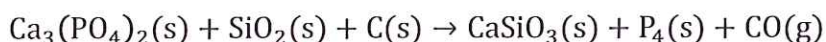




CHIMICA GENERALE ED INORGANICA
CCSS IN CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
ANNO ACCADEMICO 2016/17

SESSIONE INVERNALE D'ESAMI, PRIMO APPELLO
27 gennaio 2017

1. Il fosforo bianco può essere preparato a partire dal fosfato di calcio per mezzo della reazione:



- (a) Bilanciare la reazione. (2)
(b) Calcolare la massa minima di fosfato di calcio richiesta per produrre 68.9 g di fosforo bianco, se la resa della reazione è del 92%. (2)
(c) Determinare il volume di CO prodotto al punto (b), misurato in condizioni standard. (2)
(d) Calcolare l'entalpia di reazione per i 68.9 g di fosforo prodotto, sapendo che le entalpie di formazione molari di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , CaSiO_3 , CO sono rispettivamente -4137.5 kJ/mol, -910.9 kJ/mol, -1584.1 kJ/mole -110.5 kJ/mol. (2)
(e) Per favorire la reazione è utile riscaldare o raffreddare? (1) 9
2. Calcolare il volume di KOH 0.05 M che bisogna aggiungere a 50 mL di una soluzione 0.01 M di $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (acido benzoico) per ottenere (a) pH=3.10; (b) il punto equivalente, di cui si chiede (c) anche il pH; (d) pH=4.50; (e) pH=11.50. $K_A=6.3 \times 10^{-5}$ mol/L. N. B. Le aggiunte NON sono successive! Si parta ogni volta dalla soluzione iniziale. a) (1); b)-e) (2) 9
3. Lo ione bicromato reagisce in soluzione acquosa acida con lo ione ioduro per produrre cromo(III) e iodio molecolare (solido). (3)
(a) Bilanciare la reazione col metodo delle semireazioni. (3)
(b) Calcolare il ΔE^0 della pila basata su questa reazione redox. (1)
(c) Calcolare la costante di equilibrio della reazione. (2)
(d) A pH=0, con $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]=1.5$ M e $[\text{I}^-]=0.40$ M, la fem della pila è 0.87 V. Calcolare la concentrazione di Cr^{3+} . (3)
 $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}, \text{H}^+} = 1.33$ V; $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.535$ V 9

Nomenclatura inorganica (3)

Scrivere le formule delle specie che corrispondono ai seguenti nomi:

- (a) Ossido di alluminio; (b) Idruro di calcio; (c) Solfato ferrico; (d) ipoclorito di sodio; (e) acido bromico (f) idrossido di bario. a) - f) 0,5

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

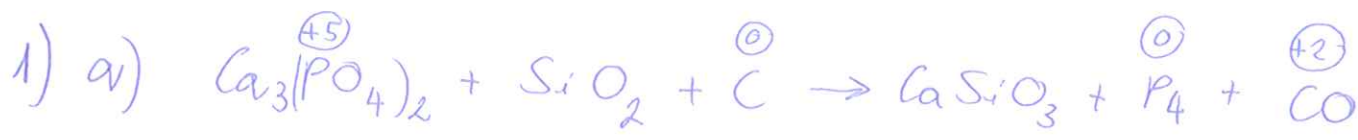
1. NOME, COGNOME E NUMERO DI MATRICOLA

2. CORSO DI LAUREA

3. DATA

4. Chi intende sostenere l'esame orale mercoledì 1 e giovedì 2 febbraio 2017 scriva "ORALE" in alto a destra accanto a nome e cognome.

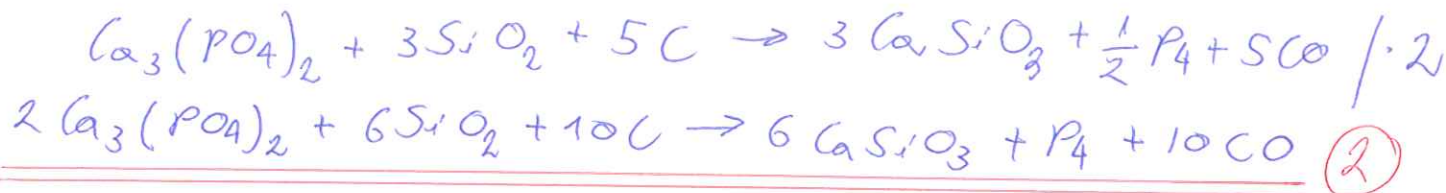
Scrivere le risposte in modo ORDINATO e LEGGIBILE!



$$\Delta m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 5 \downarrow \times 2 = 10 \downarrow$$

$$\Delta m(\text{C}) = 2 \uparrow$$

$$\left. \begin{array}{l} 10 \downarrow \\ 2 \uparrow \end{array} \right\} \text{mcm} = 10 \begin{array}{l} \nearrow 1 \\ \searrow 5 \end{array}$$



$$b) n_{\text{P}_4} = \frac{m}{MM} = \frac{68,9 \text{ g}}{123,895 \text{ g/mol}} = 0,5561 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 2 n_{\text{P}_4} = 1,1122 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = n \cdot MM = 1,1122 \text{ mol} \cdot 310,1767 \text{ g/mol} = 344,9786 \text{ g}$$

$$m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{effett.}} = \frac{m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{\text{resa}} = \frac{344,9786 \text{ g}}{0,92} = \underline{\underline{375,0 \text{ g}}} \quad (2)$$

$$c) n_{\text{CO}} = 10 n_{\text{P}_4} = 5,561 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{5,561 \text{ mol} \cdot 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{0,9869 \text{ atm (anche 1 atm va bene)}} =$$

$$= \underline{\underline{137,86 \text{ L}}} \quad (\text{oppure } \underline{\underline{136,06 \text{ L}}}) \quad (2)$$

$$d) \Delta H_{R, \text{molare}} = \sum_i n_i \Delta H_{f,i}^{\circ} \text{ prodotti} - \sum_i n_i \Delta H_{f,i}^{\circ} \text{ reagenti} =$$

$$= 6 \Delta H_{f,i}^{\circ}(\text{CaSiO}_3) + 10 \Delta H_{f,i}^{\circ}(\text{CO}) - 2 \Delta H_{f,i}^{\circ}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) - 6 \Delta H_{f,i}^{\circ}(\text{SiO}_2) =$$

$$= [6(-1584,1) + 10(-110,5) - 2(-4137,5) - 6(-910,9)] \text{ kJ/mol} =$$

$$= +3130,8 \text{ kJ/mol}$$

Per 68,9 g di P_4 (0,5561 mol):

$$\Delta H_R = n_{\text{P}_4} \cdot \Delta H_{R, \text{molare}} = 0,5561 \text{ mol} \cdot 3130,8 \text{ kJ/mol} =$$

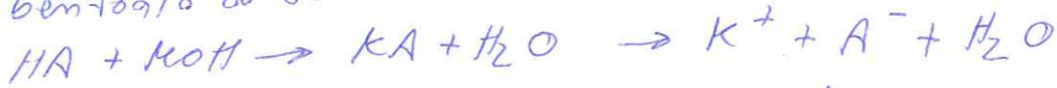
$$= \underline{\underline{1741,0 \text{ kJ}}} \quad (2)$$

e) Riscaldamento (la reazione è endotermica) (1)

2) a) $[H^+]_{iniziale} = \sqrt{K_A C_A} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-5} M \cdot 0,01 M} = 7,9373 \cdot 10^{-4} M$
 $pH = 3,10 \Rightarrow \underline{V_{KOH, aggiunto} = 0 \text{ mL}} \quad (1)$

b) $V_{KOH} C_{KOH} = V_{HA} C_{HA} \Rightarrow V_{KOH} = \frac{V_{HA} C_{HA}}{C_{KOH}} = \frac{50 \text{ mL} \cdot 0,01 M}{0,05 M} = \underline{10 \text{ mL}} \quad (2)$

c) Al PE la titolazione è completa. Tutto l'acido benzoico è convertito in benzoato di sodio:



Il benzoato idrolizza: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_A} C_S} \quad C_S = \frac{n_{A^-}}{V_{TOT}} = \frac{n_{HA}}{V_{TOT}} = \frac{V_{HA} C_{HA}}{V_{HA} + V_{KOH}}$$

$$C_S = \frac{50 \text{ mL} \cdot 0,01 M}{60 \text{ mL}} = 8,33 \cdot 10^{-3} M$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} M^2}{6,3 \cdot 10^{-5} M} \cdot 8,33 \cdot 10^{-3} M} = 1,150 \cdot 10^{-6} M$$

$$pOH = 5,9393 \quad \underline{pH = 8,0607} \quad (2)$$

d) Prima del PE \Rightarrow soluzione tampone

$$[H^+] = K_A \frac{n_{HA}}{n_{A^-}} = K_A \frac{n_{HA} - n_{KOH}}{n_{KOH}} = K_A \frac{V_{HA} C_{HA} - V_{KOH} C_{KOH}}{V_{KOH} C_{KOH}}$$

$$\frac{[H^+]}{K_A} C_{KOH} V_{KOH} + C_{KOH} V_{KOH} = V_{HA} C_{HA}$$

$$\left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1 \right) C_{KOH} V_{KOH} = V_{HA} C_{HA}$$

$$V_{KOH} = V_{HA} \frac{C_{HA}}{C_{KOH}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_A} \right)^{-1} = 50 \text{ mL} \cdot \frac{0,01 M}{0,05 M} \left(1 + \frac{10^{-4,5} M}{6,3 \cdot 10^{-5} M} \right)^{-1}$$

$$V_{KOH} = 10 \text{ mL} \cdot 0,666 = \underline{6,66 \text{ mL}} \quad (2)$$

e) Dopo il PE \Rightarrow pH determinato dal solo eccesso di base forte:

$$n_{KOH, \text{eccesso}} = n_{KOH, \text{totale}} - n_{HA}$$

$$C_{KOH, \text{finale}} \cdot V_{TOT} = C_{KOH} V_{KOH} - C_{HA} V_{HA}$$

$$C_{KOH, \text{finale}} \cdot (V_{KOH} + V_{HA}) = C_{KOH} V_{KOH} - C_{HA} V_{HA}$$

$$(C_{KOH} - C_{KOH, f}) V_{KOH} = (C_{HA} + C_{KOH, f}) V_{HA}$$

$$V_{KOH} = V_{HA} \frac{(C_{HA} + C_{KOH, f})}{C_{KOH} - C_{KOH, f}}$$

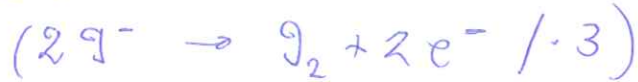
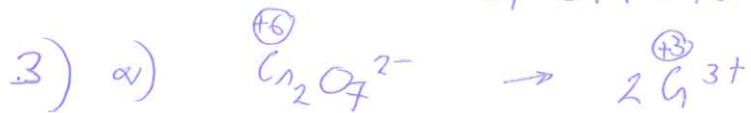
$$C_{KOH, f} = [OH^-]_f$$

$$pH = 11,5 \Rightarrow pOH = 2,5$$

$$C_{KOH, f} = 10^{-2,5} M$$

(2)

$$V_{\text{KOH}} = 50 \text{ mL} \cdot \frac{0,01 \text{ M} + 10^{-3,5} \text{ M}}{0,05 \text{ M} - 10^{-3,5} \text{ M}} = 50 \text{ mL} \cdot 0,281 = \underline{\underline{14,05 \text{ mL}}} \quad (2)$$



(3)

b) $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}, \text{H}^+} - E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 1,33 \text{ V} - 0,535 \text{ V} = \underline{\underline{0,795 \text{ V}}} \quad (1)$

c) $\log K = 16,92 \cdot n \cdot \Delta E^\circ = 16,92 \cdot 6 \cdot 0,795 = 80,708 \quad (2)$
 $K = 10^{80,708} = \underline{\underline{5,1 \cdot 10^{80}}}$

d) $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$

$$\frac{0,0592}{n} \log Q = \Delta E^\circ - \Delta E \quad \log Q = \frac{n(\Delta E^\circ - \Delta E)}{0,0592}$$

$$\log Q = \frac{6(0,795 - 0,87)}{0,0592} = -7,601$$

$$Q = 10^{-7,601} = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

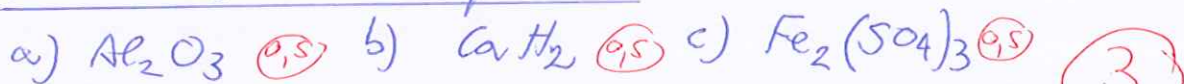
$$Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{I}^-]^6} = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \sqrt{Q [\text{H}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{I}^-]^6} =$$

$$= \sqrt{2,5 \cdot 10^{-8} \cdot 1^{14} \cdot 1,5 \cdot 0,4^6} = \sqrt{1,536 \cdot 10^{-10}}$$

$$\underline{\underline{[\text{Cr}^{3+}] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}}} \quad (3)$$

Nomenclatura inorganica



(3)