

Compito 28.01.2021

- (6p) Rappresentare la geometria della molecola di HClO_4 e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (Cl, $Z = 17$). Sulla base della geometria, giustificare la maggiore forza di HClO_4 rispetto a HClO .
- (4p) Scrivere l'ossidoriduzione che si produce nella cella:
 $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{KCl} (0.12 \text{ M}) || \text{KClO}_3 (0.11 \text{ M}), \text{HCl} (1.25 \text{ M}) | \text{Pt}$
Sapendo che per AgCl K_{ps} vale 1.8×10^{-10} e che $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = + 0.800 \text{ V}$ e $E^{\circ}_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = + 1.45 \text{ V}$, calcolare la forza elettromotrice erogata dalla cella.
- (4p) Il cromo carbonile ha formula generale $\text{Cr}_x(\text{CO})_y$. La combustione in presenza di un largo eccesso di O_2 di 1.000 g di tale composto producono 0.3453 g di Cr_2O_3 e 1.2000 g di CO_2 . Calcolare la formula minima del cromo carbonile e la sua composizione percentuale.
- (4p) 5.00 g di C e 5.00 g di H_2O sono posti in un recipiente indeformabile, inizialmente vuoto, del volume di 2.00 dm^3 . Dopo aver portato la temperatura 1173K , si instaura l'equilibrio:
$$\text{C} (s) + \text{H}_2\text{O} (g) = \text{CO} (g) + \text{H}_2 (g)$$

Sapendo che all'equilibrio, CO costituisce il 30.0% in volume della miscela gassosa, calcolare K_c e K_p .
- (4p) 250 mL di una soluzione 0.25 M di acido tetraossofosforico (V) vengono mescolati con 5.78 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 $\text{p}K_{A1} = 2.16$, $\text{p}K_{A2} = 7.21$ e $\text{p}K_{A3} = 12.32$.
- (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) Una miscela liquida formata da acido benzoico ed alcol benzilico bolle a 100°C alla pressione di $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$. Calcolare la composizione, espressa come frazione molare, della fase liquida e della fase vapore in equilibrio alla temperatura di ebollizione. La tensione di vapore dei due componenti a 100°C è: acido benzoico, 167 Pa; alcol benzilico $2.04 \times 10^3 \text{ Pa}$

Masse atomiche:

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	Cr	51.9961 g/mol

SCRITTO COMPLESSIVO

Es. 1 HClO_4

Essendo un ossiacido, HClO_4 conterrà un gruppo OH e la geometria delle molecole sarà la stessa dello ione ClO_4^- .

Atomo centrale: Cl $Z=17$

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

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Guscio di valenza: $3s^2 3p^5$

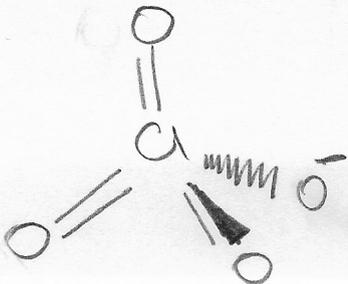
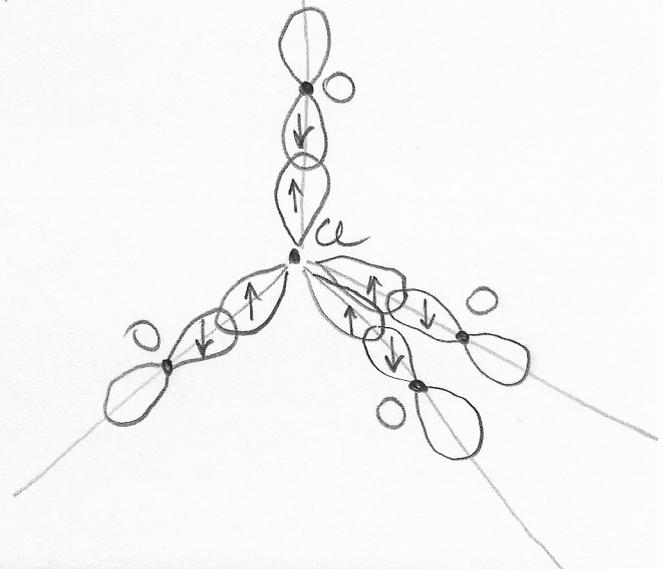
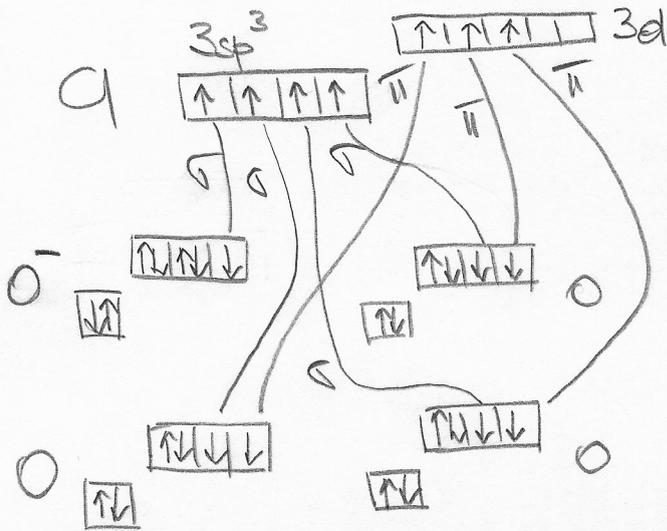
n° elettroni: $7(\text{Cl}) + 4 \cdot 2(\text{O}, r) - 2 \cdot 2(\text{O}, u) + 1(\text{carica}) = 8 \text{ elettroni}$

Geometria Coppie strutturali: 4 AX_4

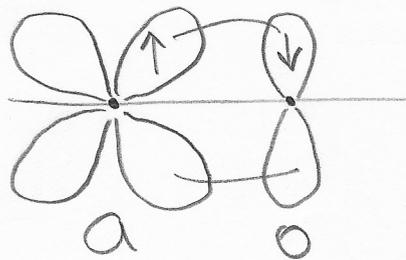
Geometria ione: AX_4 TETRAEDRICA

Ibridizzazione Cl : sp^3

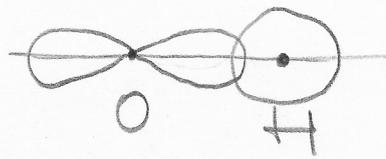
Scheme legami σ



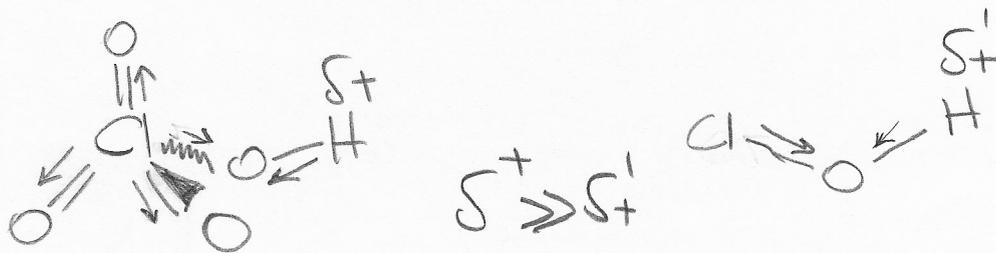
Schema legame π



Schema legame σ -H



HClO_4 sarà un acido molto più forte di HClO in quanto gli atomi O drenano densità elettronica dell'atomo di Cl. A sua volta, Cl non può dare densità di carica a O, che lo attira da H. Quindi la δ^+ presente su H di HClO_4 sarà maggiore di quella in HClO e più disponibile ad allontanarsi come H^+ .

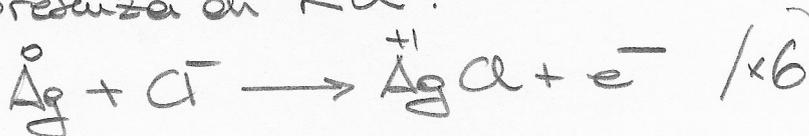


Es. 2

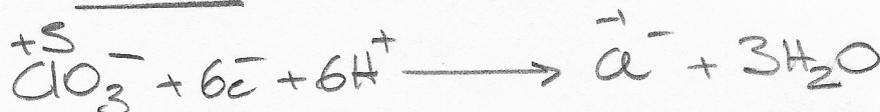
Anodo: ossidazione



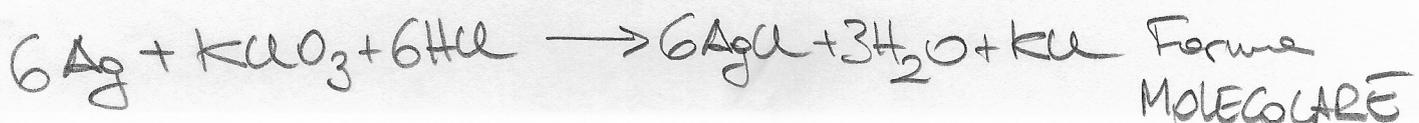
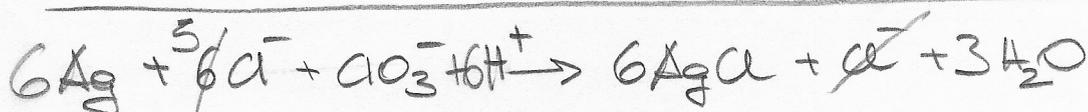
In presenza di KCl :



Catodo: riduzione

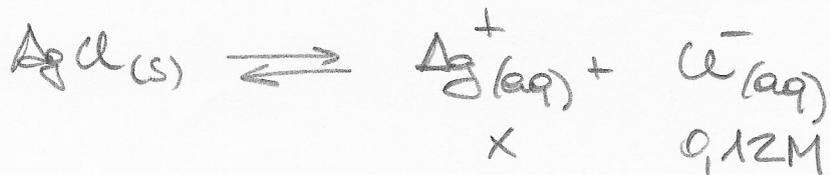


} mcm = 6



Anodo: $E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,0591 \log [Ag^+]$

$[Ag^+]$ dipende dalla solubilità di $AgCl$:



$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = x \cdot 0,12 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,12} = 1,5 \cdot 10^{-9} M$$

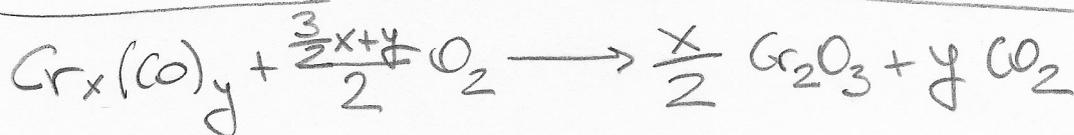
$$E_{Ag^+/Ag} = +0,800 + 0,0591 \cdot \log(1,5 \cdot 10^{-9}) = 0,278 V$$

Catodo: $E_{CrO_3/Cr^{3+}} = E_{CrO_3/Cr^{3+}}^{\circ} + \frac{0,0591}{6} \log \frac{[CrO_3][H^+]^6}{[Cr^{3+}]}$

$$= 1,45 + \frac{0,0591}{6} \log \frac{0,11 \cdot (1,25)^6}{1,25} = 1,445 V$$

$$\Delta E = E_{CrO_3/Cr^{3+}} - E_{Ag^+/Ag} = 1,445 - 0,278 = 1,167 V$$

Es. 3



$$n_{Cr_2O_3} = \frac{G_{Cr_2O_3}}{MM_{Cr_2O_3}} = \frac{0,3453}{151,9904} = 2,272 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = \frac{G_{CO_2}}{MM_{CO_2}} = \frac{1,200}{44,0095} = 2,726 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{x}{2} : y = n_{Cr_2O_3} : n_{CO_2}$$

$$x : 2y = n_{Cr_2O_3} : n_{CO_2} = 2,272 \cdot 10^{-3} : 2,726 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{2y}{x} = \frac{2,726 \cdot 10^{-2}}{2,272 \cdot 10^3} = 12,00 \Rightarrow \frac{y}{x} = 6$$

Formula minima: $\text{Cr}(\text{CO})_6$

$$\text{MM}_{\text{Cr}(\text{CO})_6} = 51,9961 + 6(12,0107 + 15,9994) = 220,0567 \text{ g/mol}$$

$$\% \text{Cr} = \frac{x \cdot \text{MA}_{\text{Cr}}}{\text{MM}_{\text{Cr}(\text{CO})_6}} \cdot 100 = \frac{1 \cdot 51,9961}{220,0567} \cdot 100 = 23,63\%$$

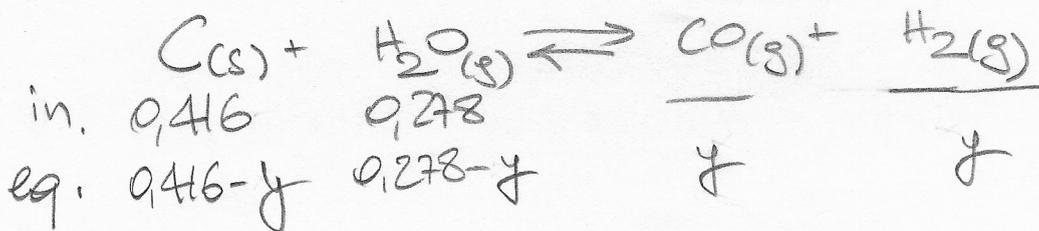
$$\% \text{C} = \frac{y \cdot \text{MA}_{\text{C}}}{\text{MM}_{\text{Cr}(\text{CO})_6}} \cdot 100 = \frac{6 \cdot 12,0107}{220,0567} \cdot 100 = 32,75\%$$

$$\% \text{O} = \frac{y \cdot \text{MA}_{\text{O}}}{\text{MM}_{\text{Cr}(\text{CO})_6}} \cdot 100 = \frac{6 \cdot 15,9994}{220,0567} \cdot 100 = 43,63\%$$

Es. 4

$$n_{\text{C}} = \frac{G_{\text{C}}}{\text{MA}_{\text{C}}} = \frac{500}{12,0107} = 0,416 \text{ mol}$$

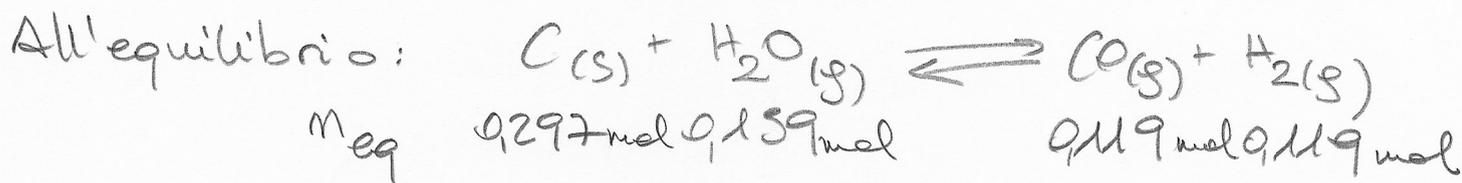
$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{500}{18,0153} = 0,278 \text{ mol}$$



Sapendo che per una miscela gassosa ideale, la percentuale in volume corrisponde alla percentuale in moli o frazione molare:

$$x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO,eq}}}{n_{\text{CO,eq}} + n_{\text{H}_2,\text{eq}} + n_{\text{H}_2\text{O,eq}}} = \frac{y}{0,278 - y + y + y} = \frac{y}{0,278 + y} = 0,300$$

$$y = \frac{0,300 \cdot 0,278}{1 - 0,300} = 0,119 \text{ mol}$$



$$K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]} = \frac{\frac{n_{CO}}{V} \cdot \frac{n_{H_2}}{V}}{\frac{n_{H_2O}}{V}} = \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}}{n_{H_2O}} \cdot \frac{1}{V} = \frac{(0,119)^2}{0,159} \cdot \frac{1}{2,00} = 4,45 \cdot 10^{-2}$$

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{n_{CO} \cdot \frac{RT}{V} \cdot n_{H_2} \cdot \frac{RT}{V}}{n_{H_2O} \cdot \frac{RT}{V}} = \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}}{n_{H_2O}} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{(0,119)^2}{0,159} \cdot \frac{0,0821 \cdot 1173}{2,00} = 4,29$$

Oppure:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \text{ con } \Delta n = 1$$

Es. 5

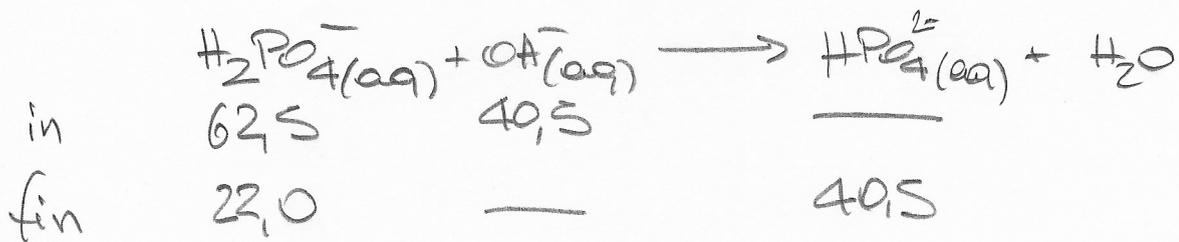
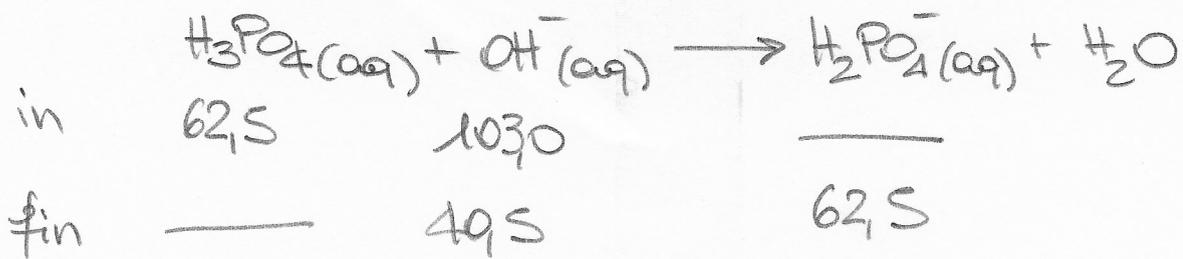
Acido tetra ossofosforico (v) $\equiv H_3PO_4$

$$m_{H_3PO_4} = V_{H_3PO_4} \cdot M_{H_3PO_4} = 250 \cdot 0,25 = 62,5 \text{ mmol}$$

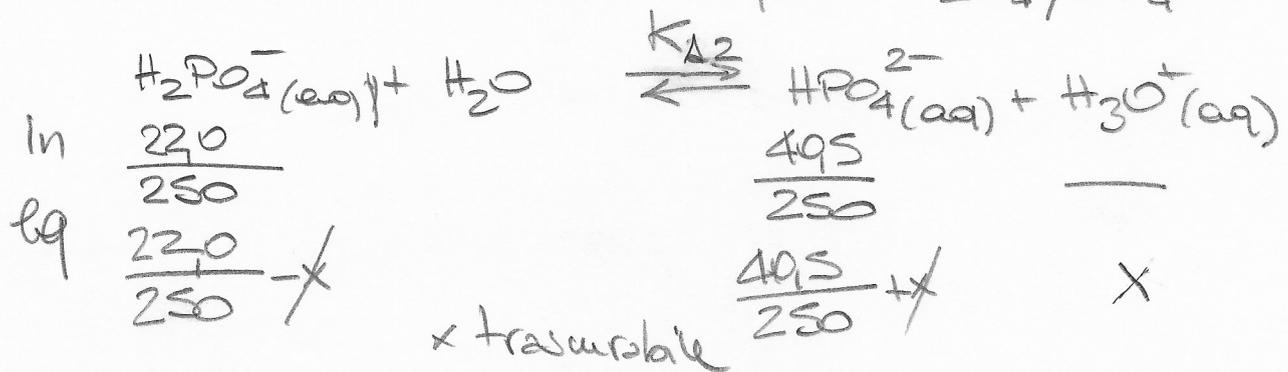
$$m_{KOH} = \frac{g_{KOH}}{MM_{KOH}} = \frac{5,78}{56,1003} = 0,1030 \text{ mol} \equiv 103,0 \text{ mmol}$$

In soluzione acquosa, KOH si dissocia completamente:





Si forma una soluzione tampone $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$:



$$K_{A2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{\frac{49,5}{250} \cdot x}{\frac{220}{250}} = 10^{-7,21}$$

oppure:

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,21 + \log \frac{40,5/250}{220/250} = 7,48$$

Es. 6

n	l	m _l	m _s	
4	2	2	1/2	Orbitale 4d
3	1	2	-1/2	NON AMMESSIBILE l ≤ m _l ≤ -l
3	2	1	0	NON AMMESSIBILE m _s = ± 1/2
3	1	0	1/2	Orbitale 3p

Es. 7

Acido benzoico = 1
 Alcol benzoico = 2

Siccome la soluzione a 20°C bolle a 1,33 · 10³ Pa, quella sarà la pressione di vapore della miscela:

$$P_T = P_1^0 \cdot x_{1,L} + P_2^0 \cdot x_{2,L} = P_1^0 \cdot x_{1,L} + P_2^0 (1 - x_{1,L}) =$$

$$= 167 \cdot x_{1,L} + 2,04 \cdot 10^3 (1 - x_{1,L}) = 1,33 \cdot 10^3$$

$$x_{1,L} = \frac{2,04 \cdot 10^3 - 1,33 \cdot 10^3}{2,04 \cdot 10^3 - 167} = \frac{0,71 \cdot 10^3}{1,873 \cdot 10^3} = 0,379$$

$$x_{2,L} = 1 - x_{1,L} = 1 - 0,379 = 0,621$$

$$P_T = P_1 + P_2$$

$$P_1 = P_1^0 \cdot x_{1,L} = P_T \cdot x_{1,V}$$

$$P_2 = P_2^0 \cdot x_{2,L} = P_T \cdot x_{2,V}$$

$$x_{1,V} = \frac{P_1^0 \cdot x_{1,L}}{P_T} =$$

$$= \frac{167 \cdot 0,379}{1,33 \cdot 10^3} = 0,0476$$

$$x_{2,V} = \frac{P_2^0 \cdot x_{2,L}}{P_T} =$$

$$= \frac{2,04 \cdot 10^3 \cdot 0,621}{1,33 \cdot 10^3} = 0,953$$