

Compito 21.02.2020 – Compito B

- (6p) Rappresentare la geometria della molecola di HClO_2 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:
 $\text{Fe} \mid \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \mid \text{KOH} (0.12 \text{ M}) \parallel \text{KClO}_2 (0.07 \text{ M}), \text{KCl} (0.11 \text{ M}), \text{KOH} (1.25 \text{ M}) \mid \text{Pt}$
Sapendo che per $\text{Fe}(\text{OH})_3$ K_{ps} vale 2.79×10^{-39} e che $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0.04 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{\text{ClO}_2/\text{Cl}^-} = +0.760 \text{ V}$, calcolare la forza elettromotrice erogata dalla cella.
- (4p) In 350 mL di una soluzione neutra di NaMnO_4 0.18 M si solubilizzano 4.176 g di NaNO_2 . Decorre la reazione:
 $\text{NaMnO}_4 + \text{NaNO}_2 = \text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$
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 0.2 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 aumentato il volume del recipiente affinché il grado di dissociazione salga al 75%.
- (4p) 215 mL di una soluzione 0.15 M di acido tetraossosolfonico (V) vengono mescolati con 1.65 g di idrossido di sodio e viene successivamente aggiunta acqua fino al volume finale di 500 mL. Calcolare il pH finale della soluzione sapendo che $\text{p}K_{\text{A}1} = 2.16$, $\text{p}K_{\text{A}3} = 7.21$ e $\text{p}K_{\text{A}5} = 12.32$.
- (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:
 $n = 1; l = 2; m_l = 2; m_s = 1/2$ $n = 3; l = 0; m_l = 1; m_s = 1/2$
 $n = 3; l = 2; m_l = 1; m_s = -1/2$ $n = 3; l = 2; m_l = 3; m_s = 1/2$
- (4p) Calcolare la tensione di vapore di una miscela costituita dal 75% di etanolo ($P^{\circ} = 42.9 \text{ torr}$) e dal 25% di isopropanolo ($P^{\circ} = 32.2 \text{ torr}$) 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

Na 22.989770 g/mol

Mn 54.938049 g/mol

COMPITO B

Es. 1 HClO2

Essendo un ossiacido, l'atomo H sarà sicuramente legato ad un O e la molecola avrà la stessa geometria dello ione ClO2^-.

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

Cl $Z=17$
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 Guscio di valenza: $3s^2 3p^5$

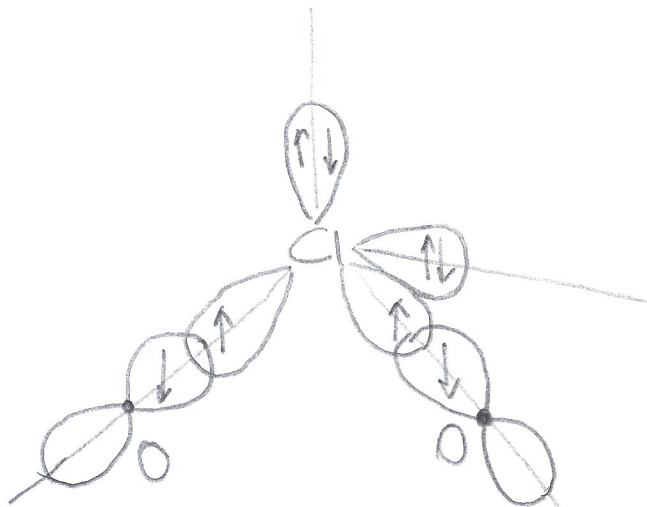
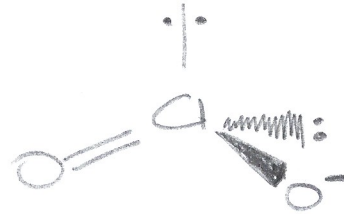
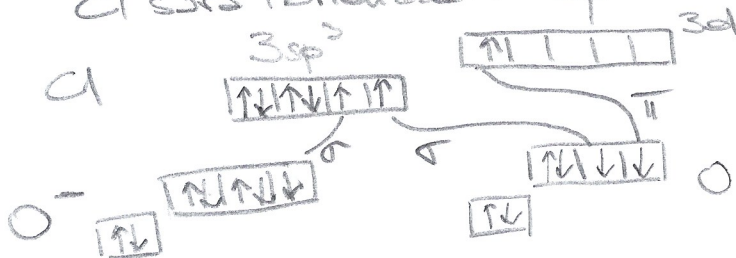
n° elettroni: $7(Cl) + 2 \cdot 2(O, \sigma) - 2 \cdot 2(O, \pi) + 1(\text{carica}) = 8 \text{ elettroni}$

n° coppie strutturali: 4

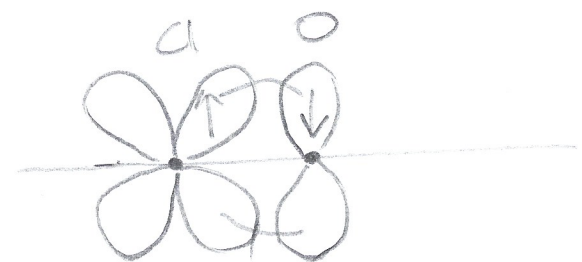
Geometria coppie strutturali: AX_4 tetraedrica

Geometria ione ClO2^-: AX_2E_2 piegata

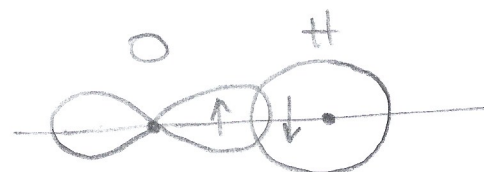
Cl sarà ibridizzato sp^3 .



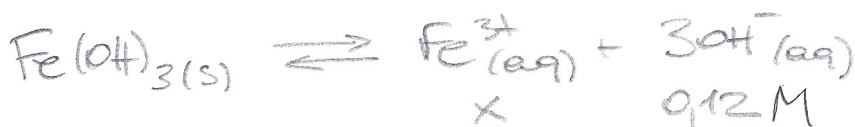
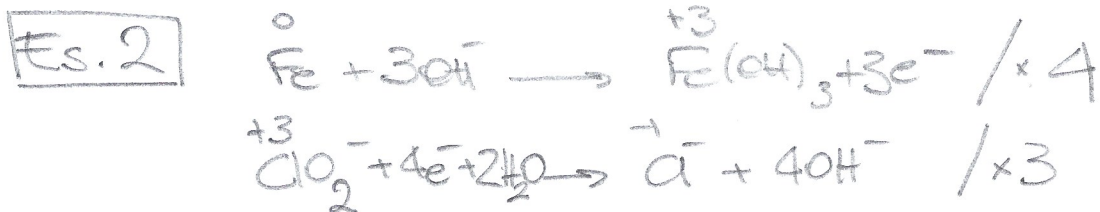
Schermata legame σ



Schermata legame π



Schermata legame O-H



$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = x(0,12)^3 = 279 \cdot 10^{-39}$$

$$x = \frac{279 \cdot 10^{-39}}{(0,12)^3} = 1,61 \cdot 10^{-36} \text{ M}$$

$$E_{\text{A}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,0591}{3} \log [\text{Fe}^{3+}] = -0,04 + \frac{0,0591}{3} \log (1,61 \cdot 10^{-36}) = -0,745 \text{ V}$$

$$E_{\text{C}} = E_{\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{0,0591}{4} \log \frac{[\text{ClO}_2^-]}{[\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^4} =$$

$$= +0,760 + \frac{0,0591}{4} \log \frac{0,07}{0,11 \cdot (1,25)^4} = 0,751 \text{ V}$$

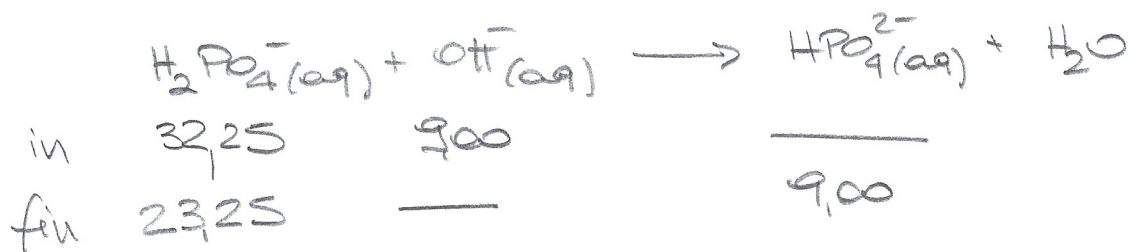
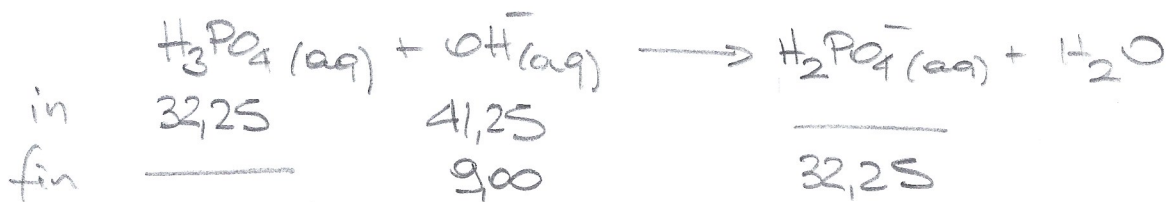
$$\Delta E = E_{\text{C}} - E_{\text{A}} = 0,751 - (-0,745) = 1,496 \text{ V}$$



Es. 5 acido tetraossosforico (V) = H_3PO_4

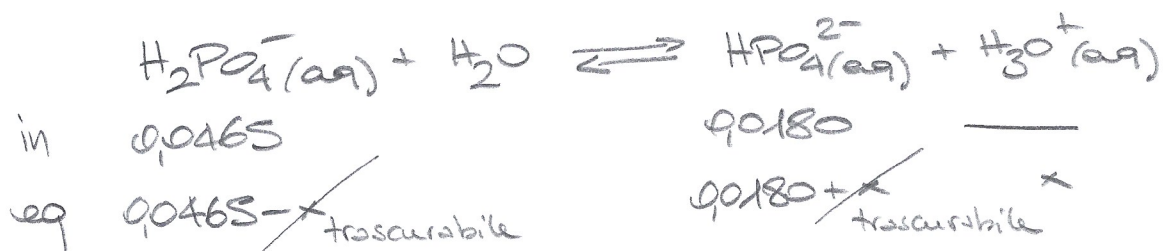
$$n_{H_3PO_4} = V_{H_3PO_4} \cdot M_{H_3PO_4} = 215 \cdot 0,15 = 32,25 \text{ mmol}$$

$$n_{NaOH} = \frac{G_{NaOH}}{MM_{NaOH}} = \frac{1,65}{39,9971} = 0,04125 \text{ mol} = 41,25 \text{ mmol}$$



$$[H_2PO_4^-] = \frac{n_{H_2PO_4^-}}{V} = \frac{23,25}{500} = 0,0465 \text{ M}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{n_{HPO_4^{2-}}}{V} = \frac{9,00}{500} = 0,0180 \text{ M}$$



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

$$pH = pK_{A2} + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7,21 + \log \frac{0,0180}{0,0465} = 6,80$$

Es. 6

m	l	m_l	m_s	
1	2	2	$1/2$	NON ammissibile: $0 \leq l \leq m-1$
3	2	1	$-1/2$	orbitale 3d
3	0	1	$1/2$	NON ammissibile: $-l \leq m_l \leq l$
3	2	3	$1/2$	NON ammissibile: $-l \leq m_l \leq l$

Es. 7

$$P_{\text{EtOH}} = P_{\text{EtOH}}^{\circ} \cdot x_{\text{EtOH}} = 42,9 \cdot 0,75 = 32,18 \text{ torr}$$

$$P_{\text{iPrOH}} = P_{\text{iPrOH}}^{\circ} \cdot x_{\text{iPrOH}} = 32,2 \cdot 0,25 = 8,05 \text{ torr}$$

$$P_{\text{MIX}} = P_{\text{EtOH}} + P_{\text{iPrOH}} = 32,18 + 8,05 = 40,23 \text{ torr}$$

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

$$y_{\text{EtOH}} = \frac{P_{\text{EtOH}}}{P_{\text{MIX}}} = \frac{32,18}{40,23} = 0,800$$

$$y_{\text{iPrOH}} = \frac{P_{\text{iPrOH}}}{P_{\text{MIX}}} = \frac{8,05}{40,23} = 0,200$$