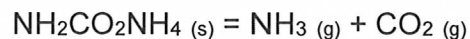


Compito 31.01.2023

1. (6p) Rappresentare la geometria dell'acido triossosolfurico (IV) e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (S, Z = 16).
2. (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:
 $n = 3; l = 3; m_l = 2; m_s = 1/2$ $n = 4; l = 3; m_l = 1; m_s = -1/2$
 $n = 1; l = 0; m_l = 0; m_s = 0$ $n = 2; l = 1; m_l = 1; m_s = 1/2$

3. (4p) Calcolare il valore di pH al di sotto del quale l'acqua ossigenata ossida Au ad Au⁺, sapendo che $E^{\circ}_{O_2/H_2O_2} = +1.78 \text{ V}$ e che $E^{\circ}_{Au^+/Au} = +1.69 \text{ V}$. Si considerino in condizioni standard le altre variabili del sistema.
4. (4p) Sciogliendo 0.126 g di iodato di potassio KIO₃ in 11.5 mL di una soluzione 0.0210 M di nitrato di piombo Pb(NO₃)₂ si ottiene una soluzione in cui la concentrazione dello ione Pb²⁺ è pari a $3.1 \times 10^{-9} \text{ M}$. Calcolare il prodotto di solubilità dello iodato di piombo.
5. (4p) Il carbammato d'ammonio è in equilibrio con ammoniaca e diossido di carbonio (da bilanciare):



In un recipiente del volume di 1.500 L vengono introdotti 210 mg di carbammato d'ammonio e successivamente viene fatto il vuoto. Quando si stabilisce l'equilibrio a 30 °C, la massa di carbammato d'ammonio residua è di 119 mg. Calcolare:

- K_p e K_c della reazione
 - La pressione interna al recipiente e le pressioni parziali dei vari componenti
 - La composizione della miscela gassosa
 - Il volume minimo a cui bisogna espandere il contenitore per far decomporre tutto il carbammato d'ammonio.
6. (4p) Calcolare il pH di una soluzione acquosa ottenuta mescolando 200 mL di una soluzione acquosa 0.135 M di HCl con 100 mL di una soluzione acquosa 0.150 M di Na₃PO₄ e diluendo la soluzione al volume finale di 1.000 L.

Per H₃PO₄ : K_{A1} = 7.52×10^{-3} , K_{A2} = 6.23×10^{-8} , K_{A3} = 2.2×10^{-13}

7. (4p) Un campione di dopamina, importante neurotrasmettitore, fornisce la seguente composizione elementare: C 62.70%, H 7.25%, N 9.18%, O 20.92%. Determinare la formula molecolare della dopamina sapendo che la pressione osmotica a 30°C di una soluzione ottenuta sciogliendone 3.80 g in 1.000 L di acqua è 0.618 atm.

H	1.00794 g/mol	O	15.9994 g/mol
C	12.0106 g/mol	K	39.0983 g/mol
N	14.0067 g/mol	I	126.90447 g/mol

ANNO ACCADEMICO 2022/2023

COMPITO SCRITTO 31.01.2023

Es. 1 Acido triossido solforico (IV): H_2SO_3
 → Stessa geometria di ione SO_3^{2-}

~~1s~~
~~2s 2p~~
~~3s 3p 3d~~
~~4s 4p 4d 4f~~
~~5s~~

S: $Z=16$

Con figurazione elettronica

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Guscio di valenze: $3s^2 3p^4$

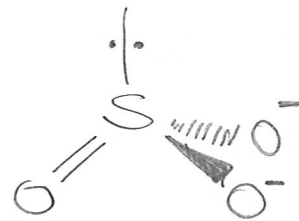
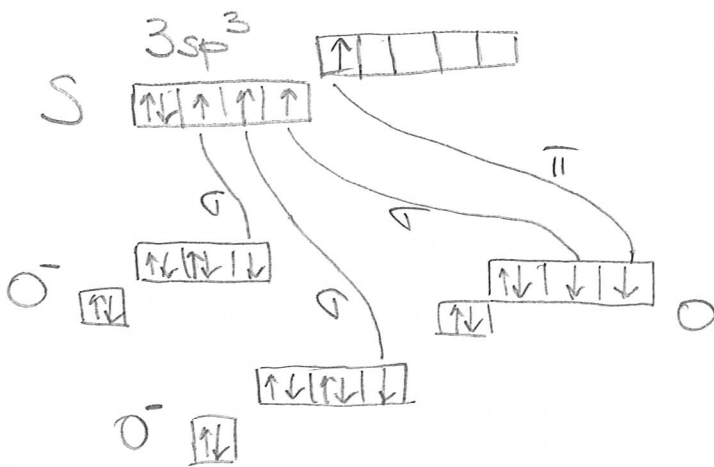
$$n^{\circ} e^- = 6(s) + 3 \cdot 2(p, \sigma) - 3 \cdot 2(p, \pi) + 2(\text{carica})$$

↓ 8 elettroni

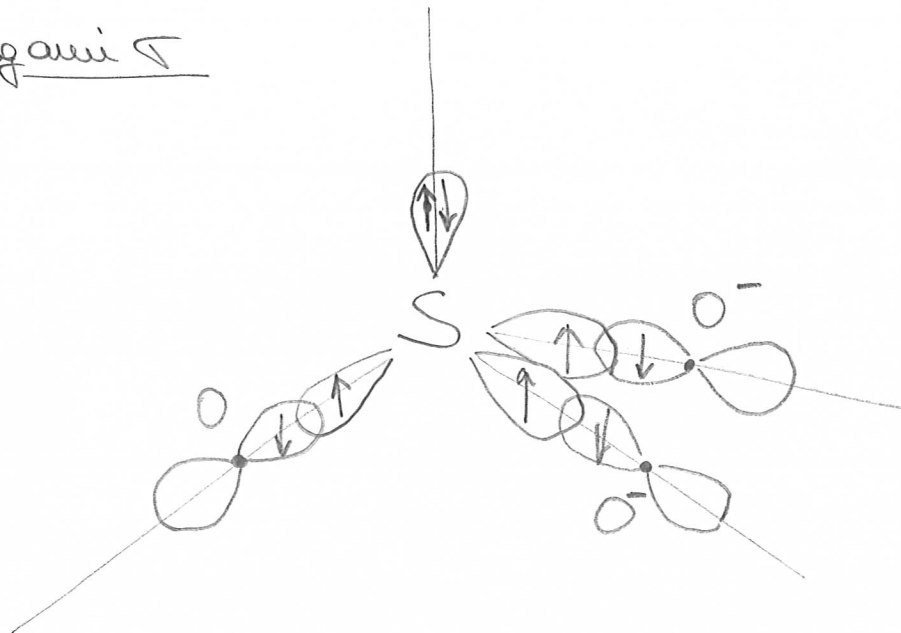
Geometria coppie strutturali: AX_4 Tetraedrica

Geometria molecolare: AX_3E Piramide a base triangolare

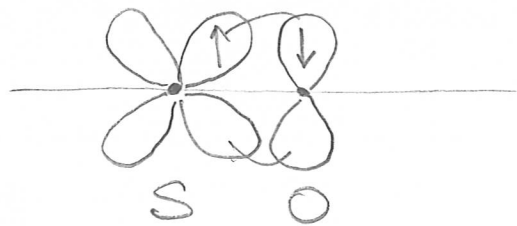
S ibridizzato sp^3



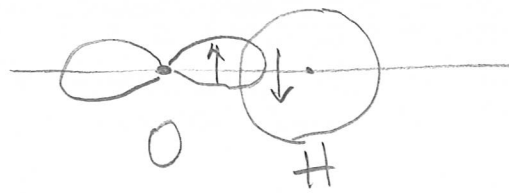
Struttura a legami



Schema legame π



Schema legame σ



Es. 2

n	l	m_l	m_s	
3	3	2	$1/2$	NON AMMISSIBILE $0 \leq l \leq n-1$
4	3	1	$-1/2$	CORRETTA: orbitale 4f
1	0	0	0	NON AMMISSIBILE $m_s = \pm 1/2$
2	1	1	$1/2$	CORRETTA: orbitale 2p

Es. 3

Consideriamo le due semireazioni:



$$E_1 = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$E_2 = E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}} + 0,0591 \log [\text{Au}^+]$$

Il potenziale dell'elettrodo $\textcircled{1}$ dipende da $[\text{H}^+]$ e quindi da pH.

Se tutte le altre condizioni sono standard:

$$E_1 = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{0,0591}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

$$E_2 = E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}}$$

Affinché Au si ossidi ad Au^+ , è necessario che:

$$E_1 > E_2$$

$$E_{O_2/H_2O_2}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log [H^+]^2 > E_{Au^+/Au}^{\circ}$$

$$0,0591 \log [H^+] > E_{Au^+/Au}^{\circ} - E_{O_2/H_2O_2}^{\circ}$$

$$\log [H^+] > \frac{E_{Au^+/Au}^{\circ} - E_{O_2/H_2O_2}^{\circ}}{0,0591}$$

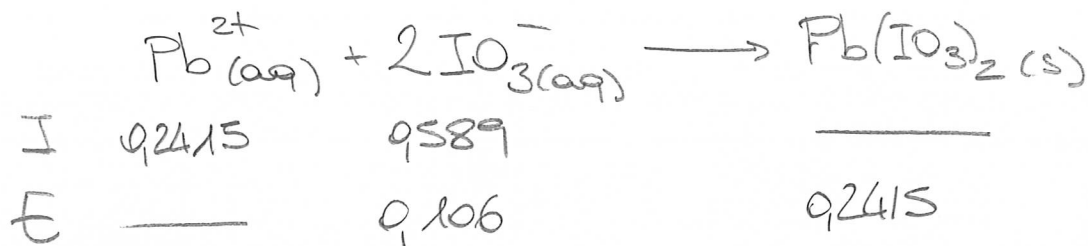
$$pH < - \frac{E_{Au^+/Au}^{\circ} - E_{O_2/H_2O_2}^{\circ}}{0,0591} = - \frac{1,69 - 1,78}{0,0591} = 1,52$$

Es. 4 La reazione può essere scomposta in 2 steps:

1. Precipitazione completa di $Pb(IO_3)_2$

$$n_{KIO_3} = \frac{G_{KIO_3}}{MM_{KIO_3}} = \frac{0,126}{214,0010} = 5,89 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,589 \text{ mmol}$$

$$n_{Pb(NO_3)_2} = V_{Pb(NO_3)_2} \cdot M_{Pb(NO_3)_2} = 11,5 \cdot 0,0210 = 0,2415 \text{ mmol}$$



2. Dissoluzione di $Pb(IO_3)_2$ in presenza di eccesso di KIO_3 (effetto ione comune ione IO_3^-).

$$[IO_3^-] = \frac{n_{KIO_3, ecc}}{V} = \frac{0,106}{11,5} = 9,22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{2,89 \cdot 10^{-5}}{[0,0821 \cdot (273,15 + 30)]^3} = 1,87 \cdot 10^{-9}$$

$$P_{TOT} = P_{NH_3} + P_{CO_2} = 0,0387 + 0,0193 = 0,0580 \text{ atm}$$

Composizione miscela gassosa:

$$x_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{NH_3} + n_{CO_2}} = \frac{P_{NH_3}}{P_{TOT}} = \frac{2,332}{2,332 + 1,196} = \frac{0,0387}{0,0580} = 0,667$$

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{NH_3} + n_{CO_2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{TOT}} = \frac{1,196}{2,332 + 1,196} = \frac{0,0193}{0,0580} = 0,333$$

Quando si espande il volume del contenitore, l'equilibrio si sposta verso i prodotti, consumando CA e producendo NH_3 e CO_2 . Tuttavia, fintanto che è presente CA, si raggiunge sempre l'equilibrio con una pressione interna al contenitore costante. Il volume da calcolare è quello che corrisponde alla completa decomposizione di CA.

In questo caso:

$$n_{NH_3} = 2 \cdot n_{CA, iniz} = 2 \cdot 2,690 = 5,380 \text{ mmol}$$

$$n_{CO_2} = n_{CA, iniz} = 2,690 \text{ mmol}$$

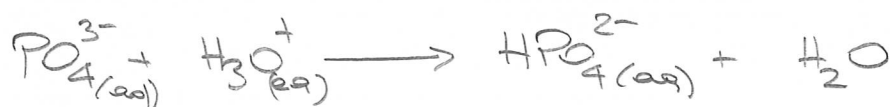
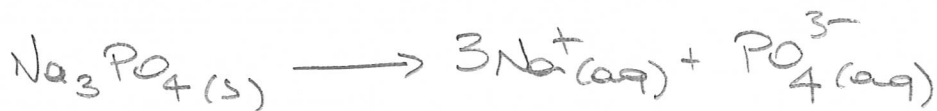
$$V_{Finale} = \frac{(n_{NH_3} + n_{CO_2}) \cdot RT}{P_{eq}} = \frac{(5,380 + 2,690) \cdot 10^{-3} \cdot 0,0821 \cdot (273,15 + 30)}{0,0580} = 3,46 \text{ L}$$

Es. 6

$$m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = V_{\text{Na}_3\text{PO}_4} \cdot M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 100 \cdot 0,150 = 15,0 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{HA}} = V_{\text{HA}} \cdot M_{\text{HA}} = 200 \cdot 0,135 = 27,0 \text{ mmol}$$

Messi in soluzione:



I	150	270	—	
---	-----	-----	---	--

E	—	120	150	
---	---	-----	-----	--



I	150	120	—	
---	-----	-----	---	--

E	30	—	120	
---	----	---	-----	--

Si instaura l'equilibrio di una soluzione tampone:



I	$\frac{120 \text{ mmol}}{1000 \text{ mL}}$	$\frac{30 \text{ mmol}}{1000 \text{ mL}}$	
---	--	---	--

E	$\frac{120}{1000}$ trascurabile	$\frac{30}{1000}$ trascurabile	
---	--	---	--

$$K_{A2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Oppure

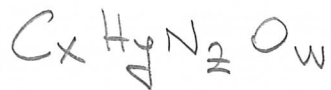
$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = -\log(6,23 \cdot 10^{-8}) + \log \frac{30/1000}{120/1000} = 6,60$$

Es. 7 DOP = dopamina

$$\pi = C_{\text{DOP}} \cdot RT = \frac{M_{\text{DOP}}}{V} \cdot RT = \frac{G_{\text{DOP}}}{MM_{\text{DOP}}} \cdot \frac{RT}{V}$$

$$MM_{\text{DOP}} = \frac{G_{\text{DOP}}}{\pi} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{3,80}{0,618} \cdot \frac{0,082 \cdot (273,15 + 30)}{1,000} = 1530 \text{ g/mol}$$

La formula generale di DOP può essere scritta come:



$$x = \frac{MM_{\text{DOP}}}{MA_C} \cdot \frac{\%C}{100} = \frac{1530}{12,0107} \cdot \frac{62,70}{100} = 7,99 \approx 8$$

$$y = \frac{MM_{\text{DOP}}}{MA_H} \cdot \frac{\%H}{100} = \frac{1530}{1,00794} \cdot \frac{7,25}{100} = 11,00$$

$$z = \frac{MM_{\text{DOP}}}{MA_N} \cdot \frac{\%N}{100} = \frac{1530}{14,0067} \cdot \frac{9,18}{100} = 1,00$$

$$w = \frac{MM_{\text{DOP}}}{MA_O} \cdot \frac{\%O}{100} = \frac{1530}{15,9994} \cdot \frac{20,92}{100} = 2,00$$

La formula della dopamina è:

