



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

SESSIONE INVERNALE D'ESAMI, SECONDO APPELLO  
17 febbraio 2016

1. A 50 mL di cromo(III) 0.02 N, a pH=1, vengono aggiunti 20 mL di permanganato 0.01 M. (a) Verificare se la reazione decorre *quantitativamente*, portando alla formazione degli ioni bicromato e manganese(II); (b) bilanciare la reazione; (c) calcolare la normalità dei *prodotti* in soluzione; (d) dire se il pH aumenta o diminuisce al decorrere della reazione.

$$(E^0_{\text{ione bicromato}, H^+ / \text{cromo(III)}} = 1.33 \text{ V}; E^0_{\text{ione permanganato}, H^+ / \text{manganese(II)}} = 1.51 \text{ V})$$

2. 100 mL di una soluzione 0.1 M di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vengono titolati con NaOH 0.2 M. Determinare (a) il pH iniziale; (b) il pH al punto equivalente; (c) il pH per un volume di NaOH aggiunto doppio rispetto a quello necessario ad arrivare al punto equivalente; (d) il pH che si produce aggiungendo 0.01 moli di  $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$  alla soluzione *ottenuta al punto equivalente* (si ipotizzi che la variazione di volume sia trascurabile in seguito all'aggiunta del solido); (e) il volume di NaOH 0.2 M da aggiungere alla soluzione *iniziale* per ottenere pH=9.2553. ( $K_B=1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )

3. Una cella elettrolitica viene preparata immergendo un catodo di zinco in 100.0 mL di una soluzione 1.00 M di  $\text{Zn}^{2+}$  e un anodo di rame in 100.0 mL di una soluzione 1.00 M di  $\text{Cu}^{2+}$ . La cella funziona come cella *elettrolitica* con una corrente di 0.500 A. L'elettrolisi viene interrotta dopo 10.00 ore e la cella viene lasciata funzionare come cella *galvanica* (pila). (a) Qual è il potenziale di decomposizione della cella elettrolitica prima che cominci a passare corrente? (b) Quale è la f.e.m. quando comincia il funzionamento come pila? (c) Quanto vale il  $\Delta G$  associato alla reazione di pila? (d) Quanto vale la costante di equilibrio della reazione di pila? (e) Determinare la quantità di carica in Coulomb erogata dalla pila affinché le concentrazioni dei cationi nei due comparti tornino ai valori iniziali di 1.00 M. ( $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.340 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$ )

**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)  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ ; (b) I ("I meno"); (c)  $\text{H}_2\text{S(g)}$ ; (d)  $\text{H}_2\text{S(aq)}$ ; (e)  $\text{BH}_3$  (f)  $\text{Pb(OH)}_2$ .

**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 tra lunedì 22 e venerdì 26 febbraio 2016 scriva "ORALE" in alto a destra accanto a nome e cognome.

Scrivere le risposte in modo ORDINATO e LEGGIBILE!

1) a) La reazione è tanto più spostata verso i prodotti quanto più grande è la costante di equilibrio

$$\log K = 16,91 \cdot n \cdot \Delta E^\circ$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ / \text{H}^{3+}} = (1,51 - 1,33) \text{V} = 0,18 \text{V}$$

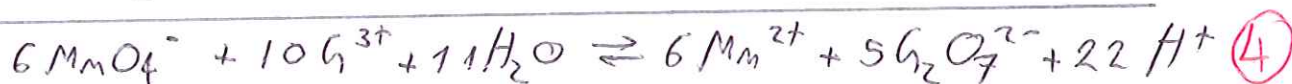
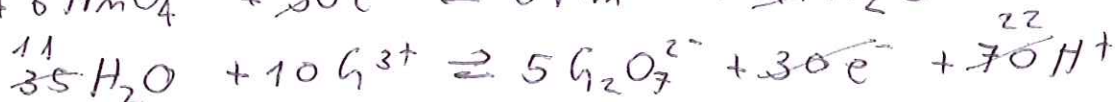
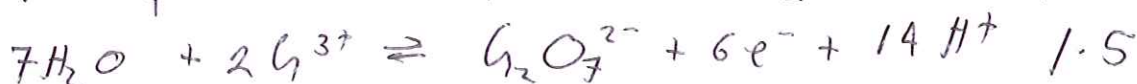
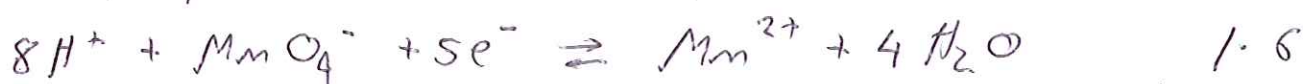
$$n = 30 \text{ (vedi sotto)}$$

$$\log K = 16,91 \cdot 30 \cdot 0,18 = 91,314$$

$$K = 10^{91,314} = 2,06 \cdot 10^{91} > 1 \quad (3)$$

$\Rightarrow$  la reazione è di fatto quantitativa

b) Per trovare in bilancio la reazione:



c)  $m_{\text{eq}}(\text{H}^{3+}) = V \cdot N_{\text{H}^{3+}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{L} \cdot 0,02 \text{eq/L} = 0,001 \text{eq}$

$$m_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-) = V \cdot N_{\text{MnO}_4^-} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{L} \cdot 5 \text{eq/mol} \cdot 0,01 \text{mol/L} = 0,001 \text{eq}$$

$\text{MnO}_4^-$  e  $\text{H}^{3+}$  sono presenti in rapporto esattamente stechiometrico. Dato il valore di  $K_{\text{eq}}$  vengono convertiti quantitativamente nei prodotti.

$$m_{\text{eq}}(\text{Mn}^{2+}) = m_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-) = 0,001 \text{eq}$$

$$m_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}_7^{2-}) = m_{\text{eq}}(\text{H}^{3+}) = 0,001 \text{eq}$$

$$V_{\text{TOT}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{L} + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{L} = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{L}$$

$$N_{\text{Mn}^{2+}} = N_{\text{H}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{0,001 \text{eq}}{7,0 \cdot 10^{-2} \text{L}} = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{eq/L} \quad (2)$$

d) Il pH diminuisce. (1)

(1)



2) a)  $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_B} C_S} = \sqrt{\frac{10^{-14} M^2}{1,8 \cdot 10^{-5} M} \cdot 0,1 M} = 7,4539 \cdot 10^{-6} M$

$pH = 5,1276$

2



al PE  $C_{NH_4Cl} V_{NH_4Cl} = C_{NaOH} V_{NaOH}$

$V_{NaOH} = \frac{C_{NH_4Cl} V_{NH_4Cl}}{C_{NaOH}} = \frac{0,1 M \cdot 0,1 L}{0,2 M} = 0,05 L$

$V_{TOT} = 0,100 L + 0,05 L = 0,150 L$

$C_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{V_{TOT}} = \frac{n_{NH_4Cl}}{V_{TOT}} = \frac{0,01 mol}{0,150 L} = 6,667 \cdot 10^{-2} M$

$[OH^-] = \sqrt{K_B C_B} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} M \cdot 6,667 \cdot 10^{-2} M} = 1,0954 \cdot 10^{-3} M$

$pOH = 2,9604$

$pH = 11,0396$

2

c)  $V_{NaOH} = 0,100 L$   $n_{NaOH} = V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} = 0,02 mol$



I 0,01 0,02

V -0,01 -0,01 0,01

E 0,01 0,01

Il pH è determinato dalla sola base forte

$C_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{V_{TOT}} = \frac{0,01 mol}{0,300 L} = 3,33 \cdot 10^{-2} M$

$pOH = 1,4771$

$pH = 12,5229$

2

d) al PE  $n_{NH_3} = 0,01 mol$ ;  $+ n_{NH_4Cl} = 0,01 mol$   $\Rightarrow$  tampone

$[OH^-] = K_B \frac{n_B}{n_S} = K_B \frac{0,01 mol}{0,01 mol} = K_B = 1,8 \cdot 10^{-5} M$

$pOH = 4,7447$

$pH = 9,2553$

2

e) Vediamo al punto (d) che per  $pH = 9,2553$   $n_B = n_S$

Significa che  $NH_4Cl$  deve essere consumato a metà



I 0,01 0,005

V -0,005 -0,005 0,005

E 0,005 - 0,005

2

debbono aggiungere 0,005 moli di NaOH

$$n_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ moli} = V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}$$

$$\underline{V_{\text{NaOH}}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}}} = \frac{0,005 \text{ moli}}{0,2 \text{ moli/L}} = 0,025 \text{ L} = 25 \text{ mL} \quad (2)$$

$$(3) \quad a) \quad \Delta E_d = E_A - E_C = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,340 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ V}$$

$$\underline{\Delta E_d} = \Delta E_d^{\circ} = 0,340 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,103 \text{ V} \quad (1)$$

$$b) \quad Q = I \cdot t = 0,5 \text{ A} \cdot 10 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h} = 18000 \text{ C}$$

$$n_{e^-} = \frac{18000 \text{ C}}{96485 \text{ C/mole}} = 0,18655 \text{ moli}$$

all'anodo della cella elettrolitica:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$

$$n^{\circ} \text{Cu}^{2+} = C \cdot V = 1,00 \text{ moli/L} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,100 \text{ moli}$$

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{n_{e^-}}{2} = 0,093276 \text{ moli}$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = n^{\circ} \text{Cu}^{2+} + \Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = 0,193276 \text{ moli}$$

$$\underline{[\text{Cu}^{2+}]'} = \frac{0,193276 \text{ moli}}{0,100 \text{ L}} = 1,93276 \text{ M} \quad (2)$$

al catodo della cella elettrolitica  $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$

$$n^{\circ} \text{Zn}^{2+} = 0,100 \text{ moli}$$

$$\Delta n_{\text{Zn}^{2+}} = -\frac{n_{e^-}}{2} = -0,093276 \text{ moli}$$

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = n^{\circ} \text{Zn}^{2+} + \Delta n_{\text{Zn}^{2+}} = 0,100 - 0,093276 \text{ moli} = 6,724 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$$

$$\underline{[\text{Zn}^{2+}]'} = \frac{6,724 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}{0,100 \text{ L}} = 6,724 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad (2)$$

Nella pila

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log 1,93276 = 0,34846 \text{ V} \quad (C) (+)$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log 6,724 \cdot 10^{-2} = -0,79764 \text{ V} \quad (A) (-)$$

$$\underline{E_{\text{em}}} = E_C - E_A = 0,34846 \text{ V} - (-0,79764 \text{ V}) = 1,1461 \text{ V} \quad (2)$$

c)  $\Delta G = -nF\Delta E = -2 \text{ moli} \cdot 96488 \text{ C/mole} \cdot 1,1461 \text{ V}$   
 $= -221170,5 \text{ J} = -221,17 \text{ kJ}$  (1)

d)  $\log K = 16,91 - n \cdot \Delta E^\circ = 16,91 - 2 \cdot (0,340 + 0,763)$   
 $= 37,30346$   
 $K = 10^{37,30346} = 2,01 \cdot 10^{37}$  (1)

e)  $Q = 18.000 \text{ C}$  (1)

### NOMENCLATURA INORGANICA

- a) di-tetraossomanganato (VII) di calcio, permanganato di calcio
- b) ione ioduro
- c) solfuro di di-idrogeno, solfuro di idrogeno
- d) acido solfidrico
- e) idruro di boro, tri-idruro di boro, borano
- f) di-idrossido di piombo, idrossido di piombo (II)

(3)