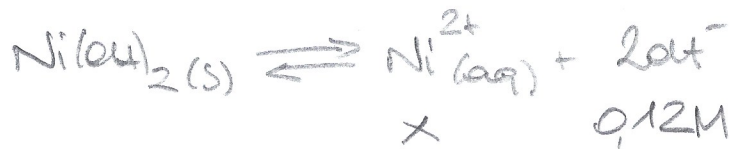
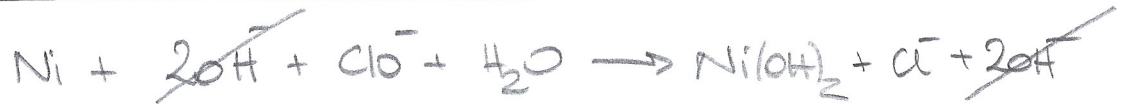
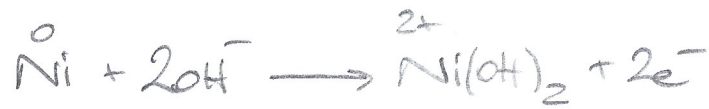


Compito 21.02.2020 – Compito A

- (6p) Rappresentare la geometria della molecola di HClO_3 e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (Cl, $Z = 17$).
- (4p) Scrivere l'ossidazione che si produce nella cella:
 $\text{Ni} \mid \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \mid \text{KOH} (0.12 \text{ M}) \parallel \text{KClO} (0.11 \text{ M}), \text{KCl} (0.0530159 \text{ M}), \text{KOH} (1.25 \text{ M}) \mid \text{Pt}$
Sapendo che per $\text{Ni}(\text{OH})_2$ K_{ps} vale 5.48×10^{-16} e che $E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.257 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = +0.878 \text{ V}$, calcolare la forza elettromotrice erogata dalla cella.
- (4p) In 250 mL di una soluzione neutra di KMnO_4 0.12 M si solubilizzano 1.632 g di KNO_2 . Decorre la reazione:
 $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 = \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH}$
Calcolare la quantità massima di MnO_2 che si produce ed il pH della soluzione finale (assumendo che la variazione di volume a seguito dell'aggiunta del sale sia trascurabile).
- (4p) A 50°C e 1.00 atm, vengono introdotte 0.1 mol di N_2O_4 gassoso. All'equilibrio, il reagente iniziale è dissociato al 50% in NO_2 gassoso. Calcolare K_p , K_c e di quanto deve essere diminuito il volume del recipiente affinché il grado di dissociazione scenda al 25%.
- (4p) 125 mL di una soluzione 0.25 M di acido tetraossosolfurico (V) vengono mescolati con 2.89 g di idrossido di potassio e viene successivamente aggiunta acqua fino al volume finale di 250 mL. Calcolare il pH finale della soluzione sapendo che $\text{p}K_{\text{A}1} = 2.16$, $\text{p}K_{\text{A}2} = 7.21$ e $\text{p}K_{\text{A}3} = 12.32$.
- (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:
 $n = 4; l = 2; m_l = 2; m_s = 1/2$ $n = 3; l = 2; m_l = 1; m_s = 0$
 $n = 3; l = 1; m_l = 2; m_s = -1/2$ $n = 3; l = 1; m_l = 0; m_s = 1/2$
- (4p) Calcolare la tensione di vapore di una miscela costituita dal 75% di benzene ($P^{\circ} = 75.6 \text{ torr}$) e dal 25% di toluene ($P^{\circ} = 21.8 \text{ torr}$) e la composizione del vapore in equilibrio con essa.

H	1.00794 g/mol
C	12.0106 g/mol
N	14.0067 g/mol
O	15.9994 g/mol
K	39.0983 g/mol
Mn	54.938049 g/mol

Es. 2



$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x(0,12)^2 = 5,48 \cdot 10^{-16}$$

$$x = \frac{548 \cdot 10^{-16}}{(0,12)^2} = 3,80 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

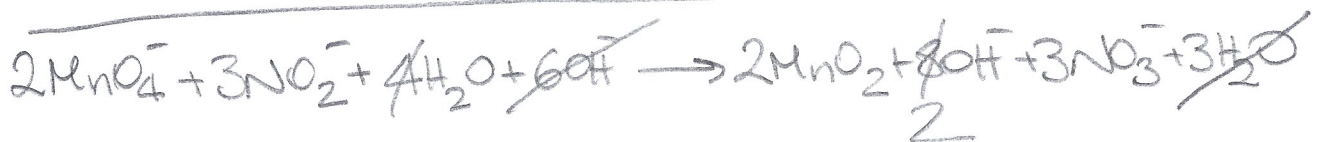
$$E_A = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log [\text{Ni}^{2+}] = -0,257 + \frac{0,0591}{2} \log (3,80 \cdot 10^{-14}) = -0,654 \text{ V}$$

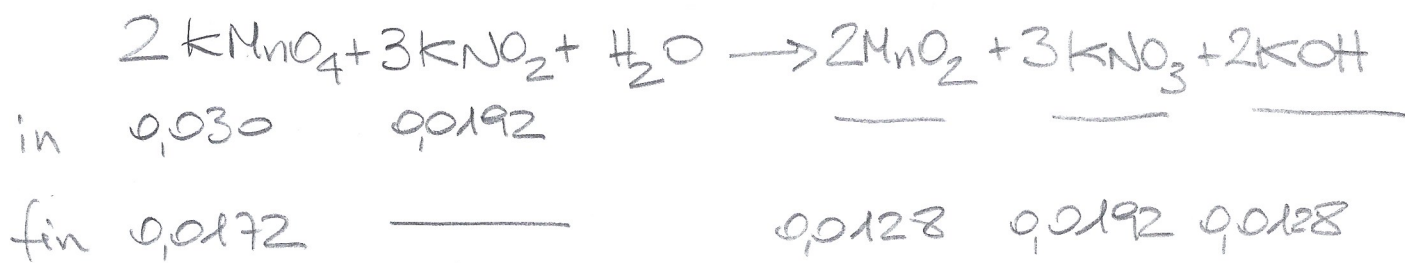
$$E_C = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^2}$$

$$= 0,878 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{0,11}{(0,053) \cdot (1,25)^2} = +0,882 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_C - E_A = +0,882 - (-0,654) = 1,536 \text{ V}$$

Es. 3





$$n_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{KMnO}_4} = 0,250 \cdot 0,12 = 0,030 \text{ mol}$$

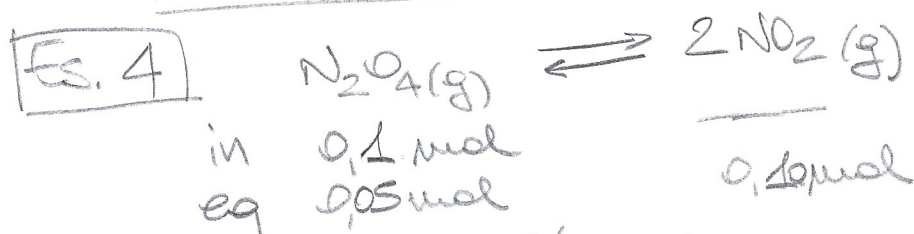
$$n_{\text{KNO}_2} = \frac{G_{\text{KNO}_2}}{MM_{\text{KNO}_2}} = \frac{1,632}{85,1038} = 0,0192 \text{ mol}$$

$$G_{\text{MnO}_2} = n_{\text{MnO}_2} \cdot MM_{\text{MnO}_2} = 0,0128 \cdot 86,9368 = 1,113 \text{ g}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{KOH}}}{V_{\text{soluz}}} = \frac{0,0128}{0,250} = 0,0512 \text{ M}$$

$$p\text{OH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,0512) = 1,29$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 1,29 = 12,71$$



All'equilibrio il 50% di N_2O_4 sarà dissociato in NO_2 .
 Quindi all'equilibrio rimarranno 0,1 mol di N_2O_4 . La
 pressione totale all'equilibrio sarà sempre 1,00 atm.

Quindi:

$$P_{\text{NO}_2} = P_{\text{Tot}} \cdot x_{\text{NO}_2} = 1,00 \cdot \frac{0,10}{0,05 + 0,10} = 0,667 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = P_{\text{Tot}} \cdot x_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,00 \cdot \frac{0,05}{0,05 + 0,10} = 0,333 \text{ atm}$$

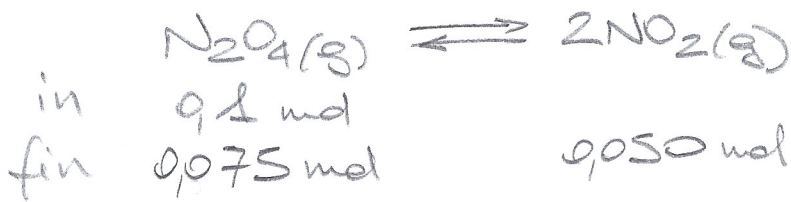
$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(0,667)^2}{0,333} = 1,336$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{1,336}{(0,0821 \cdot 323,15)^2} = 0,0503$$

In questa fase, il volume del recipiente è:

$$V_1 = \frac{(m_{NO_2} + m_{N_2O_4}) RT}{P} = \frac{(0,10 + 0,05) 0,0821 \cdot 323,15}{1,00} = 3,98 \text{ L}$$

Per far diminuire il grado di dissociazione, si dovrà far diminuire il volume del recipiente e modificare la pressione totale.



$$K_p = P^{\Delta n} \cdot K_x$$

In queste nuove condizioni di equilibrio:

$$x_{NO_2} = \frac{m_{NO_2}}{m_{NO_2} + m_{N_2O_4}} = \frac{0,050}{0,075 + 0,050} = 0,40$$

$$x_{N_2O_4} = \frac{m_{N_2O_4}}{m_{NO_2} + m_{N_2O_4}} = \frac{0,075}{0,075 + 0,050} = 0,60$$

Quindi la pressione interna (totale) sarà:

$$P^2 = \frac{K_p}{K_x} = \frac{1,336}{0,40^2 / 0,60} = 5,01 \text{ atm}$$

Ed il volume del recipiente deve diventare:

$$V_2 = \frac{(m_{NO_2} + m_{N_2O_4}) RT}{P} = \frac{(0,050 + 0,075) 0,0821 \cdot 323,15}{5,01} = 0,662 \text{ L}$$

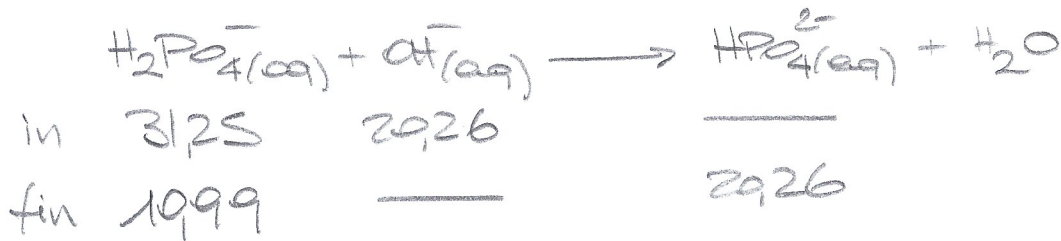
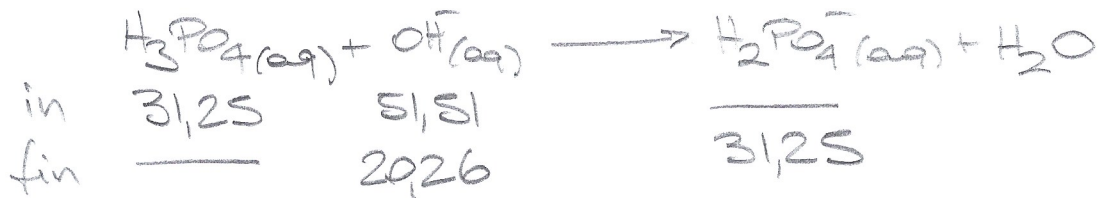
Quindi il volume del recipiente deve diminuire di

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{3,98}{0,662} = 6,01 \text{ volte}$$

Es. 5 acido tetraossosforico (V) = H_3PO_4

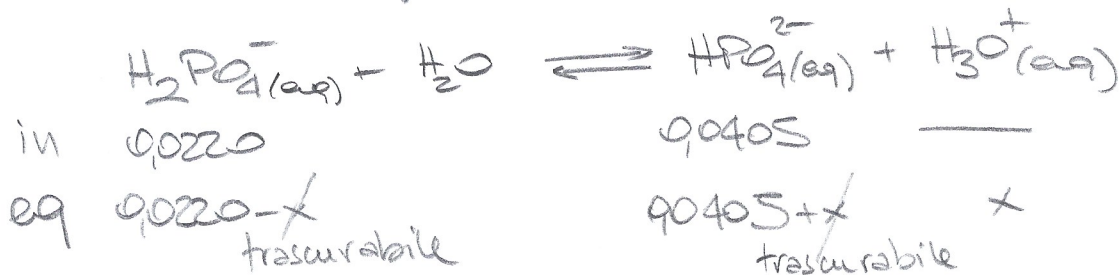
$$m_{H_3PO_4} = V_{H_3PO_4} \cdot M_{H_3PO_4} = 125 \cdot 0,25 = 31,25 \text{ mmol}$$

$$m_{KOH} = \frac{G_{KOH}}{MM_{KOH}} = \frac{2,89}{56,1056} = 0,05151 \text{ mol} = 51,51 \text{ mmol}$$



$$[H_2PO_4^-] = \frac{m_{H_2PO_4^-}}{V} = \frac{10,99}{500} = 0,0220 \text{ M}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{m_{HPO_4^{2-}}}{V} = \frac{20,26}{500} = 0,0405 \text{ M}$$



$$K_{A2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$pH = pK_{A2} + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7,21 + \log \frac{0,0405}{0,0220} = 7,48$$

Es. 6

m	l	m_l	m_s	
4	2	2	$1/2$	Orbitale 4d
3	1	2	$-1/2$	NON ammissibile: $-l \leq m_l \leq l$
3	2	1	0	NON ammissibile: $m_s = \pm 1/2$
3	1	0	$1/2$	Orbitale 3p

Es. 7

$$P_{\text{benzene}} = P_{\text{benzene}}^{\circ} \cdot x_{\text{benzene}} = 75,6 \cdot 0,75 = 56,7 \text{ torr}$$

$$P_{\text{toluene}} = P_{\text{toluene}}^{\circ} \cdot x_{\text{toluene}} = 21,8 \cdot 0,25 = 5,45 \text{ torr}$$

$$P_{\text{MIX}} = P_{\text{benzene}} + P_{\text{toluene}} = 56,7 + 5,45 = 62,15 \text{ torr}$$

La composizione della fase vapore in equilibrio con il liquido sarà:

$$y_{\text{benzene}} = \frac{P_{\text{benzene}}}{P_{\text{MIX}}} = \frac{56,7}{62,15} = 0,912$$

$$y_{\text{toluene}} = \frac{P_{\text{toluene}}}{P_{\text{MIX}}} = \frac{5,45}{62,15} = 0,088$$