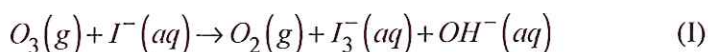




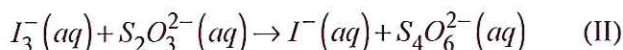
**CHIMICA GENERALE E INORGANICA
CCSS IN CHIMICA, CHIMICA INDUSTRIALE
E SCIENZA DEI MATERIALI
ANNO ACCADEMICO 2014/15**

**SESSIONE ESTIVA D'ESAMI, PRIMO APPELLO
18 giugno 2015**

1. La quantità di ozono, O_3 , in una miscela di gas può essere determinata facendo passare la miscela attraverso una soluzione acquosa di ioduro di potassio, KI, in eccesso. L'ozono reagisce con lo ione ioduro (l'ambiente è basico):



La quantità di ione triioduro prodotto viene determinata titolando con ione tiosolfato:



Una miscela di gas occupa un volume di 53.2 L a 18°C e 0.993 atm. La miscela viene fatta lentamente passare attraverso una soluzione di KI in eccesso per assicurarsi che reagisca tutto l'ozono. La soluzione che ne risulta richiede 26.2 mL di tiosolfato di sodio 0.1359 M per titolare fino al punto di fine. (a) Bilanciare le equazioni (I) e (II); (b) calcolare la frazione molare dell'ozono nella miscela originaria. (10)

2. Nella titolazione di 25.00 mL di CH_3COOH 0.100 M con $NaOH$ 0.200 M calcolare (a) il pH iniziale della soluzione di acido acetico; (b) il grado di dissociazione dell'acido acetico nella soluzione iniziale; (c) il pH al punto equivalente; il numero di mL di $NaOH$ che devono essere aggiunti alla soluzione iniziale per arrivare a (d) $pH = 3.85$. ($K_A = 1.76 \times 10^{-5}$ mol/L) (10)

3. Una pila è così costituita:



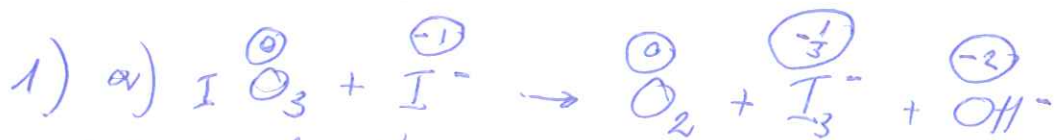
Il volume di entrambi i comparti elettrodi è di 0.500 L. Calcolare (a) la fem della pila; (b) la costante di equilibrio della reazione di pila; (c) la fem dopo aggiunta di 4.15 grammi di KI all'elettrodo di sinistra e di 2.00 grammi di $NaOH$ all'elettrodo di destra, supponendo che il volume delle due soluzioni non cambi in seguito all'aggiunta. (10)

$$\left(K_{PS}(AgI) = 8.5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2/L^2; E_{Ag^+/Ag}^0 = 0.800 \text{ V} \right)$$

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**!



bilancio al carbonio:

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

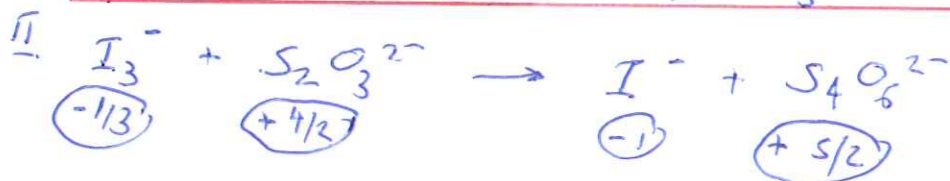
$$\Delta n(I_3^-) = \frac{2}{3} \downarrow \times 3 = 2 \downarrow$$



bilancio le cariche (ambiente basico):



bilancio la massa:



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

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



$$b) PV = nRT \quad n_{TOT} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,993 \text{ atm} \cdot 53,2 \text{ L}}{0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 291,15 \text{ K}} = 2,211 \text{ mol} \quad (1)$$

$$n_{Na_2S_2O_3} = V \cdot M = 26,2 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,1359 \text{ mol/L} = 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (1)$$

$$n_{I_3^-} = n_{O_3} = \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (1)$$

$$X_{O_3} = \frac{n_{O_3}}{n_{TOT}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2,211 \text{ mol}} = 8,05 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

$$2) a) [H^+] = \sqrt{K_A C_A} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 0,100 \text{ M}} = 1,3266 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = 2,8773 \quad (3)$$

$$b) \alpha = \frac{[A^-]}{C_A} \approx \frac{[H^+]}{C_A} = \frac{1,3266 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{0,100 \text{ M}} = 1,3266 \cdot 10^{-2} \quad (2)$$

$$c) \text{ al PE } n_{NaOH} = n_{CH_3COOH} = C_{HA} \cdot V_{HA} = 0,100 \text{ M} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} V_{NaOH} \Rightarrow V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,200 \text{ M}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ L} \quad (1)$$

$$V_{TOT} = 2,5 \cdot 10^{-2} L + 1,25 \cdot 10^{-2} L = 3,75 \cdot 10^{-2} L$$

$$C_{AcNa} = \frac{m_{AcNa}}{V_{TOT}} = \frac{m_{HAc, iniziale}}{V_{TOT}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{3,75 \cdot 10^{-2} L} = 6,667 \cdot 10^{-2} M$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} C} = \sqrt{\frac{10^{-14} M^2}{1,76 \cdot 10^{-5} M} \cdot 6,667 \cdot 10^{-2} M} = 6,1546 \cdot 10^{-6} M$$

$$pH = 8,7892 \quad (3)$$

d) $pH = 3,85$ prima del PE \Rightarrow soluzione tampone

$$[H^+] = K_A \frac{m_{HAc}^0 - m_{NaOH}}{m_{AcNa}} = K_A \frac{m_{HAc}^0 - m_{NaOH}}{m_{NaOH}}$$

$$\frac{[H^+]}{K_A} m_{NaOH} = m_{HAc}^0 - m_{NaOH}$$

$$\left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1 \right) m_{NaOH} = m_{HAc}^0$$

$$m_{NaOH} = \frac{m_{HAc}^0}{\left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1 \right)} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{\left(\frac{10^{-3,85} M}{1,76 \cdot 10^{-5} M} + 1 \right)} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2,02578}$$

$$= 2,7698 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{V_{NaOH}} \Rightarrow V_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{2,7698 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,200 M}$$

$$V_{NaOH} = 1,3849 \cdot 10^{-3} L = \underline{1,38 \text{ mL}} \quad (2)$$

3) a) $Ag / Ag^+ (sat) \parallel HAcl (0,1 M), H_2 (1 atm) / Pt$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,0591}{n} \log [Ag^+]$$



$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-17} M^2} = 9,22 \cdot 10^{-9} M$$

$$E_{Ag^+/Ag} = 0,800 V + 0,0591 \log (9,22 \cdot 10^{-9}) = \underline{0,3251 V} \quad (1)$$

$$E_{H^+/H_2} = E^{\circ}_{H^+/H_2} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$



$$E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$

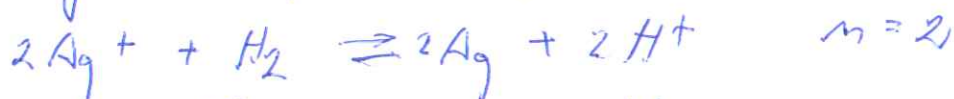
$$E_{H^+/H_2} = \frac{0,0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{1 \text{ atm}} = 0,0591 \log [H^+]$$

$$[H^+] = \sqrt{K_A C_A} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 0,1 \text{ M}} = 1,3266 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,0591 \log (1,3266 \cdot 10^{-3}) = \underline{-0,1700 \text{ V}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_C - E_A = E_{Ag^+/Ag} - E_{H^+/H_2} = \\ &= 0,3251 \text{ V} - (-0,1700 \text{ V}) = \underline{0,4951 \text{ V}} \quad (1) \end{aligned}$$

$$b) \log K = 16,92 \cdot n \cdot \Delta E^{\circ}$$



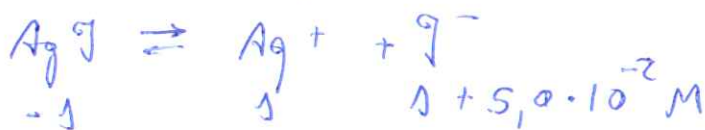
$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = 0,800 \text{ V}$$

$$\log K = 16,92 \cdot 2 \cdot 0,800 = 27,073$$

$$K = 10^{27,073} = \underline{1,18 \cdot 10^{27}} \quad (2)$$

$$c) m_{KJ} = \frac{m}{MM} = \frac{4,15 \text{ g}}{166,0 \text{ g/mol}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[J^-] = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}{0,5 \text{ L}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$



$$1 \cdot (1 + 5,0 \cdot 10^{-2}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$$

$$1 = \frac{8,5 \cdot 10^{-17} \text{ M}^2}{5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = 1,7 \cdot 10^{-15} \text{ M} = [Ag^+]$$

$$E_{Ag^+/Ag} = 0,800 \text{ V} + 0,0591 \log 1,7 \cdot 10^{-15} = \underline{-0,0729 \text{ V}} \quad (2)$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{2,00 \text{ g}}{40,0 \text{ g/mol}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{HAc}} = 0,100 \text{ M} \cdot 0,500 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = n_{\text{NaOH}}$$

⇒ punto equivalente



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_A} C_S} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,100} = 7,5378 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5,1227 \quad \text{pH} = 8,8772$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0591 \text{ pH} = \underline{-0,5246 \text{ V}} \quad (2)$$

$$f_{\text{em}} = E_C - E_A = -0,0729 \text{ V} - (-0,5246 \text{ V}) = \underline{0,4517 \text{ V}}$$

(1)