

**Compito 15.02.2023**

1. (6p) Rappresentare la geometria dello ione  $\text{IOCl}_2^-$  e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito ( $I, Z = 53$ ).
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:

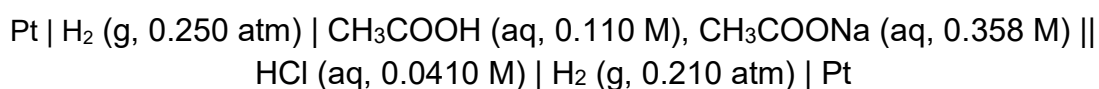
$$n = 3; l = 3; m_l = 2; m_s = 1/2$$

$$n = 3; l = 2; m_l = -1; m_s = 1/2$$

$$n = 2; l = 1; m_l = 0; m_s = -1/2$$

$$n = 1; l = 0; m_l = 0; m_s = 1$$

3. (4p) Calcolare la forza elettromotrice della seguente pila a concentrazione:



4. (4p) Una soluzione acquosa contiene gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  0.0250 M e  $\text{Fe}^{3+}$  0.0185 M. Calcolare a quali valori di pH iniziano a precipitare questi ioni sotto forma di idrossido, sapendo che  $K_{ps} \text{Cu}(\text{OH})_2 = 1.58 \times 10^{-19}$  e  $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 7.94 \times 10^{-35}$ . Verificare se è possibile precipitare selettivamente uno dei due ioni come idrossido, ottenendo la separazione degli ioni dalla miscela iniziale.
5. (4p) In un reattore indeformabile del volume di 15.00 L vengono introdotti 66.007 g di  $\text{COF}_2$ , 44.009 g di  $\text{CO}_2$  e 88.004 g di  $\text{CF}_4$ . A  $500^\circ\text{C}$  si instaura l'equilibrio (da bilanciare):



Sapendo che  $K_c = 4.00$ , calcolare:

- La massa di tutte le specie chimiche presenti all'equilibrio;
  - Le pressioni parziali dei singoli composti;
  - La pressione totale nel recipiente;
  - La composizione della miscela gassosa dopo che l'equilibrio viene perturbato raddoppiando il volume del contenitore alla stessa temperatura e la pressione totale nelle nuove condizioni di equilibrio.
6. (4p) Calcolare il volume di una soluzione di acido nitrico 0.3506 M che bisogna aggiungere a 65.00 mL di una soluzione acquosa di metilammina  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  1.508 M per preparare 500 mL di soluzione tampone a  $\text{pH} = 10.72$ . Per  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $K_B = 3.70 \times 10^{-4}$ .
  7. (4p) Calcolare la percentuale in **moli** di una miscela acqua/acetone (considerata soluzione ideale) sapendo che la pressione di vapore è 109.0 mmHg a  $20^\circ\text{C}$ . Calcolare inoltre la composizione della fase vapore in equilibrio con la soluzione. Alla stessa temperatura, per  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $P^0 = 17.5 \text{ mmHg}$ , per acetone,  $P^0 = 175.0 \text{ mmHg}$ .

C 12.0106 g/mol

O 15.9994 g/mol

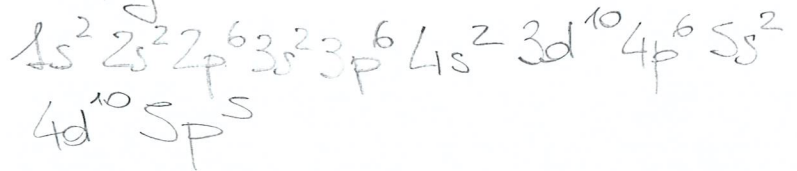
F 18.9984032 g/mol

COMPITO SCRITTO 15.02.2023

Es. 1  $\text{IO}_2^-$

$I Z = 53$

Configurazione elettronica



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

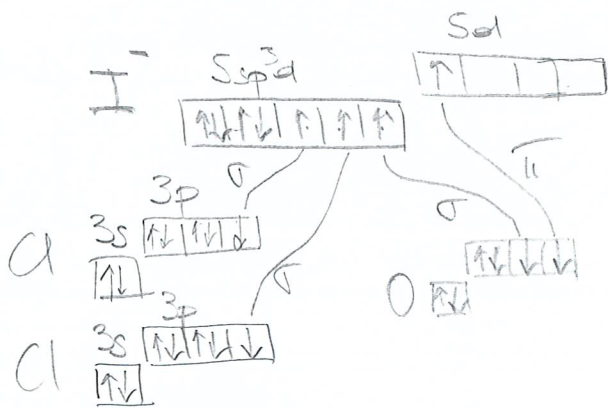
$n^{\circ}e^-: 7(I) + 2(O, O) - 2(O, O) + 2 \cdot 1(O) + 1(\text{carica}) = 10 \text{ elettroni}$

Geometria coppie strutturali:  $\text{AX}_3\text{E}_2$

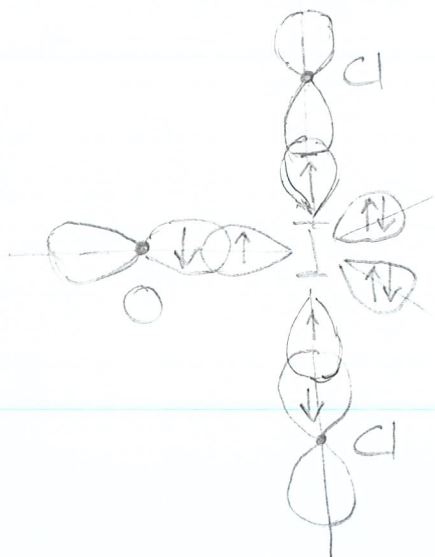
Geometria ionica:  $\text{AX}_3\text{E}_2$

Geometria a T

I  $\text{orb}$  ibridizzato  $sp^3d$ :

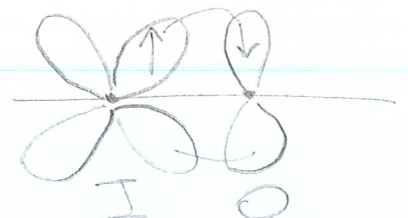


Schema legame  $\sigma$



Le coppie di non legame occupano più spazio di quelle di legame e quindi si dispongono in equatoriale. Il doppio legame  $\text{I}=\text{O}$  sarà più ingombrante del legame singolo  $\text{I}-\text{Cl}$ . Quindi O sarà equatoriale mentre i 2 Cl vanno in assiale.

Schema legame  $\pi$



Es. 2

$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	
3	3	2	$\frac{1}{2}$	NON AMMISSIBILE $0 \leq l \leq n-1$
2	1	0	$-\frac{1}{2}$	CORRETTA: orbitale 2p
3	2	-1	$\frac{1}{2}$	CORRETTA: orbitale 3d
1	0	0	1	NON AMMISSIBILE $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Es. 3

La pila a concentrazione è costituita da 2 elettrodi a idrogeno. Le semireazioni che avviene in entrambi è:



Il potenziale elettrodico si calcola con:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

È quindi necessario calcolare  $[H^+]$  in ognuno degli elettrodi:

Anodo: l'elettrolita è una soluzione tampone:



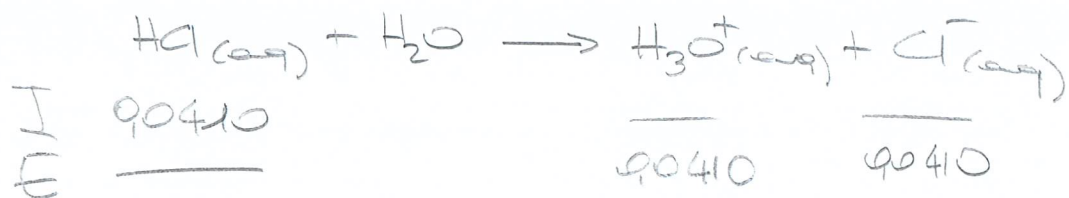
$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0,358 + x) \cdot x}{0,110 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

trascurabile

$$x = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,110}{0,358} = 5,53 \cdot 10^{-6} M$$

$$E_{anodo} = 0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(5,53 \cdot 10^{-6})^2}{0,250} = -0,293 V$$

Catodo: l'elettrolita è una soluzione di acido forte:



$$E_{\text{CATODO}} = 0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(0,0410)^2}{0,210} = -0,062 \text{ V}$$

$$E_{\text{EM}} = \Delta E = E_{\text{CATODO}} - E_{\text{ANODO}} = -0,062 - (-0,293) = 0,231 \text{ V}$$

**Es. 4** Il pH di inizio precipitazione si calcola dagli equilibri di solubilità:

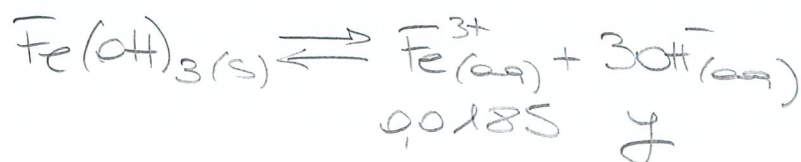


$$K_{\text{PS Cu(OH)}_2} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,0250 \cdot x^2 = 1,58 \cdot 10^{-19}$$

$$x = \sqrt{\frac{1,58 \cdot 10^{-19}}{0,0250}} = 2,51 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,51 \cdot 10^{-9}} = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3,98 \cdot 10^{-6}) = 5,40$$



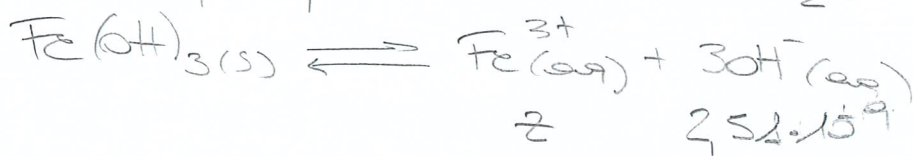
$$K_{\text{PS Fe(OH)}_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 0,0185 y^3 = 7,94 \cdot 10^{-35}$$

$$y = \sqrt[3]{\frac{7,94 \cdot 10^{-35}}{0,0185}} = 1,62 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1,62 \cdot 10^{-11}) = 10,79$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 10,79 = 3,21$$

Il primo catione a precipitare è  $\text{Fe}^{3+}$ . Affinché sia possibile la separazione, è necessario che la  $[\text{Fe}^{3+}]$  residua quando inizia la precipitazione di  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sia praticamente non rilevabile (per convenzione, inferiore a  $10^{-6} \text{ M}$ ). Quindi, all'inizio della precipitazione di  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :



$$K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3 = 2 \cdot (2,51 \cdot 10^{-9})^3 = 7,94 \cdot 10^{-35}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{residua}} = 2 = \frac{7,94 \cdot 10^{-35}}{(2,51 \cdot 10^{-9})^3} = 5,02 \cdot 10^{-9} \text{ M} \ll 10^{-6} \text{ M}$$

In conclusione, la separazione dei 2 ioni È POSSIBILE.

**Es. 5**

$$n_{\text{COF}_2} = \frac{G_{\text{COF}_2}}{\text{MM}_{\text{COF}_2}} = \frac{66,007}{66,007} = 1,000 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CF}_4} = \frac{G_{\text{CF}_4}}{\text{MM}_{\text{CF}_4}} = \frac{28,004}{28,004} = 1,000 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{G_{\text{CO}_2}}{\text{MM}_{\text{CO}_2}} = \frac{44,009}{44,009} = 1,000 \text{ mol}$$

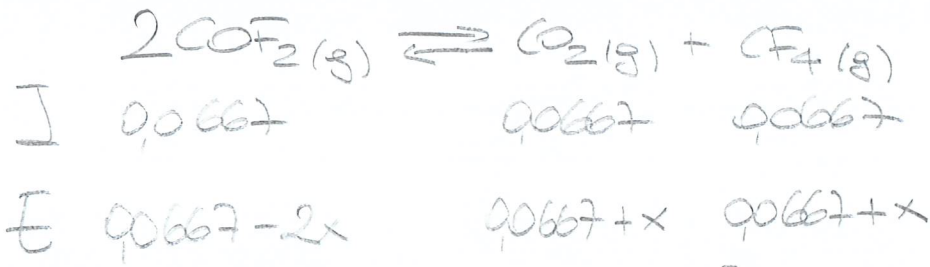
$$[\text{COF}_2]_{\text{in}} = [\text{CF}_4]_{\text{in}} = [\text{CO}_2]_{\text{in}} = \frac{1,000}{15,00} = 0,0667 \text{ M}$$

Per l'equilibrio:



$$Q = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{in}} [\text{CF}_4]_{\text{in}}}{[\text{COF}_2]_{\text{in}}^2} = \frac{0,0667 \cdot 0,0667}{0,0667^2} = 1 < 4,00$$

L'equilibrio evolve spostandosi verso i prodotti



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{CF}_4]}{[\text{COF}_2]^2} = \frac{(0,0667 + x)^2}{(0,0667 - 2x)^2} = 4,00$$

Risolvendo:  $x_1 = 0,01334 \text{ M}$

~~$x_2 = 0,0667 \text{ M}$~~  Non ha senso perché  $[\text{COF}_2]_{\text{eq}} < 0$

All'equilibrio:  $[\text{COF}_2]_{\text{eq}} = 0,0667 - 2 \cdot 0,01334 = 0,04002 \text{ M}$

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = 0,0667 + 0,01334 = 0,08004 \text{ M}$$

$$[\text{CF}_4]_{\text{eq}} = 0,0667 + 0,01334 = 0,08004 \text{ M}$$

$$G_{\text{COF}_2} = [\text{COF}_2]_{\text{eq}} \cdot V \cdot \text{MM}_{\text{COF}_2} = 0,04002 \cdot 15,00 \cdot 66,007 = 39,62 \text{ g}$$

$$G_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \cdot V \cdot \text{MM}_{\text{CO}_2} = 0,08004 \cdot 15,00 \cdot 44,009 = 52,84 \text{ g}$$

$$G_{\text{CF}_4} = [\text{CF}_4]_{\text{eq}} \cdot V \cdot \text{MM}_{\text{CF}_4} = 0,08004 \cdot 15,00 \cdot 88,004 = 105,66 \text{ g}$$

$$P_{\text{COF}_2} = [\text{COF}_2]_{\text{eq}} \cdot RT = 0,04002 \cdot 0,0821 \cdot (273,15 + 500) = 2,54 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \cdot RT = 0,08004 \cdot 0,0821 \cdot (273,15 + 500) = 5,08 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CF}_4} = [\text{CF}_4]_{\text{eq}} \cdot RT = 0,08004 \cdot 0,0821 \cdot (273,15 + 500) = 5,08 \text{ atm}$$

$$P_{\text{TOT}} = P_{\text{COF}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CF}_4} = 2,54 + 5,08 + 5,08 = 12,70 \text{ atm}$$

Considerando che per l'equilibrio  $\Delta n = 0$ , la composizione dell'equilibrio non sarà influenzata dalla pressione totale del sistema. Pertanto, raddoppiando il volume, cambieranno le concentrazioni ma non verrà modificata la composizione della miscela gassosa.

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{TOT}}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{TOT}}} = \frac{2,54}{12,70} = 0,200$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{TOT}}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{TOT}}} = \frac{5,08}{12,70} = 0,400$$

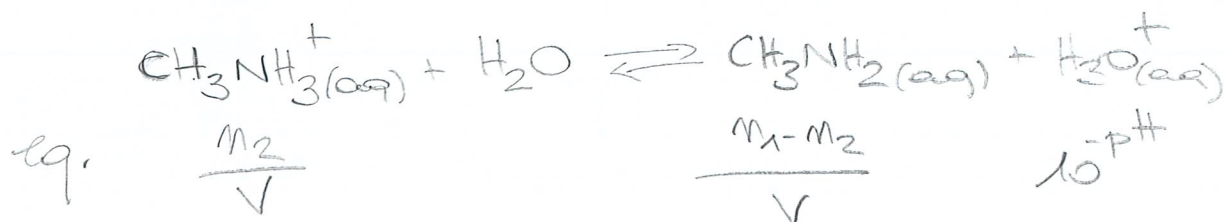
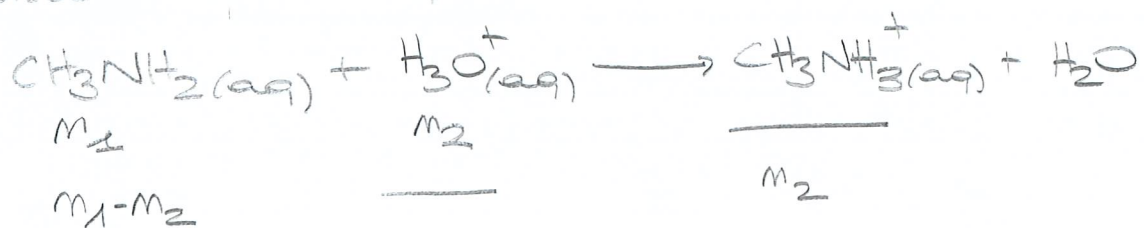
$$x_{\text{CF}_4} = \frac{n_{\text{CF}_4}}{n_{\text{TOT}}} = \frac{P_{\text{CF}_4}}{P_{\text{TOT}}} = \frac{5,08}{12,70} = 0,400$$

La pressione finale nel contenitore, non cambiandosi il numero di moli totali, sarà la metà di quella iniziale cioè  $6,35 \text{ atm}$

**Es. 6** Ac. nitrico  $\text{HNO}_3$  è un acido forte



Per realizzare un tampone:



$$m_1 = V_{\text{CH}_3\text{NH}_2} \cdot M_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 65,00 \cdot 1,508 = 98,02 \text{ mmol}$$

$$K_A = \frac{K_W}{K_B} = \frac{10^{-14}}{370 \cdot 10^4} = 2,70 \cdot 10^{-11}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]} = -\log(2,70 \cdot 10^{-11}) + \log \frac{\frac{98,02 - m_2}{500}}{\frac{m_2}{500}} = 10,72$$

$$\log \frac{98,02 - m_2}{m_2} = 10,72 + \log(2,70 \cdot 10^{-11}) = 0,15$$

$$\frac{98,02 - m_2}{m_2} = 10^{0,15} = 1,41$$

Risolvendo:  $m_2 = 40,67 \text{ mmol}$

$$V_{HNO_3} = \frac{m_2}{M_{HNO_3}} = \frac{40,67}{0,3506} = 116 \text{ mL}$$

Es 7

$$P_{\text{soluzione}} = P_{H_2O}^{\circ} \cdot x_{H_2O} + P_{\text{Aetone}}^{\circ} \cdot x_{\text{Aetone}}$$

$$= P_{H_2O}^{\circ} \cdot x_{H_2O} + P_{\text{Aetone}}^{\circ} (1 - x_{H_2O}) = P_{\text{Aetone}}^{\circ} + (P_{H_2O}^{\circ} - P_{\text{Aetone}}^{\circ}) x_{H_2O}$$

$$x_{H_2O} = \frac{P_{\text{Aetone}}^{\circ} - P_{\text{soluzione}}}{P_{\text{Aetone}}^{\circ} - P_{H_2O}^{\circ}} = \frac{175,0 - 109,0}{175,0 - 17,5} = 0,419$$

$$x_{\text{Aetone}} = 1 - x_{H_2O} = 1 - 0,419 = 0,581$$

$$P_{H_2O}^{\circ} \cdot x_{H_2O} = P_{H_2O} = P_{\text{soluzione}} \cdot y_{H_2O}$$

$$17,5 \cdot 0,419 = 109,0 \cdot y_{H_2O}$$

$$y_{H_2O} = \frac{17,5 \cdot 0,419}{109,0} = 0,067$$

$$P_{\text{Aetone}}^{\circ} \cdot x_{\text{Aetone}} = P_{\text{Aetone}} = P_{\text{soluzione}} \cdot y_{\text{Aetone}}$$

$$175,0 \cdot 0,581 = 109,0 \cdot y_{\text{Aetone}}$$

$$y_{\text{Aetone}} = \frac{175,0 \cdot 0,581}{109,0} = 0,933$$

$x$  = frazione molare  
nel liquido

$y$  = frazione molare  
nel vapore