

Compito B

1. (6p) Rappresentare la geometria della molecola di acido triossofosforico (III) e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito ($P, Z = 15$).
2. (4p) Vengono mescolati 190 mL di una soluzione di ammoniaca 0.1718 M con 115 mL di una soluzione di acido nitrico al 1.1% 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 375 K, Cl_2 e CO gassosi si combinano per dare COCl_2 gassoso ($K_p = 0.258$). Sapendo che in un reattore indeformabile del volume di 3.00 L vengono introdotti 3.78g di Cl_2 e 1.75g di CO e 4.65g di COCl_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 = 3.20, sapendo che per HCN $K_A = 4.93 \times 10^{-10}$.
5. (4p) Il diclofenac (principio attivo del Voltaren) ha la seguente composizione percentuale: C 56.8%; H 3.7%; N 4.7%; O 10.8%; Cl 24.0%. La sua massa molecolare è 296.20 g/mol. Determinare la formula molecolare del diclofenac.
6. (4p) Una soluzione acquosa 0.0623 M di acido acetico presenta a 25.0 °C una pressione osmotica di 1.55 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 (0.20 M), HNO_3 (1.25 M) || $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.08 M), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (0.05 M), HNO_3 (1.50 M) | Pt

Calcolare il potenziale erogato sapendo che $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1.33 \text{ V}$ e $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = +0.70 \text{ V}$

Masse atomiche:

H	1.00794 g/mol
C	12.0107 g/mol
N	14.0607 g/mol
O	15.9994 g/mol
Cl	34.453 g/mol

~~35~~

ESAME SCRITTO - 15/02/2019

COMPTO B

Es. 1 Acido triossofosforico (III): H_3PO_3

È un acido: i protoni saranno sempre legati a O^{3-} e la molecola avrà la stessa geometria dello ione PO_3^{3-} .

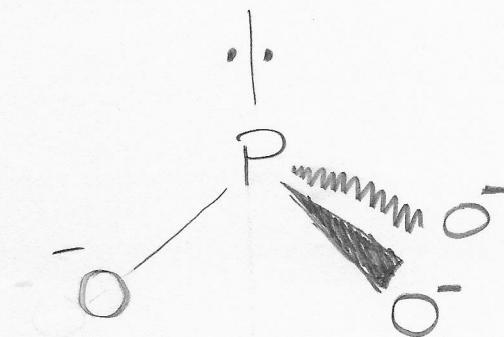
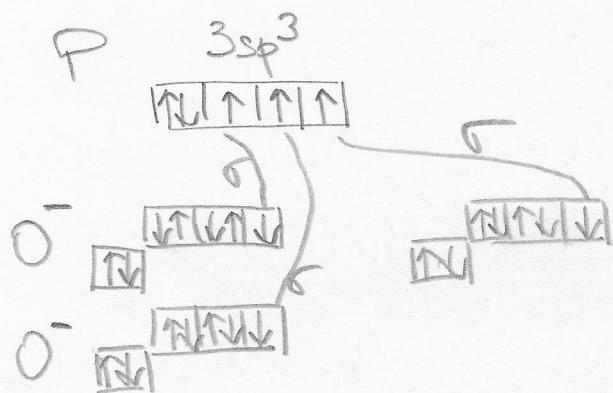
Atomo centrale: P Z=15 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Guscio di valenze: $3s^2 3p^3$

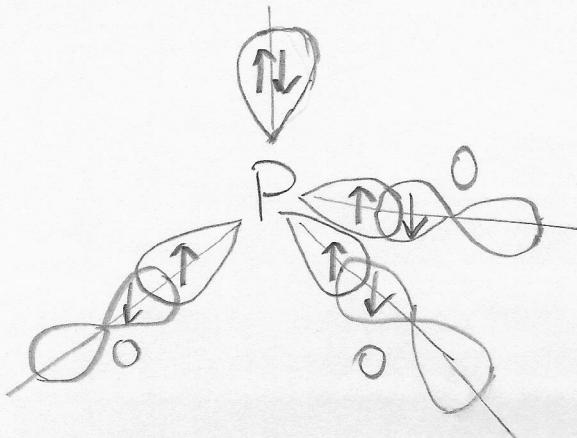
$n\bar{e} = 5(P) + 3 \cdot 2(O) - 3 \cdot 2(\pi, O) + 3(\text{cariche}) = 8 \text{ el.} \Rightarrow 4 \text{ COPPIE STRUTTURALI}$

Geometria: $AX_3 E$: PIRAMIDE TRIGONALE

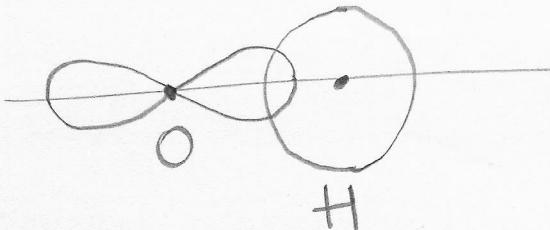
P sarà ibridizzato sp^3



Legami



Legame O-H

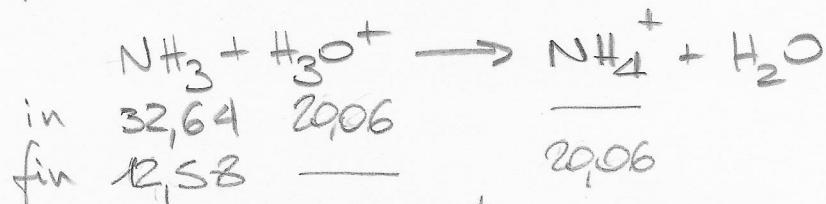
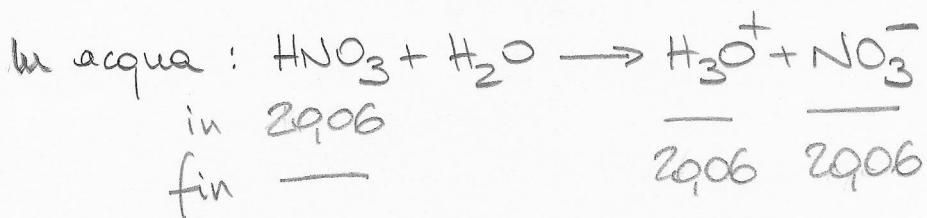


Es. 2

$$m_{\text{NH}_3} = \sqrt{V_{\text{NH}_3}} \cdot M_{\text{NH}_3} = 190 \cdot 0,1718 = 32,64 \text{ mmol}$$

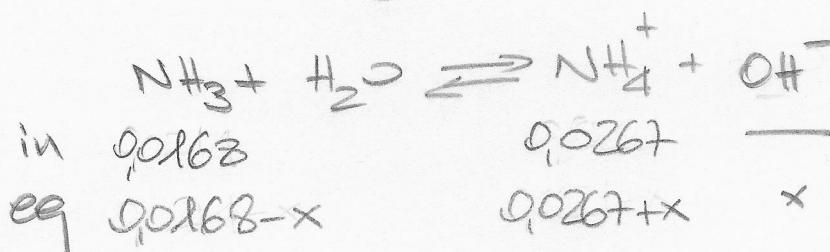
$$m_{\text{HNO}_3} = \sqrt{V_{\text{HNO}_3}} \cdot d \cdot \%_{\text{HNO}_3} = 115 \cdot 1,00 \cdot \frac{1,1}{100} = 1,265 \text{ g}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{MM} = \frac{1,265}{63,06} = 0,02006 \text{ mol} = 20,06 \text{ mmol}$$



Si forma una soluzione tampone :

$$\begin{aligned} [\bar{\text{NH}}_3]_{\text{in}} &= \frac{12,58}{750} = 0,0168 \text{ M} \\ [\bar{\text{NH}}_4^+]_{\text{in}} &= \frac{20,06}{750} = 0,0267 \text{ M} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Praticamente} \\ \text{invariate all'eq.} \end{array} \right.$$



$$K_b = \frac{[\bar{\text{NH}}_4^+][\bar{\text{OH}}^-]}{[\bar{\text{NH}}_3]} = \frac{(0,0267+x) \times x}{0,0168-x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\bar{\text{OH}}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0168}{0,0267} = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\bar{\text{OH}}^-] = -\log(1,13 \cdot 10^{-5}) = 4,95$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,95 = 9,05$$

$$[\bar{\text{NO}}_3^-] = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{\sqrt{V}} = \frac{20,06}{750} = 0,0267 \text{ M}$$

Es.3

$$n_{\text{A}_2} = \frac{m_{\text{A}_2}}{\text{MM}} = \frac{3,78}{70,906} = 0,0533 \text{ mol}$$

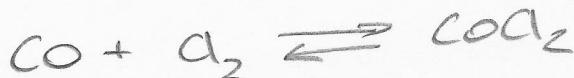
$$n_{\text{CO}} = \frac{m_{\text{CO}}}{\text{MM}} = \frac{1,75}{28,0101} = 0,0625 \text{ mol}$$

$$n_{\text{COA}_2} = \frac{m_{\text{COA}_2}}{\text{MM}} = \frac{4,65}{98,916} = 0,0470 \text{ mol}$$

$$P_{\text{A}_2} = \frac{n_{\text{A}_2} \cdot RT}{V} = \frac{0,0533 \cdot 0,0821 \cdot 375}{3,00} = 0,547 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}} \cdot RT}{V} = \frac{0,0625 \cdot 0,0821 \cdot 375}{3,00} = 0,641 \text{ atm}$$

$$P_{\text{COA}_2} = \frac{n_{\text{COA}_2} \cdot RT}{V} = \frac{0,0470 \cdot 0,0821 \cdot 375}{3,00} = 0,482 \text{ atm}$$



$$K_p = \frac{P_{\text{COA}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{A}_2}} \quad Q = \frac{P_{\text{COA}_2 \text{ in}}}{P_{\text{CO in}} \cdot P_{\text{A}_2 \text{ in}}} = \frac{0,482}{0,547 \cdot 0,641} = 1,37$$

$$Q > K_p$$

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

	$\text{CO} + \text{A}_2 \rightleftharpoons \text{COA}_2$
in	0,641 0,547 0,482
eq	$0,641+x$ $0,547+x$ $0,482-x$

$$\frac{0,482-x}{(0,641+x)(0,547+x)} = 0,278$$

Risolvendo l'equazione di 2° grado:

$$x_1 = 0,300 \text{ atm}$$

$$x_2 = -4,598 \text{ atm} \leftarrow \text{NON ha senso}$$

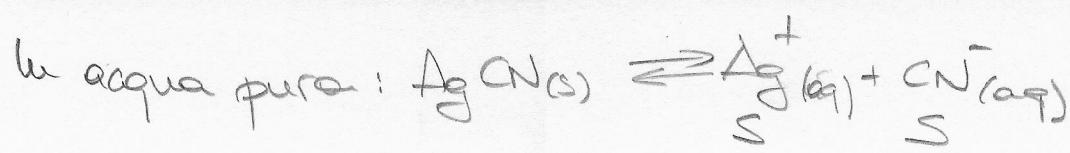
$$P_{\text{CO}} = 0,641 + 0,300 = 0,941 \text{ atm}$$

$$P_{\text{A}_2} = 0,547 + 0,300 = 0,847 \text{ atm}$$

$$P_{\text{COA}_2} = 0,482 - 0,300 = 0,182 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{TOT}} &= P_{\text{CO}} + P_{\text{A}_2} + P_{\text{COA}_2} = \\ &= 0,941 + 0,847 + 0,182 = \\ &= 1,97 \text{ atm} \end{aligned}$$

Es. 4



$$K_{PS} = [\text{Ag}^{\pm}][\text{CN}^{-}] \cdot s^2 = 16 \cdot 10^{-14}$$

$$s = \sqrt{K_{PS}} = \sqrt{16 \cdot 10^{-14}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

In soluzione tamponata a $\text{pH} = 3,20$:

CN^{-} è la base conjugata di un acido debole e dà idrolisi:



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

$$\text{A pH} = 3,20: [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-3,20} = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^{-}] = \frac{10^{-14}}{6,31 \cdot 10^{-4}} = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Sostituendo in K_b :

$$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^{-}]} = \frac{2,03 \cdot 10^{-5}}{1,58 \cdot 10^{-11}} = 1,28 \cdot 10^6$$

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

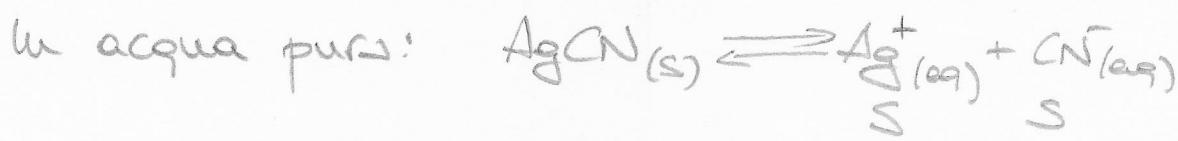
$$[\text{Ag}^{\pm}] = [\text{CN}^{-}] + [\text{HCN}] = (1 + 1,28 \cdot 10^6) [\text{CN}^{-}] \approx 1,28 \cdot 10^6 [\text{CN}^{-}]$$

$$[\text{CN}^{-}] = \frac{[\text{Ag}^{\pm}]}{1,28 \cdot 10^6}$$

$$K_{PS} = \frac{[\text{Ag}^{\pm}]^2}{1,28 \cdot 10^6} \Rightarrow [\text{Ag}^{\pm}] = \sqrt{1,28 \cdot 10^6 \cdot 16 \cdot 10^{-14}} = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

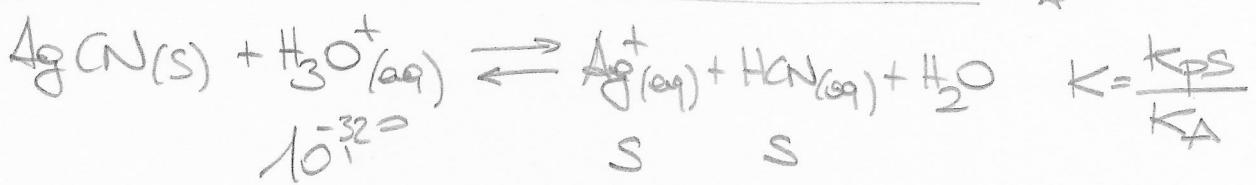
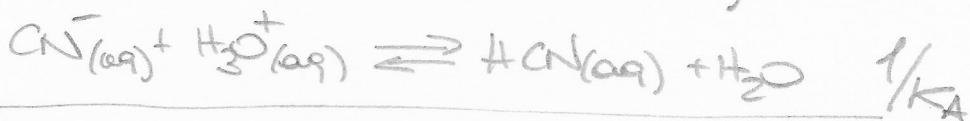
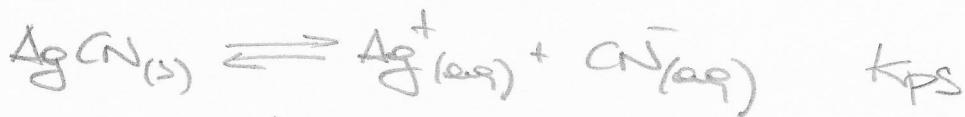
Es.4

SOLUZIONE SEMPLIFICATA



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = s^2 = 1,6 \cdot 10^{-14} = 1,26 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

In soluzione tamponata a $\text{pH} = 3,20$:



$$\frac{s^2}{10^{-3,20}} = \frac{K_{ps}}{K_A}$$

$$\frac{s^2}{6,31 \cdot 10^{-4}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{4,93 \cdot 10^{-10}}$$

$$s = \sqrt{\frac{16 \cdot 10^{-14}}{4,93 \cdot 10^{-10}} \cdot 6,31 \cdot 10^{-4}} = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Es. 5

Didofenac

 $C_x H_y N_2 O_w Cl_k$

$$x = \frac{\% C}{M_{\Delta C}} = \frac{56,8}{12,0107} = 4,73$$

$$\frac{4,73}{9,334} = 14,2 \cong 14$$

$$y = \frac{\% H}{M_{\Delta H}} = \frac{3,7}{1,00794} = 3,67$$

$$\frac{3,67}{9,334} = 11,0$$

$$z = \frac{\% N}{M_{\Delta N}} = \frac{4,1}{14,0607} = 0,334$$

$$\frac{0,334}{0,334} = 1$$

$$w = \frac{\% O}{M_{\Delta O}} = \frac{10,8}{15,9994} = 0,675$$

$$\frac{0,675}{0,334} = 2,02 \cong 2$$

$$k = \frac{\% Cl}{M_{\Delta Cl}} = \frac{24,0}{35,453} = 0,677$$

$$\frac{0,677}{0,334} = 2,03 \cong 2$$

 $C_{14}H_{11}NO_2Cl_2$: MM = 296,20 g/mol

Es. 6



$$M_{\text{eff}} = [\text{CH}_3\text{COO}^+]_{\text{eq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 0,0623 - x + x + x = 0,0623 + x$$

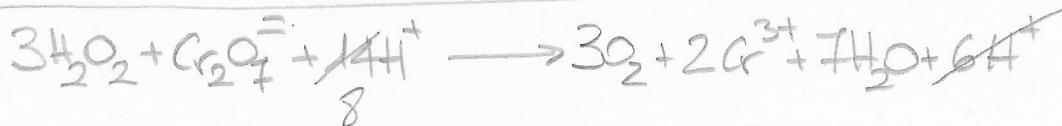
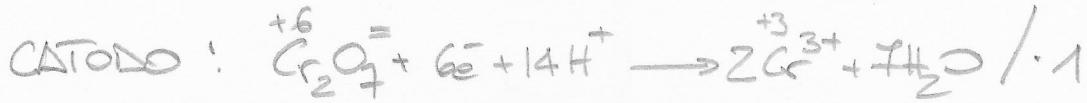
$$M_{\text{eff}} = \frac{n}{RT} = \frac{1,55}{0,0821 \cdot 298,15} = 0,0633 M$$

$$x = 0,0633 - 0,0623 = 0,0010 M$$

$$\alpha = \frac{x}{[\text{CH}_3\text{COO}^+]_{\text{in}}} = \frac{0,0010}{0,0623} = 0,0160 \equiv 1,60\%$$

$$K_\Delta = \frac{x^2}{0,0623 - x} = \frac{(0,0010)^2}{0,0623 - x} = 1,63 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log x = -\log(0,0010) = 3,00$$



$$E_{\text{ANODO}} = E_{\overset{\circ}{\text{O}}_2/\text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{P_{\overset{\circ}{\text{O}}_2} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2]} =$$

$$= +0,70 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{0,20 \cdot (1,25)^2}{0,20} = 0,706 \text{ V}$$

$$E_{\text{CATODO}} = E_{\overset{\circ}{\text{MnO}_4}/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,0591}{6} \log \frac{[\overset{+6}{\text{Cr}_2}\overset{-7}{\text{O}_7}] [\text{H}^+]^4}{[\overset{+3}{\text{Cr}}^{3+}]^2} =$$

$$= +1,33 + \frac{0,0591}{6} \log \frac{0,08 \cdot (1,50)^4}{(0,05)^2} = 1,369 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_{\text{CATODO}} - E_{\text{ANODO}} = 1,369 - 0,706 = 0,663 \text{ V}$$