

Compito 16.06.2023

1. (6p) Rappresentare la geometria dello ione SeOCl_4^{2-} e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (Se, $Z = 34$).
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:

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

$$n = 4; l = 3; m_l = -1; m_s = 1/2$$

$$n = 3; l = 2; m_l = 0; m_s = -1/2$$

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

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



4. (4p) Vengono fatti reagire 11.45 g di CrF_3 con 34.68 g di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in presenza di un eccesso O_2 atmosferico per ottenere BaCrO_4 ed BaF_2 . Bilanciare la reazione chimica e determinare la massima quantità dei prodotti ottenibili.
5. (4p) In un reattore indeformabile del volume di 15.00 L, vengono introdotti 10 g di ditriossocarbonato (IV) di calcio e viene fatto il vuoto nel recipiente. Dopo riscaldamento a 500°C si instaura un equilibrio con formazione di ossido di calcio, diossido di carbonio ed acqua. La pressione risultante nel contenitore è di 81 torr.

Determinare:

- La reazione chimica bilanciata per l'equilibrio che si instaura;
- Le pressioni parziali dei singoli composti e la pressione totale nel recipiente;
- K_c e K_p della reazione;
- La pressione totale nel contenitore quando l'esperimento viene ripetuto utilizzando 250 mg del composto iniziale.

6. (4p) Una soluzione satura di idrossido di magnesio ha un pH pari a 10.35. Calcolare il prodotto di solubilità K_{ps} dell'idrossido di magnesio e la concentrazione di ioni magnesio nella soluzione satura. 50.00 mL della soluzione satura vengono mescolati con un uguale volume di acido acetico $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$: calcolare il pH della soluzione finale.
7. (4p) La nicotinamide, una vitamina solubile in acqua e importante per il metabolismo, è composta per il 59.0% da C, per il 22.9% da N, per il 5.0% da H e per la restante parte da O. 3.88 g di nicotinamide sono stati aggiunti a 30.0 mL del solvente nitrobenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, la cui densità è pari a 1.204 g mL^{-1} . La soluzione così ottenuta presenta un abbassamento crioscopico di 7.10°C . Il nitrobenzene ha una costante crioscopica di $8.1^\circ\text{C kg mol}^{-1}$. Determinare la formula molecolare della nicotinamide.

H 1.00794 g/mol

F 18.9984032 g/mol

C 12.0107 g/mol

Ca 40.074 g/mol

N 14.0067 g/mol

Cr 51.9961 g/mol

O 15.9994 g/mol

Ba 137.327 g/mol

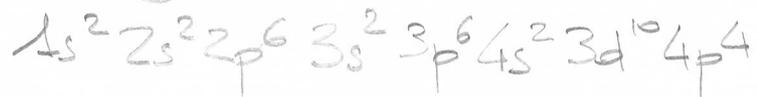
COMPITO SCRITTO 16.06.2023

Es. 1



Se $Z=34$

Configurazione elettronica



Guscio di valenze: $4s^2 4p^4$

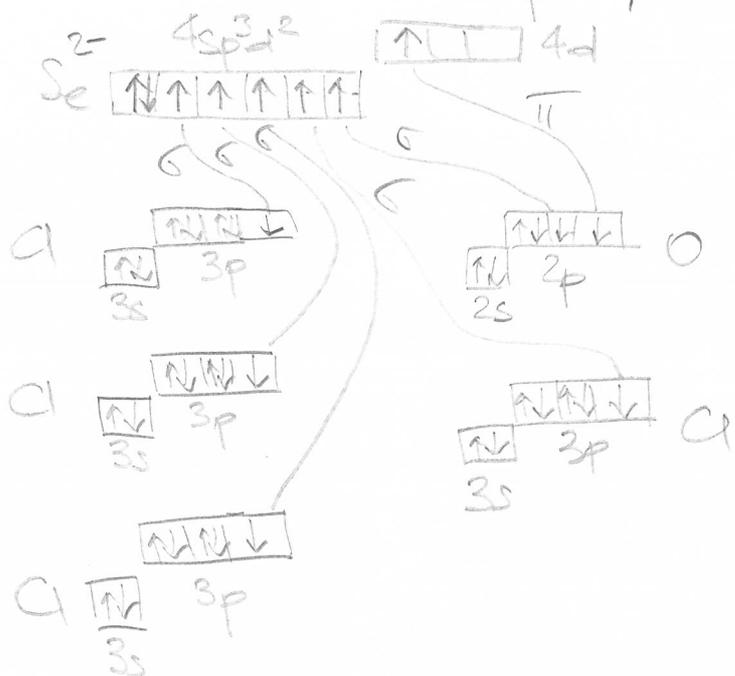
$n^{\circ}e^- = 6(\text{Se}) + 2(\text{O}) - 2(\text{O}^{\text{II}}) + 4 \cdot 1(\text{Cl}) + 2(\text{carica}) = 12e^-$

Geometria coppie strutturali: AX_6

Geometria ione: AX_5E

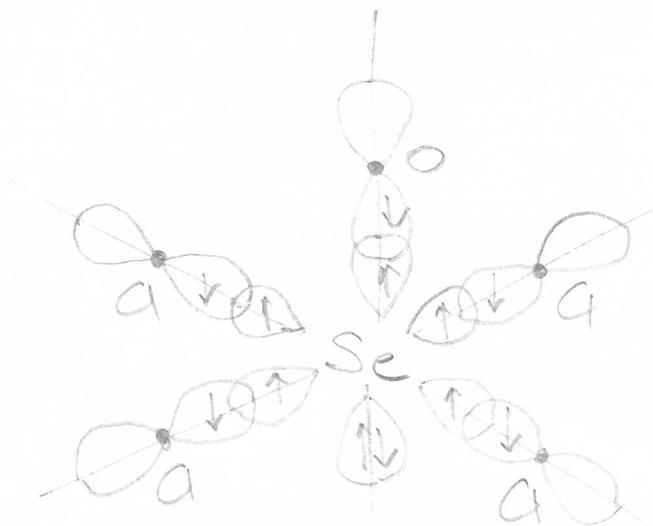
Piramide a base quadrata

Se ibridizzato sp^3d^2 , con le cariche negative assegnate all'atomo centrale

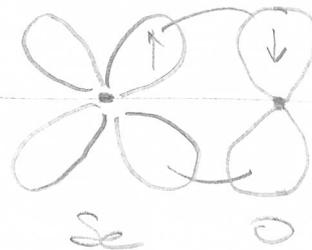


La coppia di non legame ed il doppio legame $\text{Se}=\text{O}$ sono i legami più ingombranti e si dispongono in due posizioni opposte dell'ottaedro, i 4 legami $\text{Se}-\text{Cl}$ occupano le 4 posizioni rimaste, formando la base della piramide

Schema legame I



Schema legame II



Es. 2

| n | l | m_l | m_s | |
|-----|-----|-------|--------|---|
| 1 | 3 | 2 | $1/2$ | NON AMMISSIBILE! $0 \leq l \leq n-1$ |
| 3 | 2 | 0 | $-1/2$ | Orbitale 3d |
| 4 | 3 | -1 | $1/2$ | Orbitale 4f |
| 1 | 0 | 0 | 0 | NON AMMISSIBILE! $m_s = \pm \frac{1}{2}$ |

Es. 3

In entrambi gli elettrodi, l'acido è forte e si dissocia completamente. Quindi $[H_3O^+] = [Acido]$



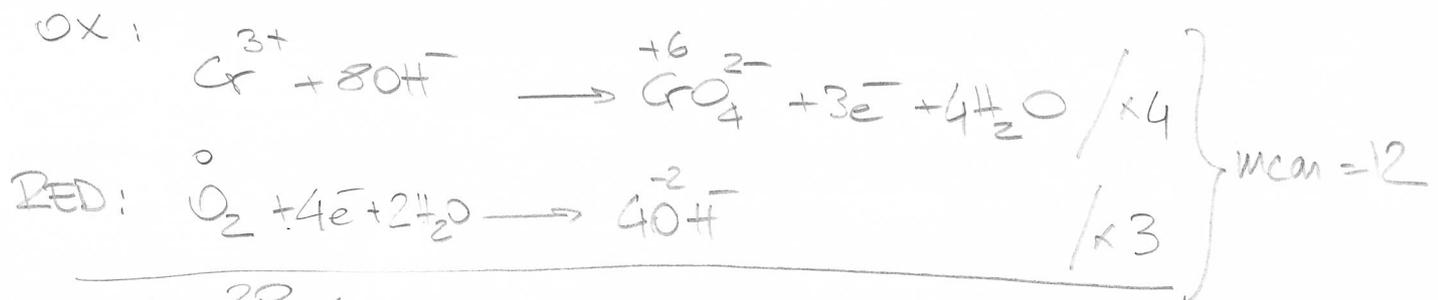
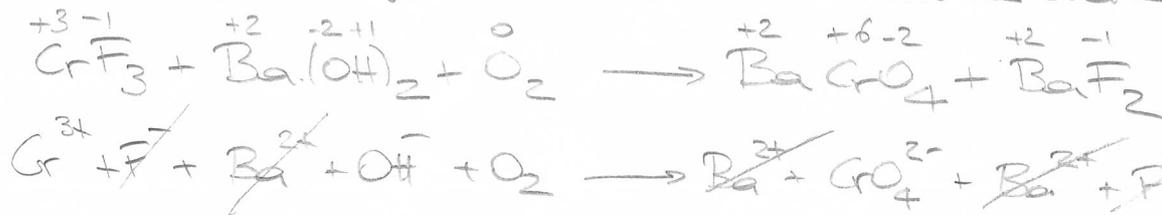
$$E = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$\Delta E = E_c - E_A = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[HCl]^2}{P_{H_2,c}} - E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[HNO_3]^2}{P_{H_2,A}}$$

$$= \frac{0,0591}{2} \log \left(\frac{[HCl]^2}{[HNO_3]^2} \cdot \frac{P_{H_2,A}}{P_{H_2,c}} \right) =$$

$$\Delta E = \frac{0,0591}{2} \log \left(\frac{0,0410^2}{0,0147^2} \cdot \frac{0,150}{0,810} \right) = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

Es. 4 N.B. Nel testo, la massa atomica assegnata a Cl è quella di F. In questa correzione, Cl sarà sostituito da F (non cambia la chimica della reazione)



$$m_{\text{CrF}_3} = \frac{G_{\text{CrF}_3}}{\text{MM}_{\text{CrF}_3}} = \frac{11,45}{108,9913} = 0,1050 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{G_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{\text{MM}_{\text{Ba}(\text{OH})_2}} = \frac{34,68}{171,342} = 0,2024 \text{ mol}$$

Il reagente limitante è $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

$$m_{\text{BaCrO}_4} = \frac{4}{10} m_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{4}{10} \cdot 0,2024 = 0,08096 \text{ mol}$$

$$G_{\text{BaCrO}_4} = m_{\text{BaCrO}_4} \cdot \text{MM}_{\text{BaCrO}_4} = 0,08096 \cdot 253,321 = 20,51 \text{ g}$$

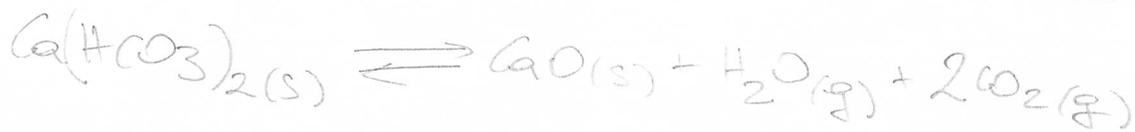
$$n_{\text{BaF}_2} = \frac{6}{10} n_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{6}{10} \cdot 0,2024 = 0,1214 \text{ mol}$$

$$G_{\text{BaF}_2} = n_{\text{BaF}_2} \cdot \text{MM}_{\text{BaF}_2} = 0,1214 \cdot 175,295 = 21,28 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Ba(OH)}_2} = 0,2024 \text{ mol}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{MM}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2024 \cdot 18,0153 = 3,646 \text{ g}$$

Es. 5 Di triossocarbonato (IV) di calcio: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$



All'equilibrio: $p_{\text{CO}_2} = 2p_{\text{H}_2\text{O}}$

$$P_{\text{TOT}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 3p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{TOT}}}{3} = \frac{81}{3} = 27 \text{ torr} \quad \left(p_{\text{CO}_2} = 2p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 27 = 54 \text{ torr} \right)$$

Prima di calcolare K_c e K_p , bisogna verificare che rimanga ancora $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ non reagito nel sistema:

$$n_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{in}} = \frac{G_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{in}}}{\text{MM}_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}} = \frac{10}{162,111} = 0,0617 \text{ mol}$$

A 500°C , si sono decomposte tante moli di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ quante quelle di CO_2 formatesi:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V}{RT} = \frac{27/760 \cdot 15,00}{0,0821 \cdot (273/5 + 500)} = 8,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Quindi, siccome non tutto $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ si è decomposto, viene effettivamente raggiunto un equilibrio chimico.

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}^2 = \frac{27}{760} \cdot \left(\frac{34}{760}\right)^2 = 1,79 \cdot 10^{-4}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{1,79 \cdot 10^{-4}}{(0,0821 \cdot 773,15)^3} = 7,00 \cdot 10^{-10}$$

Se l'esperimento venisse ripetuto con 200 mg di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

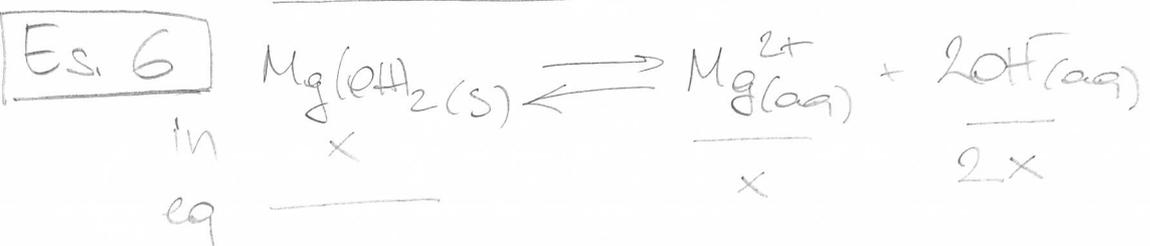
$$n_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{in}} = \frac{G_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{in}}}{MM_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}} = \frac{0,200}{162,111} = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Questa quantità è inferiore a quella che deve decomporre per raggiungere le condizioni di equilibrio. Quindi, in questo caso $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ si decompone completamente e:

$$P_{\text{tot}} = \frac{3 n_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} \cdot RT}{V} = \frac{3 \cdot 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0821 \cdot 773,15}{15,00} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$= 1,125 \text{ torr}$$

Es. 6



$$p\text{OH} = 14 - p\text{H} = 14 - 10,35 = 3,65$$

$$[\text{OH}^{-}] = 2x = 10^{-3,65} = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

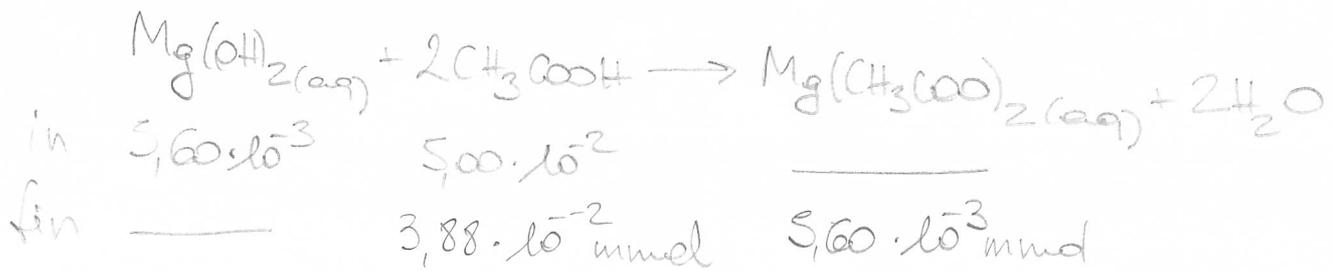
$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^{-}]}{2} = \frac{2,24 \cdot 10^{-4}}{2} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1,12 \cdot 10^{-4} \cdot (2,24 \cdot 10^{-4})^2 = 5,62 \cdot 10^{-12}$$

Miscelando $Mg(OH)_2$ con CH_3COOH :

$$M_{Mg(OH)_2} = 50,00 \cdot 1,12 \cdot 10^{-4} = 5,60 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$$

$$M_{CH_3COOH} = 50,00 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$$



Si ottiene una soluzione tampone CH_3COOH/CH_3COO^- :



$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,74 + \log \frac{2 \cdot 5,60 \cdot 10^{-3} / 0,100}{3,88 \cdot 10^{-2} / 0,100} = 4,20$$

Es. 7 Per determinare la formula molecolare della nicotinaamide, è necessario calcolare la sua massa molare dai dati di abbassamento crioscopico.

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m_{nicotinaamide}$$

$$m_{nicotinaamide} = \frac{M_{nicotinaamide}}{G_{solvente}^{kg}}$$

$$G_{solvente}^{kg} = \frac{V_{solvente} \cdot d_{solvente}}{1000} = \frac{30,0 \cdot 1,204}{1000} = 0,03612 \text{ kg}$$

$$m_{\text{nicotinamide}} = \frac{\Delta T_{\alpha}}{K_{\alpha}} = \frac{7,10}{8,10} = 0,876 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$M_{\text{nicotinamide}} = m_{\text{nicotinamide}} \cdot G_{\text{solvente}}^{\text{kg}} = 0,876 \cdot 0,03612 = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$MM_{\text{nicotinamide}} = \frac{G_{\text{nicotinamide}}}{m_{\text{nicotinamide}}} = \frac{3,88}{3,16 \cdot 10^{-2}} = 122,8 \text{ g/mol}$$

La formula molecolare sarà: $C_x H_y N_z O_w$

$$x = \frac{MM \cdot \% C}{MA_C \cdot 100} = \frac{122,8 \cdot 59,0}{12,0107 \cdot 100} = 6,03 \approx 6$$

$$y = \frac{MM \cdot \% H}{MA_H \cdot 100} = \frac{122,8 \cdot 5,0}{1,00794 \cdot 100} = 6,09 \approx 6$$

$$z = \frac{MM \cdot \% N}{MA_N \cdot 100} = \frac{122,8 \cdot 22,9}{14,0067 \cdot 100} = 2,01 \approx 2$$

$$w = \frac{MM \cdot \% O}{MA_O \cdot 100} = \frac{122,8 \cdot 13,1}{15,9994 \cdot 100} = 1,00$$

La formula molecolare della nicotinamide è

