

Compito 23.07.2021

1. (6p) Rappresentare la geometria della molecola dell'acido diossonitrico (III) e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (N, Z = 7).
2. (4p) Scrivere l'ossidoriduzione che si produce nella cella:
 $\text{Cu} \mid \text{CuCl}_2 (\text{aq}, 0.15\text{M}) \parallel \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (0.11 \text{ M}), \text{CrCl}_3 (0.159 \text{ M}), \text{HCl} (1.25 \text{ M}) \mid \text{Pt}$
Sapendo che $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.340 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1.330 \text{ V}$, calcolare la forza elettromotrice erogata dalla cella.
3. (4p) Sapendo che il K_{ps} di AgSCN vale 1.16×10^{-12} , calcolare la sua solubilità in acqua ed in una soluzione tampone a $\text{pH} = 2.00$ (per HSCN , $\text{pK}_a = 0.926$).
4. (4p) Il pentacloruro di fosforo si decompone, ad alta temperatura, in tricloruro di fosforo e cloro molecolare secondo una reazione di equilibrio (da scrivere e bilanciare). A 250°C , un reattore indeformabile del volume di 5.00 L viene caricato con 0.3 mol di PCl_5 , 0.1 mol di PCl_3 e 0.2 mol di Cl_2 . Una volta instaurato l'equilibrio, la pressione totale nel reattore è pari a 6.25 atm . Calcolare i valori di K_p e K_c .
5. (4p) 350 mL di una soluzione 0.250 M di acido acetico vengono mescolati con 3.075 g di idrossido di calcio e viene successivamente aggiunta acqua fino al volume finale di 750 mL . Calcolare il pH finale della soluzione finale.
6. (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:
 $n = 1; l = 0; m_l = 0; m_s = 1/2$ $n = 4; l = 2; m_l = 3; m_s = 1/2$
 $n = 3; l = 2; m_l = 1; m_s = -1/2$ $n = 3; l = 2; m_l = 1; m_s = 0$
7. (4p) Una sostanza organica (non elettrolita) contiene il 75.94% di C, 6.37% di H e 17.69% . 1.205g di tale sostanza, sciolti in 15.00 g di acqua, ne abbassa il punto di congelamento di 0.946°C (per l'acqua, la costante crioscopica è $K_{\text{cr}} = 1.86^\circ\text{C kg mol}^{-1}$). Determinare la formula molecolare della sostanza.

H	1.00794 g/mol
C	12.0106 g/mol
N	14.0067 g/mol
O	15.9994 g/mol
Ca	40.072 g/mol

COMPITO SCRITTO - A.A. 2020/2021

23.07.2021

Es. 1 Acido diossinitrico (III): HNO_2

Essendo un ossiacido, H sarà legato ad un O e HNO_2 avrà la stessa geometria dello ione NO_2^- .

~~1s~~
~~2s 2p~~
~~3s 3p 3d~~

$\text{N } Z=7$

Configurazione elettronica: $1s^2 2s^2 2p^3$

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

N° elettroni: $S(\text{N}) + 2 \cdot 2(\text{O}, \sigma) - 2 \cdot 2(\text{O}, \pi) + 1(\text{carica}) = 6 \text{ elett.}$

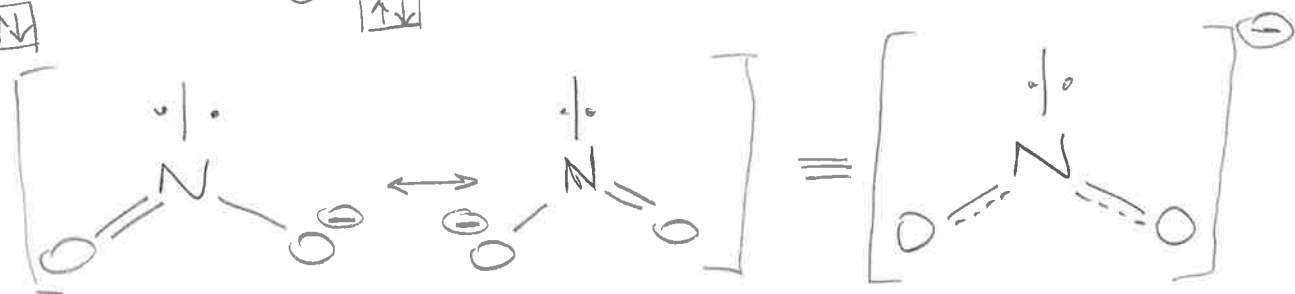
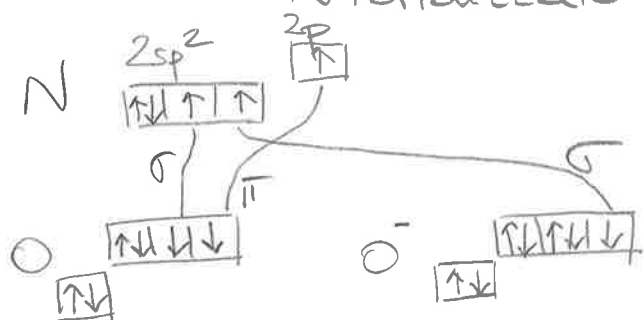
3 coppie strutturali

Geometria coppie strutturali: AX_3

Geometria molecolare: AX_2E Geom. PIEGATA o ANGOLATA

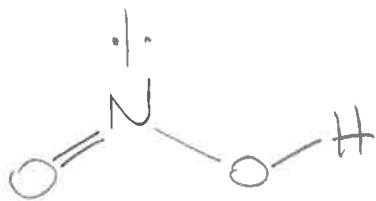
N ibridizzato sp^2 .

La carica sta su un atomo di O perché è più elettronegativo di N .

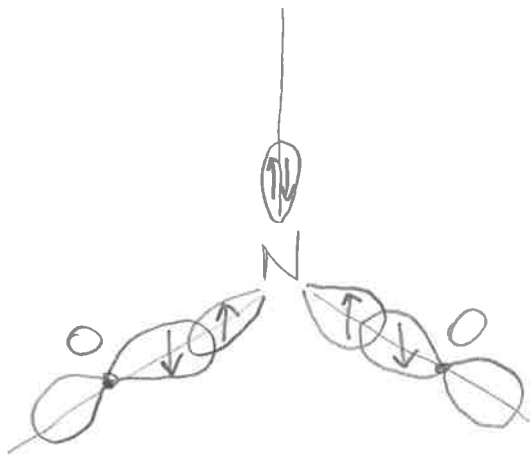


Lo ione NO_2^- esiste in realtà come ibrido di risonanza tra le 2 forme limite.

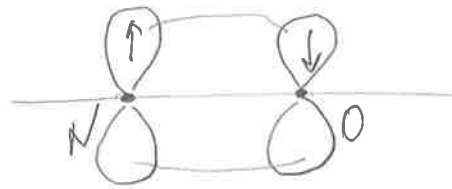
La molecola di HNO_2 avrà un H legato al posto di \ominus .



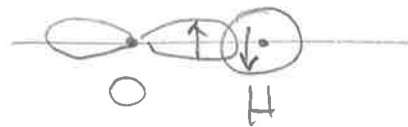
Schema legame I



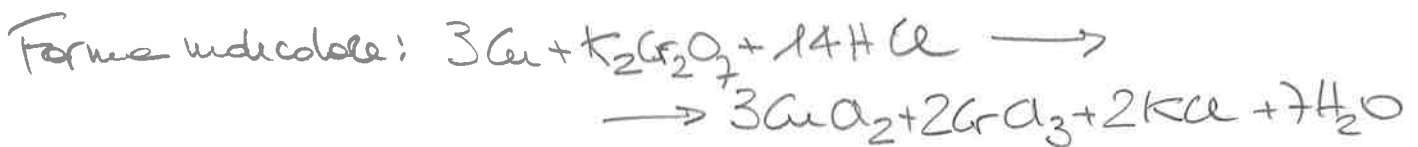
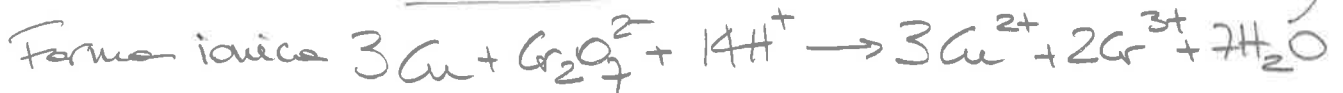
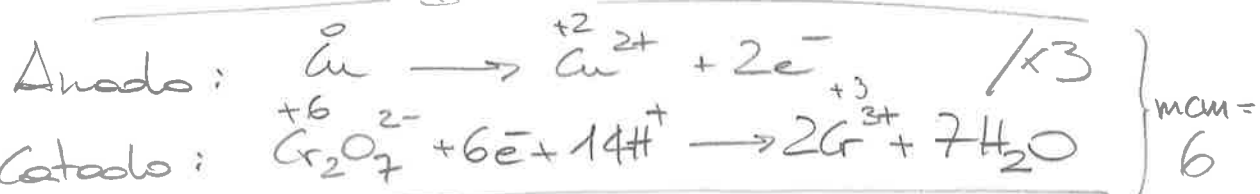
Schema legame II



Schema legame O-H



Es. 2



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

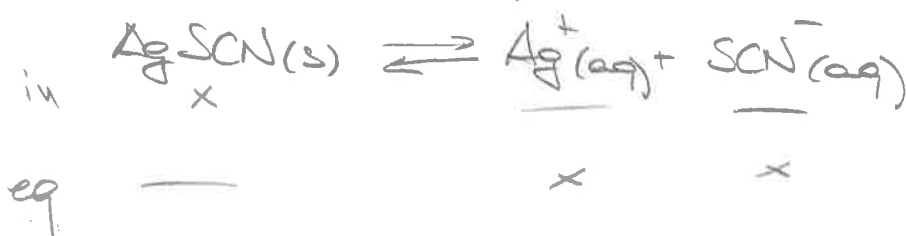
$$= 0,340 + \frac{0,0591}{2} \log (0,15) = 0,316 \text{ V}$$

$$E_{CATODO} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ} + \frac{0,0591}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} =$$

$$= 1,330 + \frac{0,0591}{6} \log \frac{0,11 \cdot (1,25)^{14}}{0,159} = 1,342 \text{ V}$$

$$fem = \Delta E = E_{CATODO} - E_{ANODO} = 1,342 - 0,316 = 1,026 \text{ V}$$

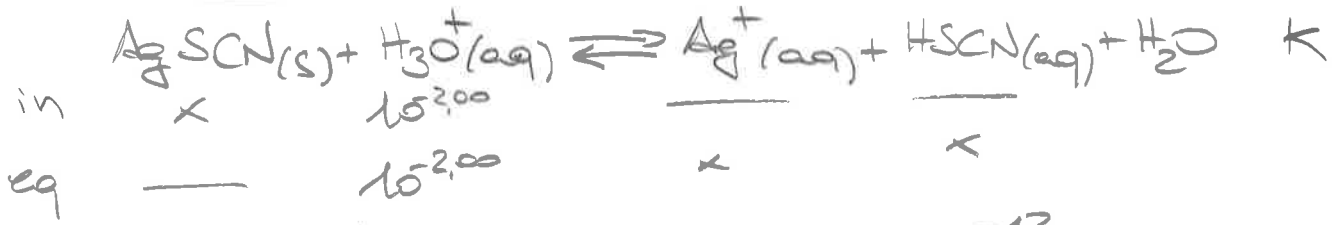
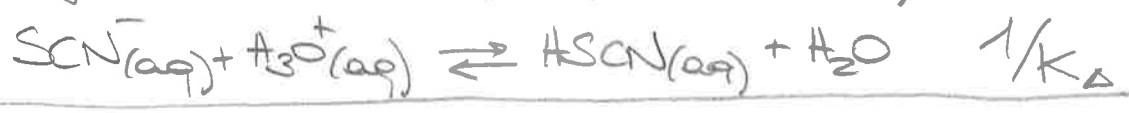
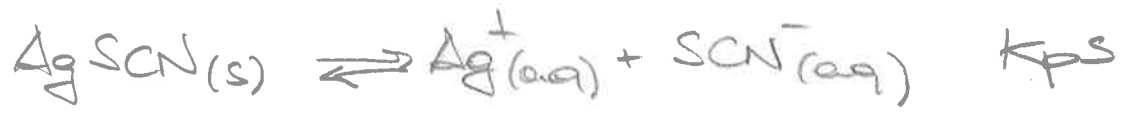
Es. 3 • Solubilità di AgSCN in acqua:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = x^2 = 1,16 \cdot 10^{-12}$$

$$x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,16 \cdot 10^{-12}} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

• Solubilità in soluzione tampone a $\text{pH} = 3,00$



$$\text{con } K = \frac{K_{ps}}{K_A} = \frac{K_{ps}}{10^{-\text{p}K_A}} = \frac{1,16 \cdot 10^{-12}}{10^{-9,926}} = 9,78 \cdot 10^{-12}$$

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{HSCN}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{x^2}{10^{2,00}} = 9,78 \cdot 10^{-12}$$

$$x = \sqrt{9,78 \cdot 10^{-12} \cdot 10^2} = 3,13 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Es. 4



Nelle condizioni iniziali:

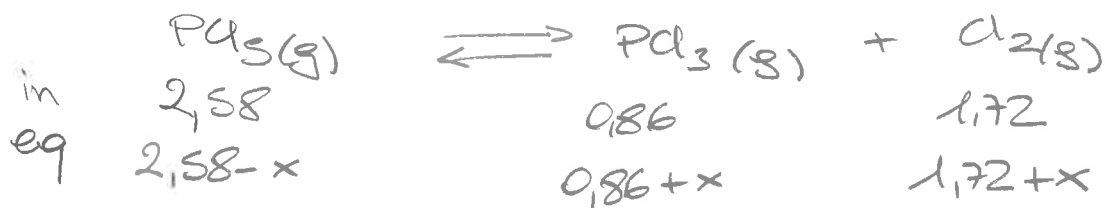
$$P_{\text{PCl}_5, \text{in}} = \frac{m_{\text{PCl}_5, \text{in}} \cdot RT}{V} = \frac{0,3 \cdot 0,0821 \cdot 523,15}{5,00} = 2,58 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_3, \text{in}} = \frac{m_{\text{PCl}_3, \text{in}} \cdot RT}{V} = \frac{0,1 \cdot 0,0821 \cdot 523,15}{5,00} = 0,86 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2, \text{in}} = \frac{m_{\text{Cl}_2, \text{in}} \cdot RT}{V} = \frac{0,2 \cdot 0,0821 \cdot 523,15}{5,00} = 1,72 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Tot}, \text{in}} = 2,58 + 0,86 + 1,72 = 5,16 \text{ atm}$$

Si come l'equilibrio viene raggiunto con un aumento della pressione totale, esso è stato raggiunto con la produzione di nuovi prodotti.



$$P_{\text{Tot}, \text{eq}} = P_{\text{PCl}_5, \text{eq}} + P_{\text{PCl}_3, \text{eq}} + P_{\text{Cl}_2, \text{eq}} = (2,58 - x) + (0,86 + x) + (1,72 + x) = 5,16 + x = 6,25 \text{ atm}$$

$$x = 6,25 - 5,16 = 1,09 \text{ atm}$$

All'equilibrio:

$$P_{\text{PCl}_5, \text{eq}} = 2,58 - 1,09 = 1,49 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_3, \text{eq}} = 0,86 + 1,09 = 1,95 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2, \text{eq}} = 1,72 + 1,09 = 2,81 \text{ atm}$$

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\frac{830}{750} \cdot x}{\frac{4,5}{750}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{4,5}{830} = 9,76 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 6,01$$

oppure:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{830}{4,5} = 6,01$$

Es. 6

n	l	m_l	m_s	
1	0	0	$1/2$	Orbitale 1s
3	2	1	$-1/2$	Orbitale 3d
4	2	3	$1/2$	NON AMMISSIBILE $-l \leq m_l \leq l$
3	2	1	0	NON AMMISSIBILE $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Es. 7 La sostanza incognita avrà formula $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$

$$m_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z} = \frac{\Delta T}{K_{cr}} = \frac{0,946}{1,86} = 0,505 \text{ m}$$

$$\text{mol}_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z} = m_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z} \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{kg}} = 0,505 \cdot \frac{1500}{1000} = 7,575 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{MM}_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z} = \frac{G_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z}}{\text{mol}_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z}} = \frac{1,205}{7,575 \cdot 10^{-3}} = 159,1 \text{ g/mol}$$

$$x = \frac{\text{MM}_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z} \cdot \%C}{\text{MAC}} = \frac{159,1 \cdot 75,94}{12,0106 \cdot 100} = 10,06 \approx 10$$

$$x = \frac{MM_{C_xH_yN_z}}{MA_H} \cdot \frac{\%H}{100} = \frac{159,1}{1,00794} \cdot \frac{6,37}{100} = 10,05 \approx 10$$

$$z = \frac{MM_{C_xH_yN_z}}{MA_N} \cdot \frac{\%N}{100} = \frac{159,1}{14,0067} \cdot \frac{17,69}{100} = 2,01 \approx 2$$

La formula molecolare è: $C_{10}H_{10}N_2$