



**CHIMICA GENERALE ED INORGANICA  
CCSS IN CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE  
ANNO ACCADEMICO 2015/16**

**SESSIONE INVERNALE D'ESAMI, PRIMO APPELLO  
26 gennaio 2016**

1. Una miscela contiene ioduro di potassio, solfato di sodio e un altro materiale inerte. Un primo campione di 0.35 g della miscela viene disciolto in soluzione acquosa acida. Lo ioduro presente viene titolato quantitativamente da 5.6 mL di una soluzione ottenuta sciogliendo 0.893 g di permanganato di potassio in 250 mL. I prodotti della reazione sono manganese (II) e iodio elementare. Un secondo campione di 0.53 grammi della miscela iniziale viene trattato con cloruro di bario, causando la precipitazione quantitativa di 0.565 g di solfato di bario e la formazione di cloruro di sodio.  
(a) Bilanciare la reazione tra permanganato e ioduro in ambiente acido in forma ionica; (b) bilanciare la reazione tra solfato di sodio e cloruro di bario in forma molecolare; (c) determinare la percentuale in massa del potassio e (d) del sodio nella miscela iniziale; (e) Il pH in seguito alla reazione tra permanganato e ioduro resta costante, cresce o diminuisce? (10)
2. Calcolare il volume di NaOH 0.2 M che bisogna aggiungere a 50 mL di una soluzione 0.1 M di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  per ottenere (a)  $\text{pH}=2.8772$ ; (b) il punto equivalente; (c)  $\text{pH}=4.7545$ ; (d)  $\text{pH}=12.6990$ . (e) Qual è il potenziale della cella a concentrazione costituita da due elettrodi a idrogeno le cui soluzioni sono (a) e (d)? ( $K_A=1.76 \times 10^{-5}$  moli/L,  $p_{\text{H}_2}=1$  atm) N. B. Le aggiunte NON sono successive! Si parta ogni volta dalla soluzione iniziale. (10)
3. Data una pila così costituita:  
 $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 (V=1 \text{ L, satura}) \parallel [\text{Ag}^+]=0.5 \text{ M} (V=1 \text{ L}) \mid \text{Ag}$   
Calcolare (a) la costante di equilibrio della reazione di pila; (b) il  $\Delta G^\circ$  di reazione; (c) la f.e.m. della pila; (d) la f.e.m. quando alla soluzione di sinistra viene aggiunta una mole di NaCl (e) la f.e.m. quando ANCHE alla soluzione di destra viene aggiunta una mole di NaCl; ( $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0.13 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.800 \text{ V}$ ;  $K_{ps}(\text{PbCl}_2) = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}^3$ ;  $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ ). (10)

**Nomenclatura inorganica**

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)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) NaH; (c)  $\text{FeSO}_4$ ; (d) KBrO; (e)  $\text{HClO}_4$  (f)  $\text{HNO}_2$ . (3)

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

**1. NOME, COGNOME E NUMERO DI MATRICOLA**

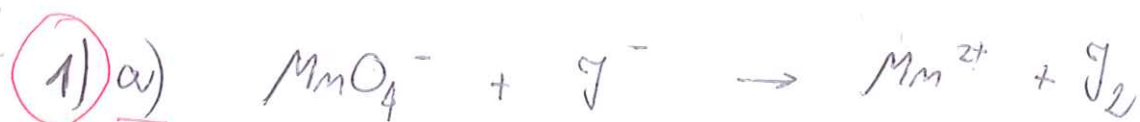
**2. CORSO DI LAUREA**

**3. DATA**

**4. Chi intende sostenere l'esame orale mercoledì 3 e giovedì 4 febbraio 2016 scriva "ORALE" in alto a destra accanto a nome e cognome.**

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





$$\Delta m(\text{MnO}_4^-) = 5 \downarrow \Rightarrow 1$$

$$\Delta m(\text{I}^-) = 1 \uparrow \Rightarrow 5$$



c)  $m_{\text{KMnO}_4} = 0,893 \text{ g} \quad m_{\text{KMnO}_4} = \frac{m}{MM} = \frac{0,893 \text{ g}}{158,0339 \text{ g/mol}}$

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{m}{V} = \frac{5,6507 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,250 \text{ L}} = 2,2603 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La quantità di  $\text{KMnO}_4$  che reagisce è:

$$m'_{\text{KMnO}_4} = C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 2,2603 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ = 1,2658 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{\text{I}^-} = m_{\text{K}^+} = 5 m'_{\text{KMnO}_4} = 6,3288 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{\text{K}^+} = M_{\text{K}^+} \cdot MM_{\text{K}^+} = 6,3288 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 39,0983 \text{ g/mol} \\ = 2,474 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

$$\%_{\text{K}^+} = \frac{m_{\text{K}^+}}{m_{\text{campione}}} \cdot 100 = \frac{2,474 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{0,35 \text{ g}} \cdot 100 = 7,07\% \quad (3)$$

d)  $m_{\text{BaSO}_4} = \frac{m_{\text{BaSO}_4}}{MM_{\text{BaSO}_4}} = \frac{0,565 \text{ g}}{233,3896 \text{ g/mol}} = 2,4208 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$m_{\text{BaSO}_4} = m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} m_{\text{Na}^+}$$

$$m_{\text{Na}^+} = 2 m_{\text{BaSO}_4} = 4,8417 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Na}^+} = M_{\text{Na}^+} \cdot MM_{\text{Na}^+} = 4,8417 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 22,9898 \text{ g/mol} \\ = 0,1113 \text{ g}$$

$$\%_{\text{Na}^+} = \frac{m_{\text{Na}^+}}{m_{\text{campione}}} \cdot 100 = \frac{0,1113 \text{ g}}{0,53 \text{ g}} \cdot 100 = 21,0\% \quad (2)$$

(1)



e) il pH aumenta. (1)

2) a) il pH di HAc 0,1 M è ricavato da:

$$[H^+] = \sqrt{K_A C_A} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 0,1 \text{ M}} = 1,3267 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

pH = 2,8772. È il valore di pH richiesto. Non serve aggiungere NaOH  $\Rightarrow V_{NaOH} = 0,0 \text{ mL}$  (2)

b) Al punto equivalente  $V_{NaOH} C_{NaOH} = V_{HAc} C_{HAc}$

$$V_{NaOH} = \frac{V_{HAc} C_{HAc}}{C_{NaOH}} = \frac{50 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M}}{0,2 \text{ M}} = 25 \text{ mL} \quad (2)$$

Acetato di sodio  $HAc + NaOH \rightarrow AcNa + H_2O$  tutto HAc è stato convertito in AcNa;  $AcNa \rightarrow Ac^- + Na^+$   
 $Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^- \Rightarrow$  IDROLISI BASICA

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_A} C_{AcNa}}$$

$$C_{AcNa} = \frac{m_{AcNa}}{V_{TOT}} = \frac{m_{HAc}}{V_{TOT}} = \frac{V_{HAc} C_{HAc}}{V_{TOT}} = \frac{V_{HAc} C_{HAc}}{V_{HAc} + V_{NaOH}} =$$
$$= \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L}}{5,0 \cdot 10^{-2} \text{ L} + 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ L}} = 6,667 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \text{ M}^2}{1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}} \cdot 6,667 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = 6,1547 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$pOH = 5,2108 \quad pH = 8,7892$$

c) pH = 4,7545 significa che la quantità di NaOH aggiunta è inferiore a quella necessaria per arrivare al punto equivalente  $\Rightarrow$  neutralizzazione parziale  $\Rightarrow$  soluzione tampone

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

$$10^{-4,7545} = 1,76 \cdot 10^{-5} \frac{5 \cdot 10^{-3} - 0,2 V_{NaOH}}{0,2 V_{NaOH}}$$

$$0,199994 V_{NaOH} = 5 \cdot 10^{-3} - 0,2 V_{NaOH}$$

$$0,4 V_{NaOH} = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$V_{NaOH} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 12,5 \text{ mL} \quad (2)$$

(2)

$$d) m_{NaOH, \text{eccesso}} = m_{NaOH, \text{aggiunto}} - m_{HAc}$$

$$(V_{NaOH} + V_{HAc}) C_{NaOH, \text{eccesso}} = V_{NaOH} C_{NaOH} - V_{HAc} \cdot C_{HAc}$$

$$pH = 12,6990 \quad pOH = 1,301 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-1,301} = 0,05 M = C_{NaOH, \text{eccesso}}$$

$$(V_{NaOH} + 5,0 \cdot 10^{-2} L) \cdot 0,05 M = V_{NaOH} \cdot 0,2 M - 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$0,15 V_{NaOH} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

$$V_{NaOH} = 0,05 L = 50 \text{ mL} \quad (2)$$

$$e) E_1 = -0,0591 pH_1 = -0,0591 \cdot 2,8772 = -0,1700 V \quad (C)$$

$$E_2 = -0,0591 pH_2 = -0,0591 \cdot 12,6990 = -0,7487 V \quad (A)$$

$$E_{\text{cell}} = E_C - E_A = E_1 - E_2 = -0,1700 V - (-0,7487 V)$$

$$E_{\text{cell}} = 0,5787 V \quad (2)$$

$$3) a) \log K_{eq} = 16,91 \cdot n \cdot \Delta E^\circ$$



$$\Delta E^\circ = E^\circ_C - E^\circ_A = E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = 0,800 V - (-0,13 V)$$

$$\Delta E^\circ = 0,93 V$$

$$\log K_{eq} = 16,91 \cdot 2 \cdot 0,93 = 31,4526$$

$$K_{eq} = 10^{31,4526} = 2,84 \cdot 10^{31} \quad (2)$$

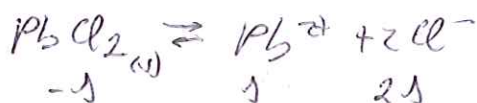
$$b) \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot 298,15 K \cdot 72,42 = -179521,75 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -179,5 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$c) E_{Ag^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,0591 \log [Ag^+] \quad (Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag)$$

$$= 0,800 V + 0,0591 \log 0,5 = 0,7822 V$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0,0591}{2} \log [Pb^{2+}] \quad (Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb)$$



$$K_{PS} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1 \cdot (21)^2 = 41^3$$

$$1 = [Pb^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,4 \cdot 10^{-3} M}{4}} = 3,9149 \cdot 10^{-2} M$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13 V + \frac{0,0591}{2} \log (3,9149 \cdot 10^{-2}) = -0,1716 V$$

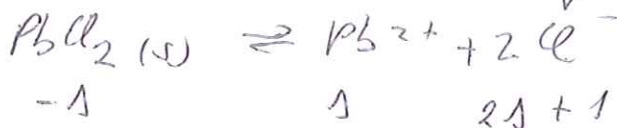
(3)



$$f_{em} = E_c - E_A = E_{Ag^+/Ag} - E_{Pb^{2+}/Pb} = 0,7822 V - (-0,1716 V)$$

$$f_{em} = 0,9538 V \quad (3)$$

$$d) [NaCl] \approx [Cl^-]_A = \frac{n_{NaCl}}{V} = \frac{1 \text{ mole}}{L} = 1 M$$



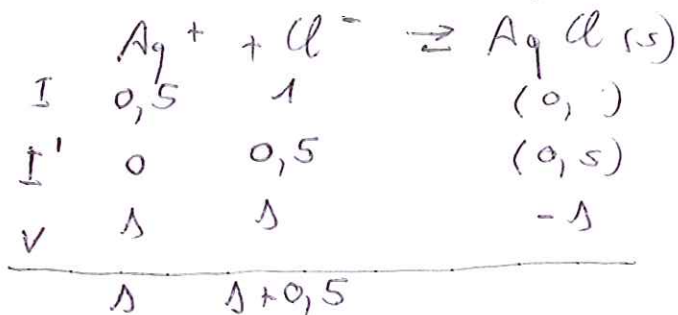
$$1(2+1)^2 = 2,4 \cdot 10^{-4} M^3 \Rightarrow [Pb^{2+}] = 1 = 2,4 \cdot 10^{-4} M$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13 + \frac{0,0591}{2} \log [2,4 \cdot 10^{-4}] = -0,2370 V$$

$$f_{em} = E_c - E_A = 0,7822 V - (-0,2370 V) = 1,0192 V \quad (2)$$

$$e) E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,2370 V$$

Al catodo la concentrazione in soluzione di  $Ag^+$  è elevata (0,5 M)  
Una parte del  $Cl^-$  aggiunto serve a farlo precipitare come  $AgCl(s)$ :



$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1(1+0,5) = 1,56 \cdot 10^{-10} M^2$$

$$1 = [Ag^+] = 3,02 \cdot 10^{-10} M$$

$$E_{Ag^+/Ag} = 0,800 V + 0,0591 \log (3,02 \cdot 10^{-10}) = 0,2374 V$$

$$f_{em} = E_c - E_A = 0,2374 V - (-0,2370 V) = 0,4744 V \quad (2)$$

#### NOMENCLATURA INORGANICA

- allumina, ossido di alluminio, triossido di alluminio, sesquiossido di alluminio. (0,5)
- idruro di sodio (0,5)
- solfato ferroso, solfato di ferro (II), tetraossosolfato (VI) di ferro (0,5)
- ipobromito di potassio, monossobromato (I) di potassio (0,5)
- acido perclorico, acido tetraossoclorico (0,5)
- acido nitroso, acido diossinitrico (III), diossinitrato (III) di idrogeno. (0,5)