

Esame scritto complessivo – Corso di Chimica – A.A. 2019/2020

Compito 31.01.2020 – Compito B

8. (6p) Rappresentare la geometria della molecola di AsOCl_3 e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (As, Z = 33).
9. (4p) Scrivere l'ossidoriduzione che si produce nella cella:



Sapendo che la cella eroga un potenziale di 0.885 V e che $E^{\circ}\text{ClO}_3\text{-Cl}^- = +0.622 \text{ V}$, calcolare K_A per l'acido debole HA.

10. (4p) Calcolare il pH di una soluzione acquosa di idrossido di potassio $7.8 \times 10^{-8} \text{ M}$.
11. (4p) In un reattore indeformabile del volume di 5.00L viene fatto il vuoto e viene introdotta a 400°C una miscela equimolare di N_2 ed H_2 fino alla pressione di 160atm. Nel tempo, si instaura l'equilibrio di sintesi dell'ammoniaca. Sapendo che all'equilibrio la pressione è scesa a 120 atm, calcolare:
 - K_p e K_c
 - Le pressioni parziali di tutti i composti presenti all'equilibrio
12. (4p) Vengono mescolati 350 mL di una soluzione di idrossido di sodio (V) 0.1647 M con 2.401 g di acido tetraossisolfurico (VI) ed il volume finale viene portato a 1.250 L con acqua. Calcolare il pH della soluzione finale, la concentrazione di tutte le specie in soluzione e la pressione osmotica della soluzione.

13. (4p) Indicare quali delle seguenti combinazioni di numeri quantici sono corrette ed in quale orbitale è contenuto l'elettrone. Spiegare inoltre perché le altre non sono ammissibili:

$$n = 4; l = 2; m_l = 2; m_s = 1/2$$

$$n = 3; l = 2; m_l = 4; m_s = -1/2$$

$$n = 3; l = 2; m_l = 0; m_s = -1/2$$

$$n = 2; l = 2; m_l = 0; m_s = 1/2$$

14. (4p) La curcumina (colorante giallo contenuto nella curcuma) ha la seguente composizione percentuale: C 68.46%; H 5.43%; O 26.06%. La sua massa molecolare è 368.39 g/mol. Determinare la formula molecolare dell'indaco.

H 1.00794 g/mol

C 12.0106 g/mol

O 15.9994 g/mol

S 32.065 g/mol

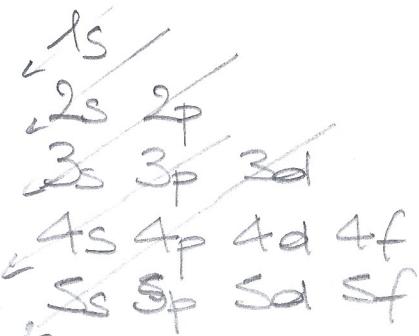
Ca 40.078 g/mol

Curcumina

ESAME SCRITTO - 31.04.2020

COMPITO B

Es. 8) AsO_3 $\Delta s = 33$



Cuscia di solvato: $4s^2 4p^3$

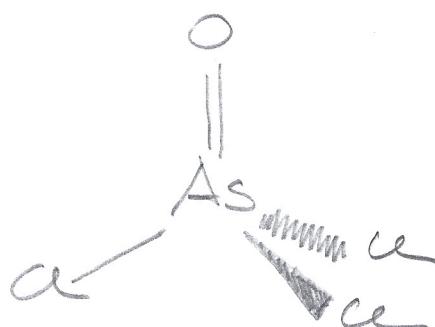
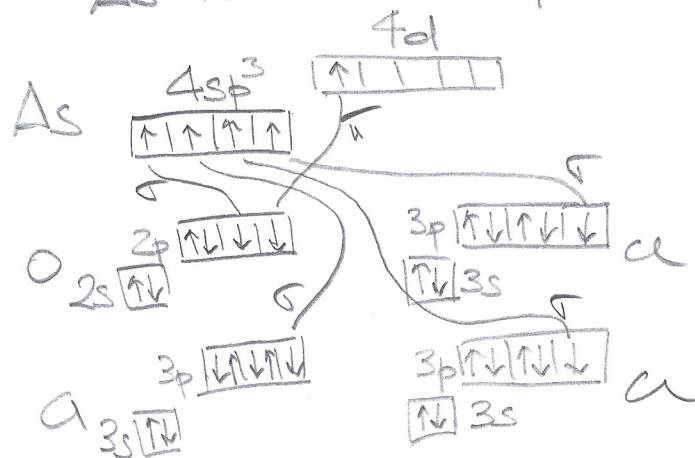
$$n_e^- = S(\Delta s) + 1 \cdot 2(0,5) - 2 \cdot 2(0,5) + 3 \cdot 1(0) = 8 \text{ elettroni}$$

n° coppie strutturali: 4

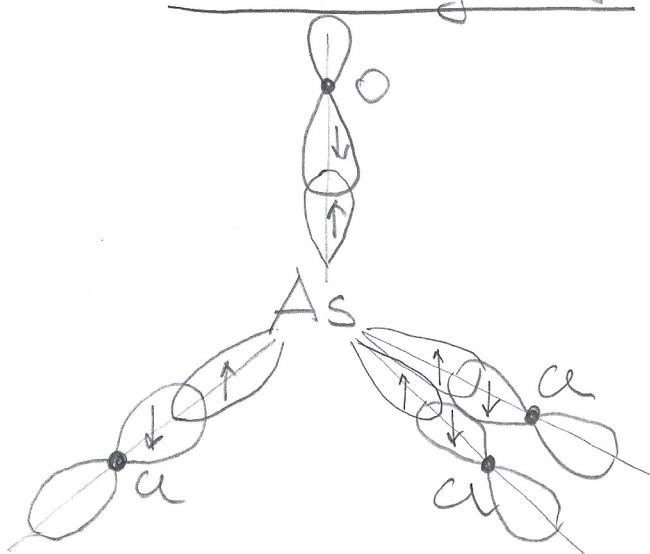
Geometria coppie strutturali: AX_4 Tetraedrica

Geometria molecola: AX_4 Tetraedrica

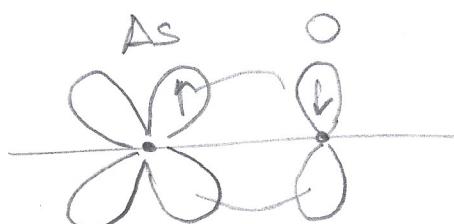
As ibridizzato sp^3



Schema legami σ



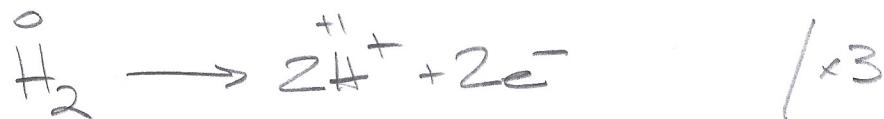
Schema legami π



Il legame doppio $\text{As}=\text{O}$ è più ingombrante del legame singolo $\text{As}-\text{O}$. Quindi



E.s. 9



$$E_{\text{CATODO}} = E_{ClO_3/Cl}^\circ + \frac{0,0591}{6} \cdot \log \frac{[ClO_3^-][H^+]^6}{[Cl^-]} = \\ = +0,622 + \frac{0,0591}{6} \log \frac{0,05 \cdot (9,19)^{0,5}}{9,19} = +0,574 V$$

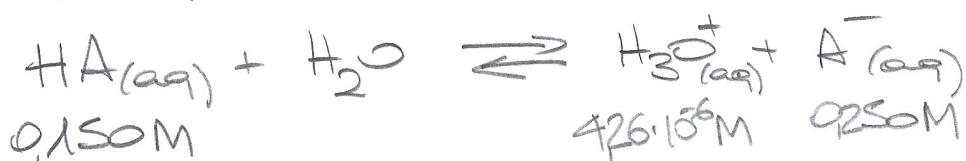
$$\Delta E = E_{\text{CATODO}} - E_{\text{ANODO}}$$

$$E_{\text{ANODO}} = E_{\text{CATODO}} - \Delta E = +0,574 - 0,885 = -0,311 V$$

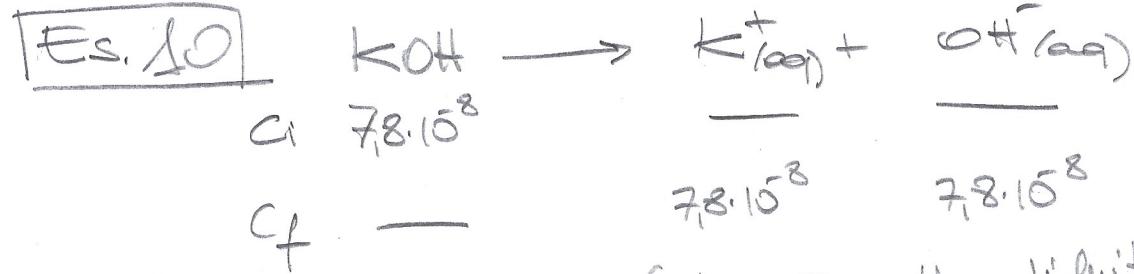
$$E_{\text{ANODO}} = E_{H^+/H_2}^\circ + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$\log \frac{[H^+]^2}{960} = \frac{2}{0,0591} \cdot (E_{\text{ANODO}} - E_{H^+/H_2}^\circ) = \frac{2}{0,0591} \cdot (-0,311) = \\ = -10,52$$

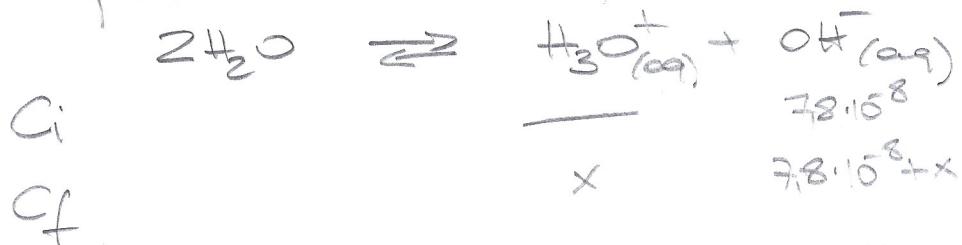
$$[H^+] = \sqrt{0,60 \cdot 10^{-10,52}} = 4,26 \cdot 10^{-6} M$$



$$K_\Delta = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{426 \cdot 10^{-6} \cdot 0,250}{0,150} = 7,1 \cdot 10^{-6}$$



Siccome la base forte è molto diluita, non è possibile trascurare l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua.



$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = x (7,8 \cdot 10^{-8} + x) = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$x^2 + 7,8 \cdot 10^{-8}x - 1 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$x_1 = 6,83 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

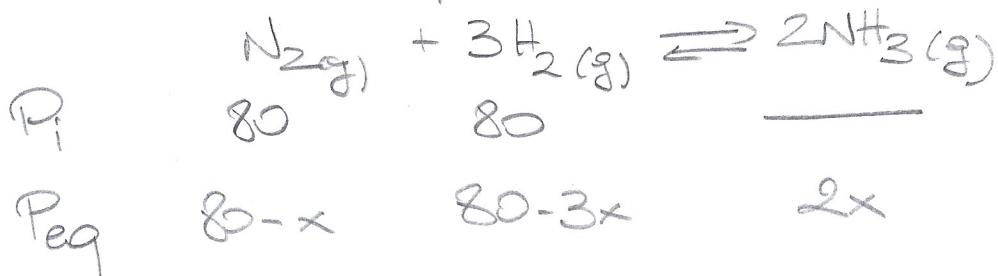
$$\cancel{x_2 = -1,46 \cdot 10^{-7} \text{ M}} \quad \text{NON ACCETTABILE}$$

$$\underline{\underline{\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (6,83 \cdot 10^{-8}) = 7,16}}$$

E.s. 11 Nel reattore viene inserita una miscela equimolare di N₂ e H₂. Siccome la pressione parziale è direttamente proporzionale al numero di mol di ogni componente:

$$P_{\text{N}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{in}}}{2} = \frac{160}{2} = 80 \text{ atm}$$

Si instaura l'equilibrio:



All'equilibrio, la P totale sarà:

$$P_{\text{tot}} = P_{N_2} + P_{H_2} + P_{NH_3} = (80-x) + (80-3x) + 2x = \\ = 160 - 2x = 120$$

$$x = \frac{160-120}{2} = 20 \text{ atm}$$

Di equilibrio:

$$P_{N_2} = 60 \text{ atm} \quad P_{H_2} = 20 \text{ atm} \quad P_{NH_3} = 40 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{(40)^2}{60 \cdot (20)^3} = 3,33 \cdot 10^{-3}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{3,33 \cdot 10^{-3}}{[90821 \cdot (273,15 + 400)]^{-2}} = 10,17$$

Esercizio 12

Idrrossido di sodio = NaOH

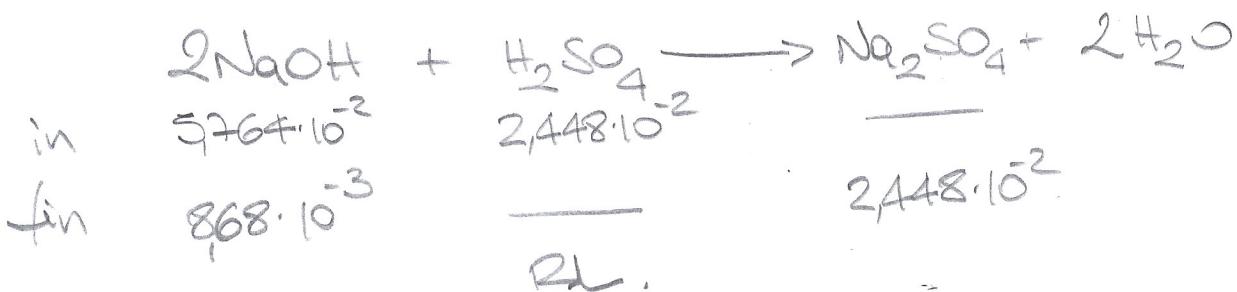
Base forte

Dadio tetraossisolfurico = H₂SO₄

Acido forte

$$m_{NaOH} = V_{NaOH} \cdot M_{NaOH} = 0,350 \cdot 0,1647 = 5,764 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

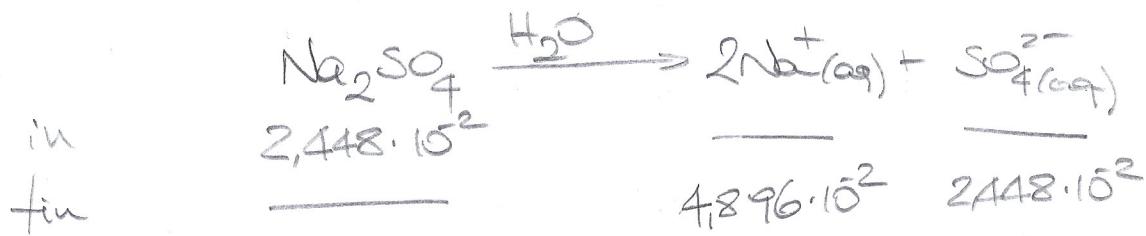
$$m_{H_2SO_4} = \frac{G_{H_2SO_4}}{MM_{H_2SO_4}} = \frac{2,401}{98,078} = 2,448 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



$$[\text{OH}^-] = \frac{m_{\text{OH}^-}}{V_{\text{fin}}} = \frac{8,68 \cdot 10^{-3}}{1,250} = 6,944 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$p\text{OH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(6,944 \cdot 10^{-3}) = 2,16$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,16 = 11,84$$



$$[\text{Na}^+] = \frac{\text{M Na}^+}{V_{\text{fin}}} = \frac{4,896 \cdot 10^{-2} + 8,68 \cdot 10^{-3}}{1,250} = 9,0461 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_{\text{fin}}} = \frac{2,448 \cdot 10^{-2}}{1,250} = 0,0196 \text{ M}$$

Al fine del calcolo della pressione osmotica:

$$M_{\text{eff}} = [\text{OH}^-] + [\text{Na}^+] + [\text{SO}_4^{2-}] = 6,944 \cdot 10^{-3} + 0,0461 + 0,0196 = 0,0726 \text{ M}$$

$$\bar{u} = M_{\text{eff}} RT = 0.0726 \cdot RT$$

$$A \text{ } 25^\circ\text{C}: \bar{u} = 0,0726 \cdot 0,0821 \cdot 298,15 = 1,78 \text{ atm}$$

ES.B $m=4 \ l=2 \ m_l=2 \ m_s=\frac{1}{2}$ Orbital 4d

$$m = 3l=2 \quad m_l = 4 \quad m_s = -\frac{1}{2} \quad \text{Non admissible}$$

$$-l \leq m_l \leq l$$

$$m=3l=2 \quad m_\ell=0 \quad m_s=-\frac{1}{2} \quad \text{Orbitale } 3d_1$$

$$m=2 \quad l=2 \quad m_l=0 \quad m_S=\frac{1}{2} \quad \text{NON admissible} \\ 0 \leq l \leq n-1$$

Es. 14

$$C \quad \frac{68,46}{12,0106} = 5,700$$

$$\frac{5,700}{1,629} = 3,50$$

$$H \quad \frac{5,43}{1,00794} = 5,387$$

$$\frac{5,387}{1,629} = 3,31$$

$$O \quad \frac{26,06}{15,9994} = 1,629$$

$$\frac{1,629}{1,629} = 1,00$$

La formula minima sarà:

$$C : H : O = 3,50 : 3,31 : 1,00$$

La formula molecolare sarà un multiplo della formula minima. Per determinare il fattore moltiplicativo, posso procedere in maniera empirica, andando a moltiplicare la formula minima per numeri interi crescenti finché tutti i coefficienti diventano numeri interi.

Altrimenti calcolo la massa molecolare corrispondente alla formula minima e poi determino il fattore moltiplicativo necessario per ottenere la massa molecolare del composto.

$$\text{MM}_{\text{formula minima}} = 12,0106 \cdot 3,50 + 1,00794 \cdot 3,31 + 15,9994 = \\ = 61,37 \text{ g/mol}$$

$$M = \frac{\text{MM}_{\text{curcumina}}}{\text{MM}_{\text{formula minima}}} = \frac{368,39}{61,37} = 6,00$$

Quindi:

