrio della reazione.
- (c) A $pH=0$, con $[Cr_2O_7^{2-}] = 0.80$ M, $[HClO_2] = 0.15$ M e $[HClO] = 0.20$ M si trova un potenziale di cella di 0.15 V. Calcolare la concentrazione di $Cr^{3+}(aq)$ nella cella.
- (d) Lo ione bicromato è di colore arancio e lo ione $Cr(III)$ è di colore verde chiaro. Se 2.00 L di una soluzione di $HClO_2$ 1.00 M vengono aggiunti a 2.00 L di una soluzione di $Cr(NO_3)_3$ 0.50 M, quale colore avrà la soluzione risultante?
- (e) A partire dalle condizioni definite al punto (c), dove il valore di $pH=0$ si riferisce ad entrambi gli elettrodi, la pila viene fatta funzionare fino a far passare una certa quantità di carica. Dopo il passaggio di carica, il pH sarà ancora uguale nei due comparti? Come cambierà?

$$E^0_{HClO_2/H^+/HClO} = 1.64 \text{ V}; E^0_{Cr_2O_7^{2-}/H^+/Cr^{3+}} = 1.33 \text{ V}$$

Nomenclatura inorganica

I Scrivere le formule chimiche delle seguenti specie:

- (a) Acetato di zinco; (b) Permanganato di potassio; (c) ortofosfato di ammonio; (d) nitrato ferrico; (e) acido clorico.

II Scrivere i nomi delle specie che corrispondono alle seguenti formule (almeno uno tra i seguenti: nome comune, nome IUPAC, nome di Stock ove applicabile):

- (a) $NaBrO_4$; (b) $COCl_2$; (c) $MnCl_2$; (d) $Ca_3(PO_4)_2$; (e) $Fe(OH)_3$. (3)

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 23 al 27 febbraio 2015 scriva "ORALE" in alto a destra accanto a nome e cognome.

Scrivere le risposte in modo ORDINATO e LEGGIBILE!

$$1) m_{eq}(Na_2S_2O_3) = V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3} = 8,0 \cdot 10^{-3} L \cdot 0,05 eq/L = 4,0 \cdot 10^{-4} eq = m_{eq}(I_2)_{in\ excesso} \quad (1)$$

$$m_{eq}(I_2)_{totale} = V_{I_2, TOT} \cdot N_{I_2, TOT} = 5,0 \cdot 10^{-2} L \cdot 0,01 eq/L = 5,0 \cdot 10^{-4} eq \quad (1)$$

$$m_{eq}(I_2)_{consumati\ con\ il\ solfuro} = m_{eq}(I_2)_{TOT} - m_{eq}(I_2)_{in\ excesso} = 5,0 \cdot 10^{-4} eq - 4,0 \cdot 10^{-4} eq = 1,0 \cdot 10^{-4} eq = m_{eq}(CdS) = m_{eq}(H_2S) \quad (1)$$

$$m_{H_2S} = \frac{m_{eq}(H_2S)}{2 eq/mol} = 5,0 \cdot 10^{-5} mol \quad (1)$$

$$m_{H_2S} = m_{H_2S} \cdot MM_{H_2S} = 5,0 \cdot 10^{-5} mol \cdot 34,08 g/mol = 1,70 \cdot 10^{-3} g = 1,70 mg \quad (1)$$

$$m_{aria} = V_{aria} \cdot d_{aria} = 15 L \cdot 1,293 g/L = 19,395 g = 1,9395 \cdot 10^{-2} kg \quad (1)$$

$$(a) ppm(H_2S) = \frac{1,70 mg}{1,9395 \cdot 10^{-2} kg} = 87,65 ppm \quad (1)$$

$$m_{aria} = m_{aria} \cdot MM_{aria} = 19,395 g / 29 g/mol = 6,69 \cdot 10^{-1} mol \quad (1)$$

$$b) X_{H_2S} = \frac{m_{H_2S}}{m_{H_2S} + m_{aria}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-5} mol}{5,0 \cdot 10^{-5} + 6,69 \cdot 10^{-1} mol} = 7,47 \cdot 10^{-5} \quad (1)$$

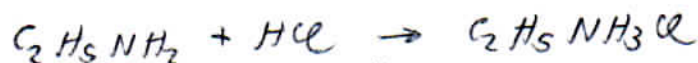
$$X_{H_2S} \cdot 100 = 7,47 \cdot 10^{-3} \% \quad \leftarrow$$

$$2) a) [OH^-] = \sqrt{K_b C_B} = \sqrt{6,41 \cdot 10^{-4} M \cdot 0,1000 M} = 8,006 \cdot 10^{-3} M$$

$$pOH = 2,0966 \quad pH = 11,9034 \quad (2)$$

$$b) m_B = V_B C_B = 4,0 \cdot 10^{-2} L \cdot 0,1000 M = 4,0 \cdot 10^{-3} mol$$

$$m_{HCl} = V_{HCl} C_{HCl} = 5,0 \cdot 10^{-3} L \cdot 0,1000 M = 5,0 \cdot 10^{-4} mol$$



$$I \quad 4,0 \cdot 10^{-3} \quad 5,0 \cdot 10^{-4} \quad -$$

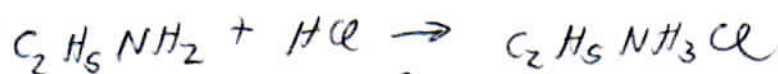
$$V \quad 5,0 \cdot 10^{-4} \quad - \quad 5,0 \cdot 10^{-4}$$

$$E \quad 3,5 \cdot 10^{-4} \quad - \quad 5,0 \cdot 10^{-4} \quad \text{soluzione tampone}$$

$$[\text{OH}^-] = K_B \frac{m_B}{m_S} = 6,41 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \frac{3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 4,487 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 2,3480 \quad \text{pH} = 11,6520 \quad (2)$$

$$c) \quad m_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot 0,1000 \text{ M} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\text{I} \quad 3,5 \cdot 10^{-3} \quad 1,5 \cdot 10^{-3} \quad 5,0 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{V} \quad -1,5 \cdot 10^{-3} \quad -1,5 \cdot 10^{-3} \quad 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{E} \quad 2,0 \cdot 10^{-3} \quad - \quad 2,0 \cdot 10^{-3} \quad \text{tampono con } m_B = m_S$$

$$[\text{OH}^-] = K_B \quad \text{pOH} = -\log K_B = -\log 6,41 \cdot 10^{-4} = 3,1931$$

$$\text{pH} = 10,8069 \quad (2)$$

$$d) \quad m_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot 0,1000 \text{ M} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



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

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

$$\text{E} \quad - \quad - \quad 4,0 \cdot 10^{-3} \quad \text{punto equivalente}$$

$$C_S = \frac{m_S}{V_{\text{TOT}}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{8,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W}{K_B} C_S} = \sqrt{\frac{10^{-14} \text{ M}^2}{6,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}} \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = 8,8318 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,0540 \quad (2)$$

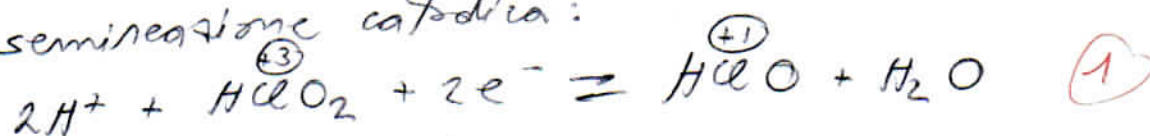
$$e) \quad m_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot 0,1000 \text{ M} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C'_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{V_{\text{TOT}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

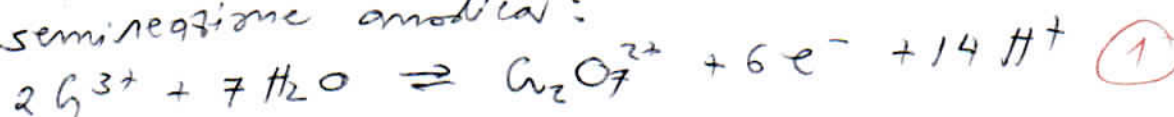
$$\text{pH} = -\log C'_{\text{HCl}} = 1,9542 \quad (2)$$

$$3) \quad a) \quad \Delta E^\circ = E^\circ_C - E^\circ_A = E^\circ_{\text{HClO}_2, \text{H}^+/\text{HClO}} - E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}} = 1,64 \text{ V} - 1,33 \text{ V} = 0,31 \text{ V} \quad (1)$$

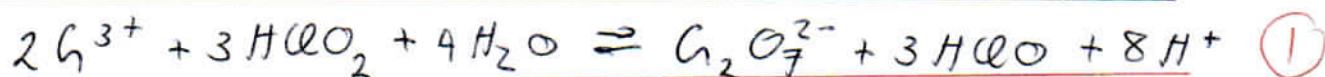
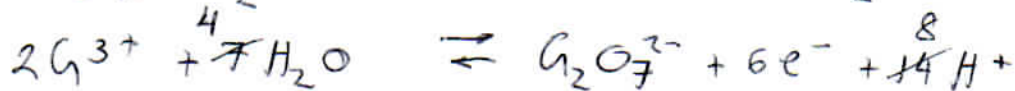
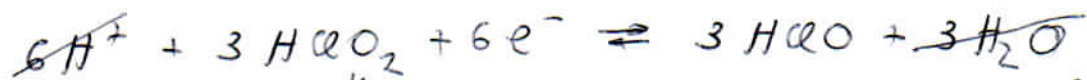
$$b) \quad \text{semireazione catodica:}$$



$$\text{semireazione anodica:}$$



(2)



no di elettroni scambiati = 6

$$\log K_{eq} = 16,91 \cdot n \cdot \Delta E^\circ = 16,91 \cdot 6 \cdot 0,31 = 31,45$$

$$K_{eq} = 10^{31,45} = 2,82 \cdot 10^{31} \quad (1)$$

$$c) \Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Cr^{3+}]^2 [HClO_2]^3}{[Cr_2O_7^{2-}] [HClO]^3 [H^+]^8} \quad (1)$$

$$0,15 = 0,31 + \frac{0,0591}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2 \cdot 0,15^3}{0,8 \cdot 0,2^3 \cdot 1^8}$$

$$0,15 = 0,31 + 9,85 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \log [Cr^{3+}] + 9,85 \cdot 10^{-3} \log 5,2734 \cdot 10^{-1}$$

$$1,97 \cdot 10^{-2} \log [Cr^{3+}] = 0,15 - 0,31 + 2,7373 \cdot 10^{-3} = -1,5726 \cdot 10^{-1}$$

$$\log [Cr^{3+}] = - \frac{1,5726 \cdot 10^{-1}}{1,97 \cdot 10^{-2}} = -7,9829$$

$$[Cr^{3+}] = 10^{-7,9829} M = 1,04 \cdot 10^{-8} M \quad (2)$$

$$d) n_{HClO_2} = V_{HClO_2} \cdot C_{HClO_2} = 2,00 L \cdot 1,00 M = 2,00 \text{ moli}$$

$$n_{Cr(NO_3)_3} = n_{Cr^{3+}} = V_{Cr^{3+}} C_{Cr^{3+}} = 2,00 L \cdot 0,50 M = 1,00 \text{ moli}$$

Dato il valore della costante di equilibrio, la reazione è praticamente quantitativa.

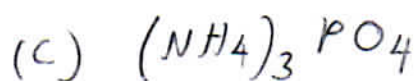
Qual è il reagente limitante? Per ossidare tutto il Cr^{3+} è necessario un numero di moli di $HClO_2$ pari a:

$$n_{HClO_2} = \frac{3}{2} n_{Cr^{3+}} = \frac{3}{2} \cdot 1,00 \text{ moli} = 1,50 \text{ moli}$$

$HClO_2$ è in eccesso rispetto al requisito stechiometrico, per cui Cr^{3+} è limitante: viene convertito sostanzialmente tutto in bismato. La soluzione finale sarà arancione. (1)

e) No, il pH sarà diverso nei due compartimenti. Al funzionamento della pila il pH aumenterà nel comparto CATTODICO e diminuirà nel comparto ANODICO. (1) (3)

NOMENCLATURA INORGANICA



1,5

II (a) Perbromato di sodio; Tetraossobromato di sodio

(b) Fosgene, cloruro di carbonile

(c) Cloruro di manganese(II); diossido di manganese

(d) Fosfato di calcio; difosfato tricalcico;
ortofosfato di calcio; diortofosfato tricalcico

(e) Acido clorico; Acido triossoclorico

1,5