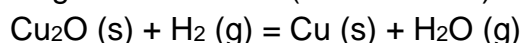


Compito 18.02.2021

- (6p) Rappresentare la geometria della molecola di SOF_2Cl_2 e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (S, Z = 16). Sulla base della geometria, giustificare la polarità della molecola.
- (4p) Definire il criterio di spontaneità di una reazione chimica e calcolare in quale intervallo di temperature la seguente reazione (da bilanciare) è spontanea:



Composto	$\text{Cu}_2\text{O (s)}$	H_2	Cu	H_2O
ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	-168.6			-241.82
S_f° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	93.14	130.684	33.150	188.83

- (4p) Una soluzione è satura contemporaneamente di Ca(OH)_2 e Pb(OH)_2 . Sapendo che i Kps dei composti valgono rispettivamente, 4.7×10^{-6} e 1.4×10^{-20} , calcolare la concentrazione di tutte le specie chimiche presenti in soluzione
- (4p) 4.50 g di Cu metallico vengono mescolati con 25.00 mL di HNO_3 65% p/p (d = 1.51 g/mL) e 50.00 mL di H_2SO_4 60% p/p (d = 1.65 g/mL). Il metallo viene disciolto producendo CuSO_4 ed NO gassoso. Determinare:
 - La reazione chimica che avviene
 - La massa di CuSO_4 ottenuta
 - Il volume occupato dal gas prodotto, a 25°C ed 1 atm.
- (4p) 250 mL di una soluzione 0.35 M di acido diossonitrico (III), avente $\text{pK}_A = 3.15$, vengono mescolati con 2.22 g di idrossido di potassio e viene successivamente aggiunta acqua fino al volume finale di 750 mL. Calcolare il pH finale della soluzione finale.
- (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:

$n = 2; l = 0; m_l = 0; m_s = 1/2$	$n = 3; l = 2; m_l = 1; m_s = 0$
$n = 3; l = 4; m_l = 1; m_s = -1/2$	$n = 3; l = 2; m_l = 0; m_s = 1/2$
- (4p) Una pila a concentrazione è formata da due semicelle, costituite ognuna da un filo di Pt su cui scorre H_2 puro alla pressione di 1 bar. Le soluzioni elettrode delle due semicelle sono costituite rispettivamente da HCl 0.100 e da CH_3COOH 0.100 M. Calcolare il potenziale della cella e rappresentarla con la notazione tradizionale.

Masse atomiche:

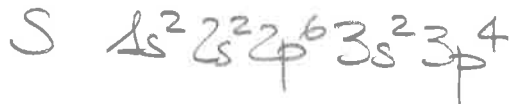
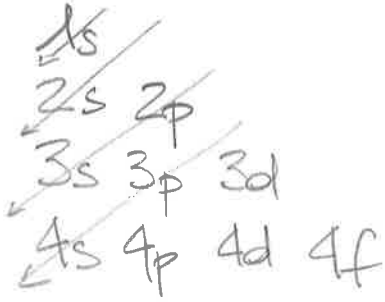
H	1.00794 g/mol
N	14.0067 g/mol
O	15.9994 g/mol

S	32.065 g/mol
Cu	63.546 g/mol

ESAME SCRITTO 18.02.2021

A.A. 2020/2021

Es. 1 SOF_2Cl_2 S $Z=16$



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

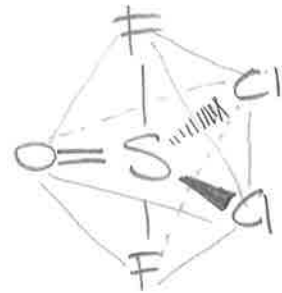
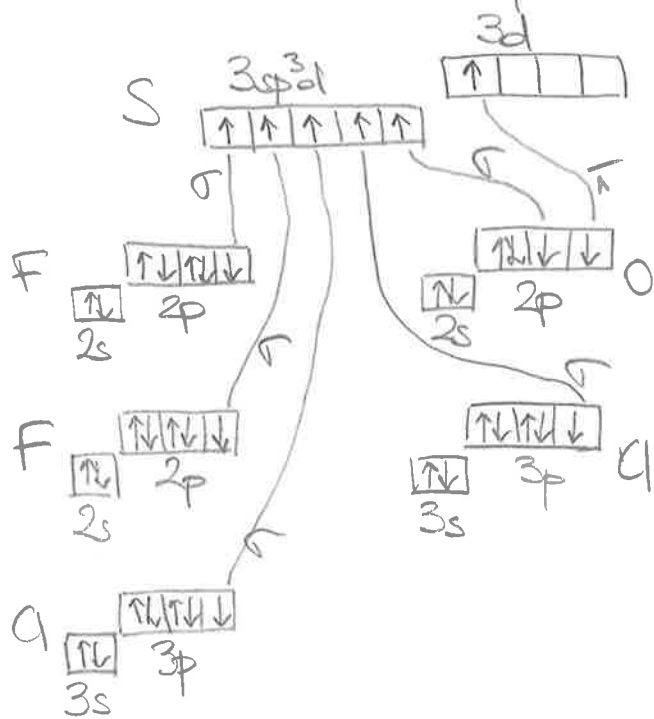
$$n^{\circ} \text{elettroni} = 6(\text{S}) + 2(0, \text{F}) - 2(\text{Cl}) + 2 \cdot 4(\text{F}) + 2 \cdot 1(\text{Cl}) = 10 \text{ elettroni}$$

5 coppie strutturali

Geometria coppie strutturali: AX_5

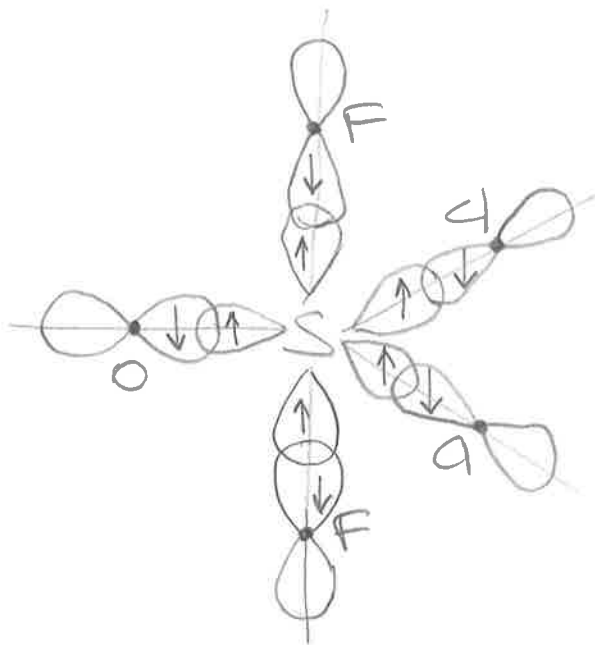
Geometria molecolare: AX_5 Bipiramide a base triangolare

Ibridizzato sp^3d

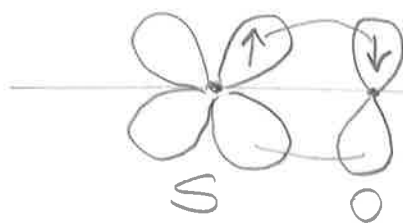


O va in posizione equatoriale perché il doppio legame è più ingombrante dei legami singoli.
 Tra i legami singoli, S-Cl è più ingombrante di S-F perché Cl è meno elettronegativo di F quindi la coppia di legame S-Cl è meno polarizzata verso l'atomo terminale rispetto alla coppia S-F. Di conseguenza, gli atomi di Cl staranno in posizione equatoriale mentre gli atomi di F staranno in posizione assiale.

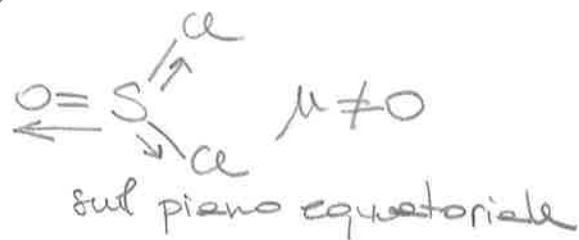
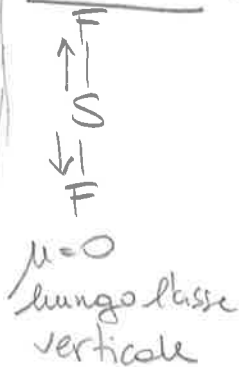
Schema legame σ



Schema legame π



Polarità, $\mu \neq 0$



Es. 2



Criterio di spontaneit  di un processo: $\Delta G^\circ < 0$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{reaz}} &= (2\Delta H^\circ_{f,\text{Cu}} + \Delta H^\circ_{f,\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H^\circ_{f,\text{Cu}_2\text{O}} + \Delta H^\circ_{f,\text{H}_2}) = \\ &= (2 \cdot 0 - 241,82) - (-168,6 + 0) = -73,2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reaz}} &= (2 \cdot S^\circ_{f,\text{Cu}} + S^\circ_{f,\text{H}_2\text{O}}) - (S^\circ_{f,\text{Cu}_2\text{O}} + S^\circ_{f,\text{H}_2}) = \\ &= (2 \cdot 33,150 + 188,83) - (93,14 + 130,684) = 31,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = \Delta H^\circ_{\text{reaz}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{reaz}} < 0$$

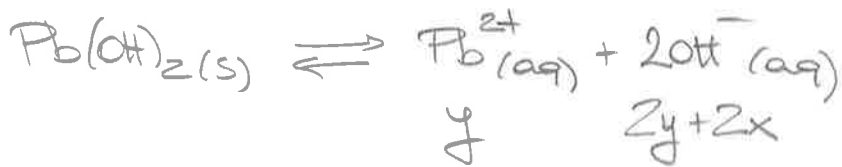
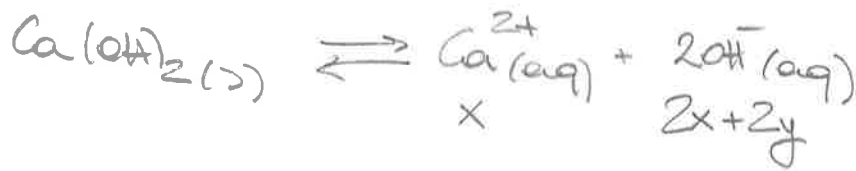
Nell'approssimazione che $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$ e $\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$ siano costanti con la temperatura:

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} < T \cdot \Delta S^\circ_{\text{reaz}}$$

$$T > \frac{\Delta H^\circ_{\text{reaz}}}{\Delta S^\circ_{\text{reaz}}} = \frac{-732 \cdot 10^3}{31,31} = -2338 \text{ K}$$

Sempre spontanea

Es. 3



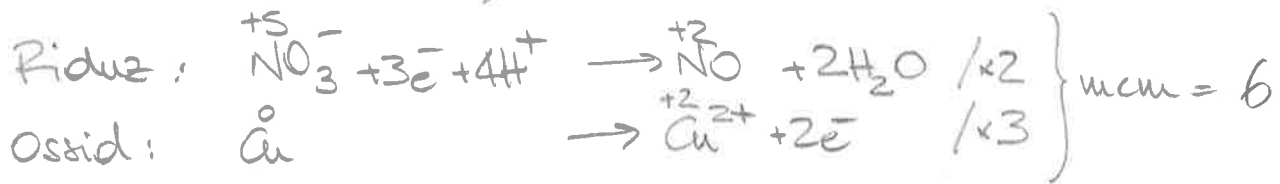
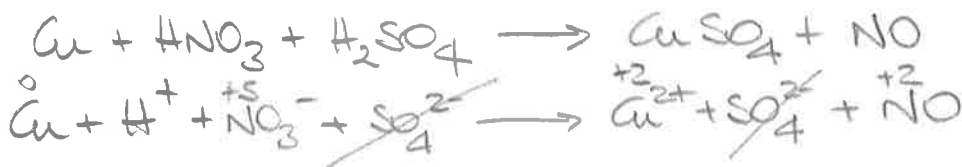
$$\begin{cases} K_{ps} \text{Ca}(\text{OH})_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = x(2x+2y)^2 = 4,7 \cdot 10^{-6} \\ K_{ps} \text{Pb}(\text{OH})_2 = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = y(2x+2y)^2 = 1,4 \cdot 10^{-20} \end{cases}$$

Siccome la stechiometria dei 2 idrossidi poco solubili è la stessa, i valori di K_{ps} indicano che $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è molto più solubile di $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Ai fini del calcolo, $2y$ sarà quindi trascurabile rispetto a $2x$

$$\begin{cases} 4x^3 = 4,7 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = \sqrt[3]{\frac{4,7 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ y \cdot 4x^2 = 1,4 \cdot 10^{-20} \end{cases}$$

$$y = \frac{1,4 \cdot 10^{-20}}{4 \cdot (1,06 \cdot 10^{-2})^2} = 3,11 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

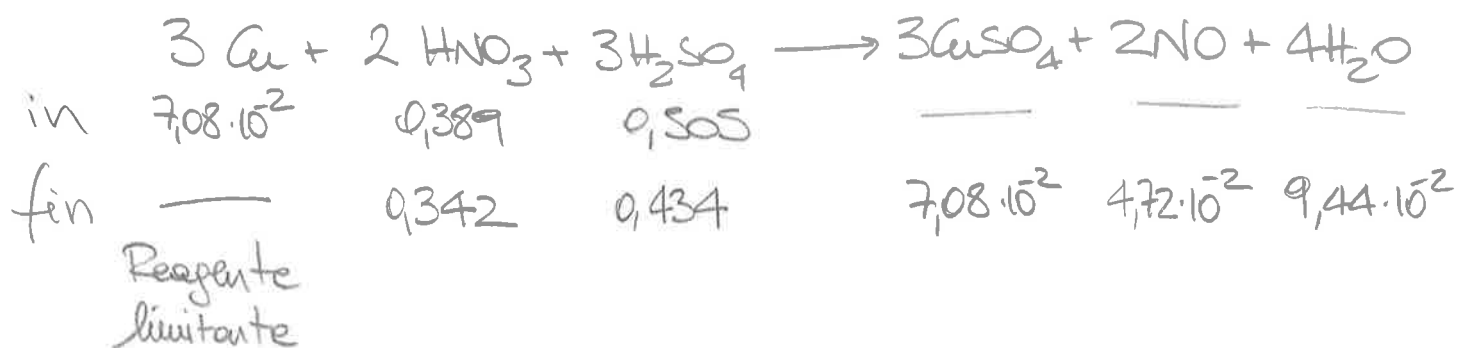
Es. 4



$$m_{\text{Cu}} = \frac{G_{\text{Cu}}}{MM_{\text{Cu}}} = \frac{4,50}{63,546} = 7,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{V_{\text{HNO}_3 65\%} \cdot d_{\text{HNO}_3 65\%} \cdot \% \text{HNO}_3}{MM_{\text{HNO}_3}} = \frac{2500 \cdot 1,51 \cdot 0,65}{63,0128} = 0,389 \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4 46\%} \cdot d_{\text{H}_2\text{SO}_4 46\%} \cdot \% \text{H}_2\text{SO}_4}{MM_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{5000 \cdot 1,65 \cdot 0,60}{98,078} = 0,505 \text{ mol}$$



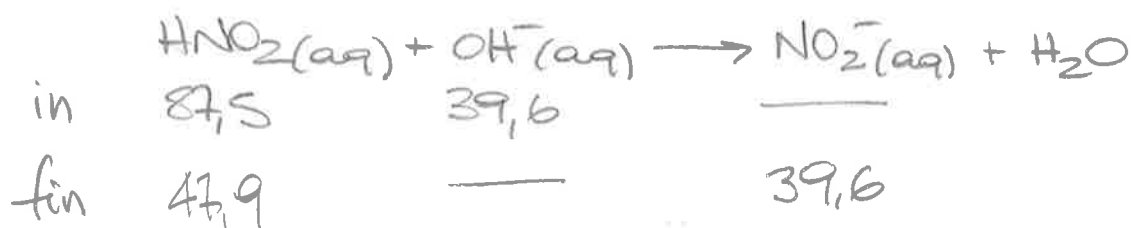
$$G_{\text{CuSO}_4} = m_{\text{CuSO}_4} \cdot MM_{\text{CuSO}_4} = 7,08 \cdot 10^{-2} \cdot 159,609 = 11,3 \text{ g}$$

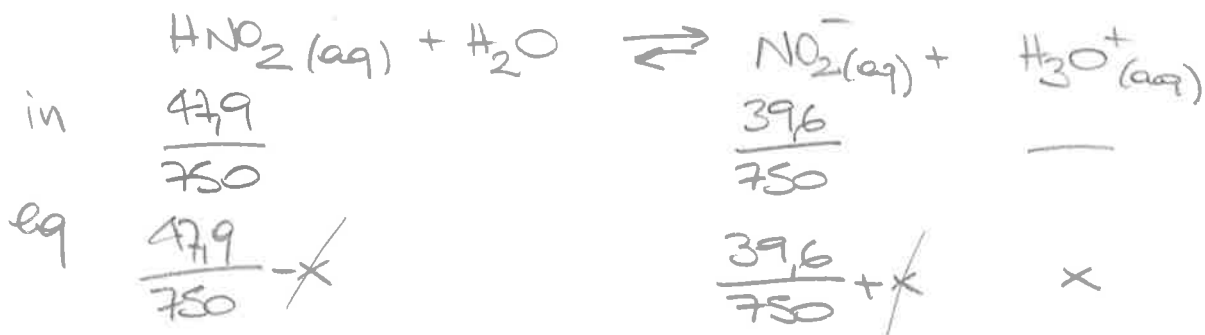
$$V_{\text{NO}} = \frac{m_{\text{NO}} \cdot RT}{P} = \frac{4,72 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0821 \cdot 298,15}{1} = 1,16 \text{ L}$$

Es. 5 Acido diossido nitrico (III) $\equiv \text{HNO}_2$

$$m_{\text{HNO}_2} = V_{\text{HNO}_2} \cdot M_{\text{HNO}_2} = 250 \cdot 0,35 = 87,5 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{KOH}} = \frac{G_{\text{KOH}}}{MM_{\text{KOH}}} = \frac{2,22}{56,1056} = 0,0396 \text{ mol} \equiv 39,6 \text{ mmol}$$





$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad \text{oppure:} \quad \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$\text{pH} = 3,15 + \log \frac{39,6/750}{479/750} = 3,07$$

Es. 6

n	l	m_l	m_s	
2	0	0	1/2	Orbitale 2s
3	4	1	-1/2	NON AMMISSIBILE perché $l=0, \dots, n-1$
3	2	1	0	NON AMMISSIBILE perché $m_s = \pm 1/2$
3	2	0	1/2	Orbitale 3d

Es. 7

Per entrambi gli elettrodi:



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

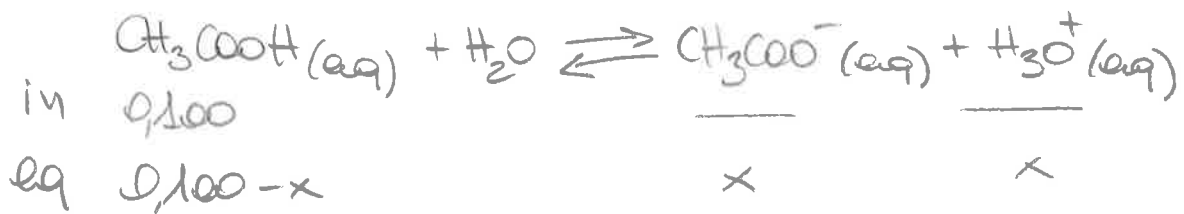
Elettrodo ①: HCl 0,100 M



$$E_1 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(0,100)^2}{1} = -0,0591 \text{ V}$$

$$= 0$$

Elettrodo (2): CH_3COOH 0,100 M



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,100 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

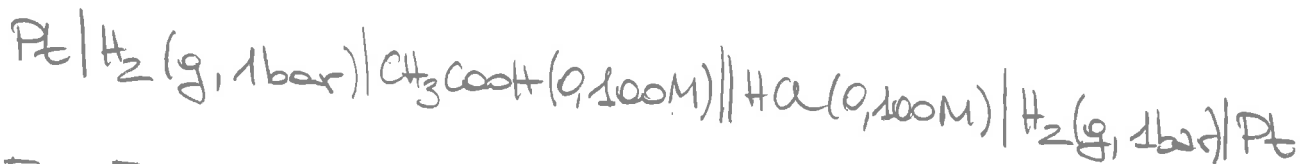
trascurabile

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,100} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$E_2 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(1,34 \cdot 10^{-3})^2}{1} = -0,170 \text{ V}$$

$= 0$

Si come $E_2 < E_1$, l'elettrodo 2 funziona da anodo mentre l'elettrodo 1 funziona da catodo, la cella si rappresenta come:



$$\Delta E = E_1 - E_2 = -0,0591 - (-0,170) = 0,111 \text{ V}$$