

Compito A

1. (6p) Rappresentare la geometria della molecola di acido triossosolfuroico (IV) e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito ($S, Z = 16$).
2. (4p) Vengono mescolati 225 mL di una soluzione di ammoniaca 0.1458 M con 105 mL di una soluzione di acido nitrico al 1.4% in peso (densità = 1.00 g/mL) ed il volume finale viene portato a 750 mL con acqua. Calcolare il pH della soluzione finale e la concentrazione di tutte le specie in soluzione.
3. (4p) Alla temperatura di 300 K, N_2O_4 si dissocia parzialmente in NO_2 ($K_p = 0.172$). Sapendo che in un reattore indeformabile del volume di 3.00 L vengono introdotti 3.78g di N_2O_4 e 1.75g di NO_2 , determinare:
 - In quale direzione evolve l'equilibrio;
 - La pressione totale e le pressioni parziali dei composti una volta che viene raggiunto l'equilibrio.
4. (4p) Calcolare la solubilità di $AgCN$ ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-14}$) in acqua ed in una soluzione tampontata a pH = 4.50, sapendo che per HCN $K_A = 4.93 \times 10^{-10}$.
5. (4p) La carbocisteina (farmaco mucolitico) ha la seguente composizione percentuale: C 33.5%; H 5.0%; N 7.8%; O 35.7%; S 17.9%. La sua massa molecolare è 179.25 g/mol. Determinare la formula molecolare della carbocisteina.
6. (4p) Una soluzione acquosa 0.0571 M di acido acetico presenta a 25.0 °C una pressione osmotica di 1.42 atm. Calcolare il suo grado di dissociazione, la K_A dell'acido acetico ed il pH della soluzione.
7. (4p) Scrivere l'ossidoriduzione che si produce nella cella:

Pt | O_2 (0.20 atm) | H_2O_2 (0.10 M), HNO_3 (1.50 M) || $KMnO_4$ (0.05 M), $Mn(NO_3)_2$ (0.03 M), HNO_3 (1.25 M) | Pt

Calcolare il potenziale erogato sapendo che $E^0_{MnO_4-/Mn^{2+}} = +1.54$ V e $E^0_{O_2/H_2O_2} = +0.70$ V

Masse atomiche:

H	1.00794 g/mol
C	12.0107 g/mol
N	14.0607 g/mol
O	15.9994 g/mol
S	32.066 g/mol

ESAME SCRITTO - 15/02/2019

COMPITO A

Es. 1

Acido triossosolfurico (IV): H_2SO_3

È un ossiacido: i protoni saranno sempre legati a O e la molecola avrà le stesse geometrie dello ione SO_3^{2-}

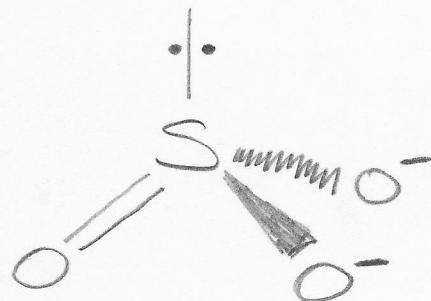
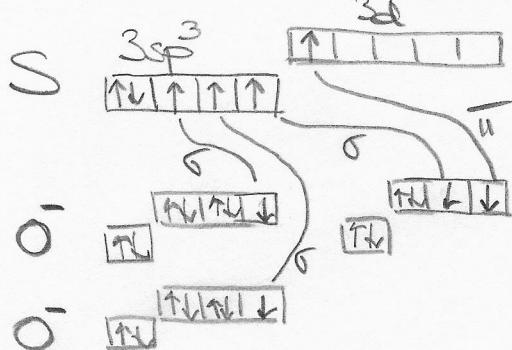
Atomo centrale S, $Z=16$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Cuscio di valenza: $3s^2 3p^4$

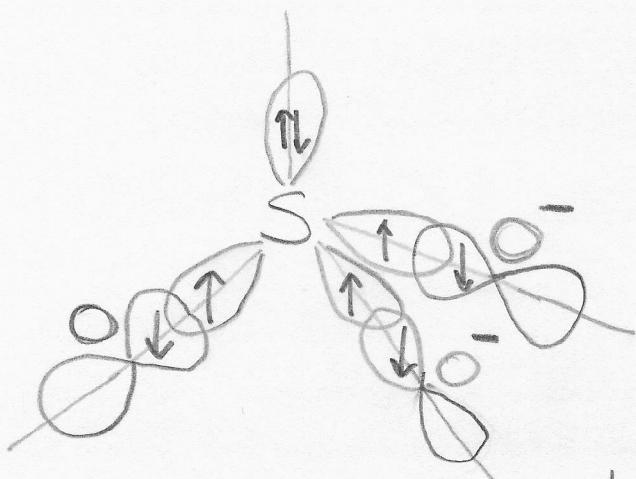
$m\bar{e} = 6(S) + 3 \cdot 2(G, O) - 3 \cdot 2(U, O) + 2(\text{cariche}) = 8 \text{ el.} \Rightarrow 4 \text{ COPPIE STRUTTURALI}$

Geometria AX_3E : PIRAMIDE TRIGONALE

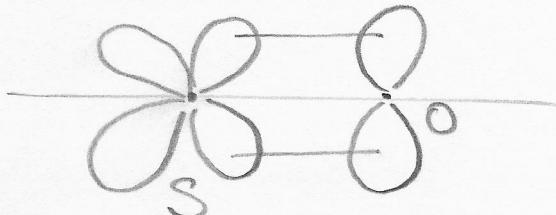
S sarà ibridizzato sp^3



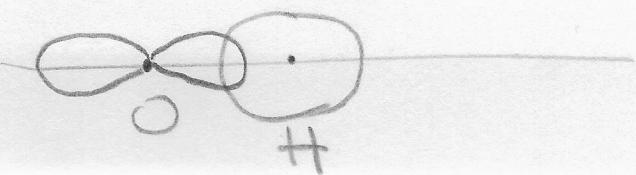
Legami σ



Legame π



Legame O-H

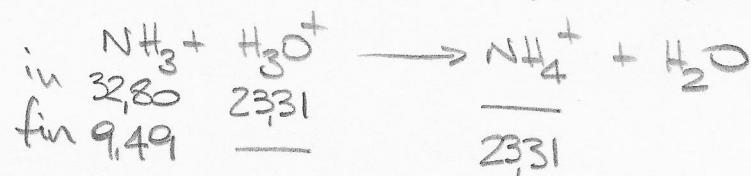
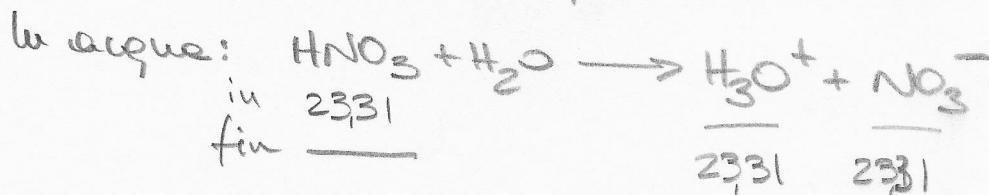


ES. 2

$$n_{\text{NH}_3} = V_{\text{NH}_3} \cdot M_{\text{NH}_3} = 225 \cdot 0,1458 = 32,80 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = V_{\text{HNO}_3} \cdot d \cdot \%_{\text{HNO}_3} = 105 \cdot 1,00 \cdot \frac{14}{100} = 14,7 \text{ g}$$

$$M_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{MM} = \frac{1,47}{63,06} = 0,02331 \text{ mol} = 23,31 \text{ mmol}$$

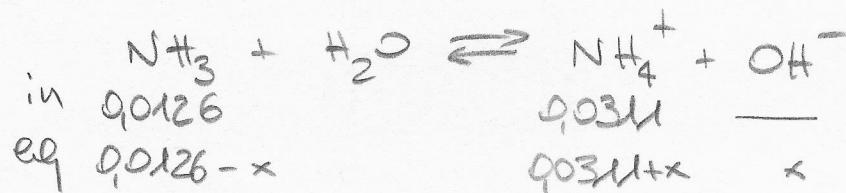


Si forma una soluzione tampone:

$$\left[\text{NH}_3 \right]_{\text{in}} = \frac{9,49}{750} = 0,0126 \text{ M}$$

$$\left[\text{NH}_4^+ \right]_{\text{in}} = \frac{23,31}{750} = 0,0311 \text{ M}$$

} Praticamente invariate all'eq.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0,0311 + x) \times x}{0,0126 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0126}{0,0311} = 7,29 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (7,29 \cdot 10^{-6}) = 5,14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,14 = 8,86$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{V} = \frac{23,31}{750} = 0,0311 \text{ M}$$

E.S. 3

$$m_{N_2O_4} = \frac{m_{N_2O_4}}{MM_{N_2O_4}} = \frac{3,78}{92,119} = 0,0410 \text{ mol}$$

$$P_{N_2O_4\text{in}} = \frac{m_{N_2O_4} RT}{V} = \frac{0,0410 \cdot 0,0821 \cdot 300}{3,00} = 0,337 \text{ atm}$$

$$m_{NO_2} = \frac{m_{NO_2}}{MM_{NO_2}} = \frac{1,75}{46,060} = 0,0380 \text{ mol}$$

$$P_{NO_2\text{in}} = \frac{m_{NO_2} \cdot RT}{V} = \frac{0,0380 \cdot 0,0821 \cdot 300}{3,00} = 0,312 \text{ atm}$$



$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \quad Q = \frac{P_{NO_2\text{in}}^2}{P_{N_2O_4\text{in}}} = \frac{(0,312)^2}{0,337} = 0,289 > K_p$$

L'equilibrio evolve verso i reagenti (sinistra) per far diminuire Q .

	N_2O_4	\rightleftharpoons	$2NO_2$
in	0,337		0,312
eq	0,337+x		0,312-2x

$$\frac{(0,312-2x)^2}{0,337+x} = 0,172$$

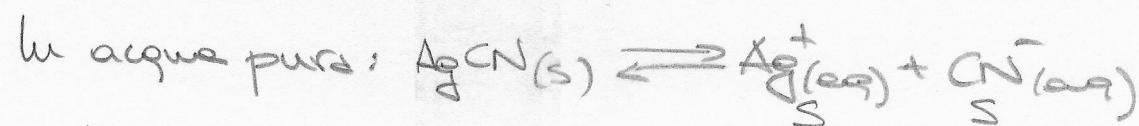
Risolvendo l'equazione di 2° grado: $x_1 = 0,325 \text{ atm}$ ~~NON~~
 $x_2 = 0,0303 \text{ atm}$ ~~per senso~~

$$P_{NO_2} = 0,312 - 2 \cdot 0,0303 = 0,251 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O_4} = 0,337 + 0,0303 = 0,367 \text{ atm}$$

$$P_{\text{TOT}} = P_{NO_2} + P_{N_2O_4} = 0,251 + 0,367 = 0,618 \text{ atm}$$

Es. 4



$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = S^2 = 1,6 \cdot 10^{-14}$$

$$S = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-14}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

In soluzione tamponata a $\text{pH} = 4,50$:

CN^- è la base coniugata di un acido debole e dà idrolosi.



$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,93 \cdot 10^{-10}} = 2,03 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{A pH} = 4,50: [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,50} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,16 \cdot 10^{-5}} = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Sostituendo in K_b :

$$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{2,03 \cdot 10^{-5}}{3,16 \cdot 10^{-10}} = 6,42 \cdot 10^4$$

All'equilibrio, deve essere rispettato il bilancio di mese:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] = (6,42 \cdot 10^4 + 1)[\text{CN}^-] \approx 6,42 \cdot 10^4 [\text{CN}^-]$$

$$[\text{CN}^-] = \frac{[\text{Ag}^+]}{6,42 \cdot 10^4}$$

$$K_{\text{PS}} = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{6,42 \cdot 10^4} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{6,42 \cdot 10^4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-14}} = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

E.s. 4

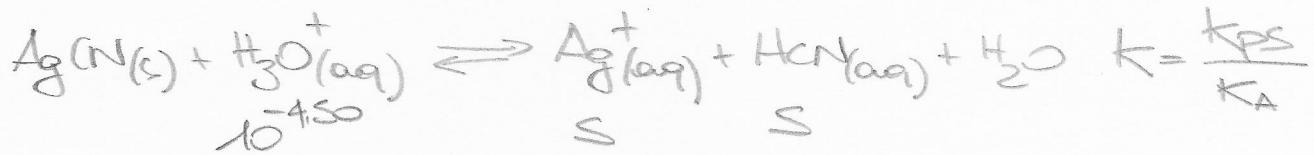
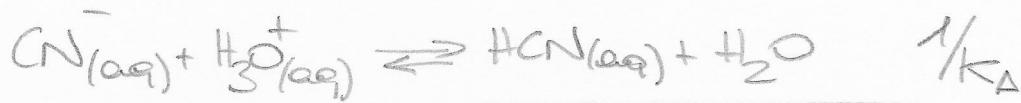
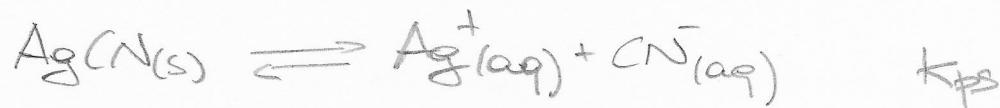
SOLUZIONE SEMPLIFICATA



$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = s^2 = 1,6 \cdot 10^{-14}$$

$$s = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-14}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

In soluzione tamponata:



$$\kappa = \frac{K_{\text{PS}}}{K_{\text{A}}} = \frac{s^2}{10^{-4,50}}$$

$$s^2 = 10^{-4,50} \cdot \frac{K_{\text{PS}}}{K_{\text{A}}}$$

$$s = \sqrt{3,16 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{4,93 \cdot 10^{-10}}} = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Es. 5

Carboacisteine $C_x H_y N_z O_w S_k$

$$x = \frac{\% C}{M_{AC}} = \frac{33,5}{12,0107} = 2,79$$

$$\frac{2,79}{0,555} = 5,03 \approx 5$$

$$y = \frac{\% H}{M_{AH}} = \frac{5,0}{1,00794} = 4,96$$

$$\frac{4,96}{0,555} = 8,94 \approx 9$$

$$z = \frac{\% N}{M_{AN}} = \frac{7,8}{14,0607} = 0,555$$

$$\frac{0,555}{0,555} = 1$$

$$w = \frac{\% O}{M_{AO}} = \frac{35,7}{15,9994} = 2,31$$

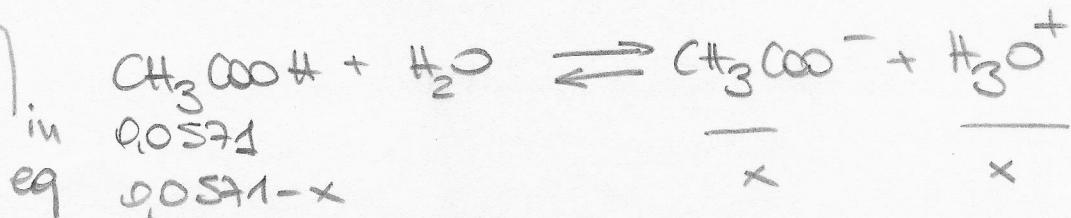
$$\frac{2,31}{0,555} = 4,16 \approx 4$$

$$k = \frac{\% S}{M_{AS}} = \frac{17,9}{32,066} = 0,558$$

$$\frac{0,558}{0,555} = 1,005 \approx 1$$

 $C_5H_9NO_4S$: MM = 179,25 g/mol

Es 6



$$M_{eff} = [\text{CH}_3\text{COO}^+]_{eq} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = 0,0571 - x + x + x = 0,0571 + x$$

$$M_{eff} = \frac{\pi}{RT} = \frac{1,42}{0,0821 \cdot 298,15} = 0,0580 \text{ M}$$

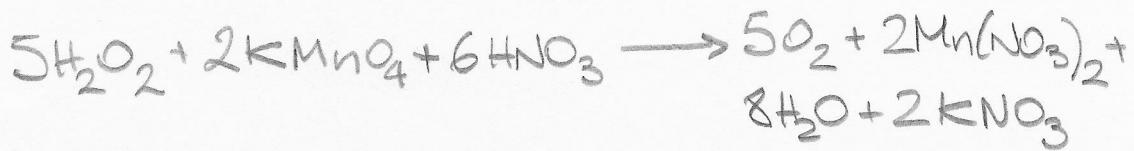
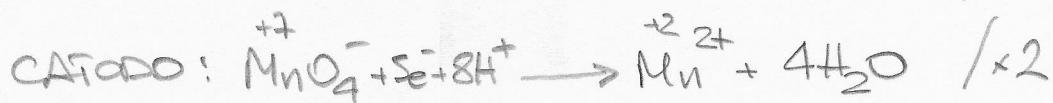
$$x = 0,0580 - 0,0571 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{x}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{in}} = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{0,0571} = 0,158 = 1,58\%$$

$$K_A = \frac{x^2}{0,0571 - x} = \frac{(9 \cdot 10^{-4})^2}{0,0571 - 9 \cdot 10^{-4}} = 1,44 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log x = -\log(9 \cdot 10^{-4}) = 3,04$$

0



$$\begin{aligned} E_{\text{Anodo}} &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2}^\circ + \frac{0,0591}{2} \log \frac{P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2]} = \\ &= +0,70 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{920 \cdot (1,50)^2}{9,10} = 0,719 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Catodo}} &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = \\ &= 1,54 + \frac{0,0591}{5} \log \frac{0,05 \cdot (1,25)^8}{903} = 1,552 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta E = E_{\text{Catodo}} - E_{\text{Anodo}} = 1,552 - 0,719 = 0,833 \text{ V}$$