

**Compito 07.07.2023**

1. (6p) Rappresentare la geometria della molecola  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (P, Z = 15).
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:

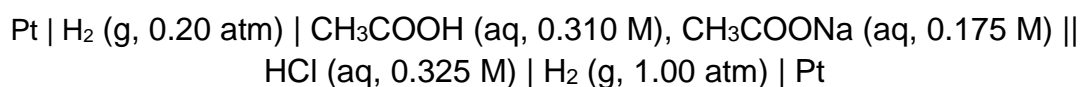
$$n = 3; l = 1; m_l = 1; m_s = 1/2$$

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

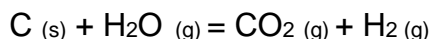
$$n = 4; l = 0; m_l = 0; m_s = 1$$

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

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



4. (4p) Calcolare il  $K_{\text{ps}}$  di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in una soluzione tamponata a  $\text{pH} = 4.50$  sapendo che la sua solubilità in acqua pura è pari a  $23.5 \text{ ng/L}$ .
5. (4p) Un recipiente del volume di  $5.70 \text{ dm}^3$  è riempito con  $2.50 \text{ g}$  di carbonio e  $27.0 \text{ g}$  di acqua e mantenuto alla temperatura di  $650 \text{ K}$ . Si instaura l'equilibrio (da bilanciare):



Calcolare le pressioni parziali, la pressione totale nel recipiente e la  $K_p$  della reazione sapendo che all'equilibrio è stato consumato il  $45.0\%$  del carbonio iniziale. Determinare inoltre pressioni parziali e pressione totale quando viene raggiunto un nuovo stato di equilibrio dopo aver dimezzato il volume del recipiente.

6. (4p) Vengono mescolati  $150 \text{ mL}$  di una soluzione di  $\text{HCl}$   $0.450 \text{ M}$  con  $250 \text{ mL}$  di una soluzione di  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$   $0.075 \text{ M}$ , diluendo poi con acqua fino al volume complessivo di  $2.000 \text{ L}$ . Determinare il  $\text{pH}$  della soluzione finale.
7. (4p) Una soluzione contenente metanolo  $\text{CH}_3\text{OH}$  ed etanolo  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  presenta una pressione di vapore pari a  $69.95 \text{ torr}$  a  $298\text{K}$ . Sapendo che, alla stessa temperatura, la pressione di vapore del metanolo è pari a  $88 \text{ torr}$  mentre quella dell'etanolo è di  $44 \text{ torr}$ , determinare la composizione in frazione molare della fase e della fase vapore in equilibrio tra loro.

H      $1.00794 \text{ g/mol}$

C      $12.0106 \text{ g/mol}$

N      $14.0067 \text{ g/mol}$

O      $15.9994 \text{ g/mol}$

Na     $22.989770 \text{ g/mol}$

Cl     $35.453 \text{ g/mol}$

Fe     $55.845 \text{ g/mol}$

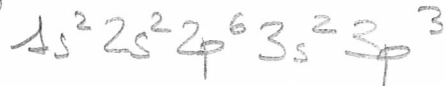
ESAME SCRITTO 07.07.2023

**Es. 1**  $H_3PO_4$  ha la stessa geometria dello ione  $PO_4^{3-}$ .

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

$Z = 15$

Configurazione elettronica



Guscio di valenze  $3s^2 3p^3$

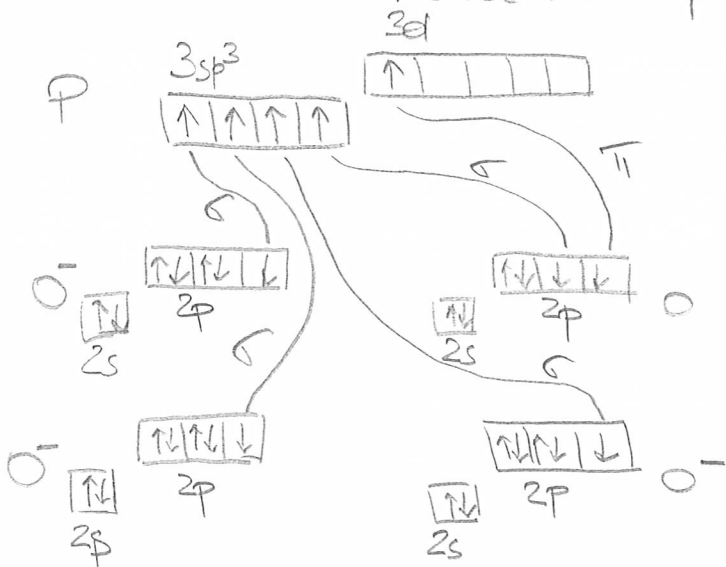
$n^{\circ}e^- : 5(P) + 4 \cdot 2(O, \sigma) - 4 \cdot 2(O, \pi) + 3(\text{carica}) = 8e^-$

Copie strutturali: 4

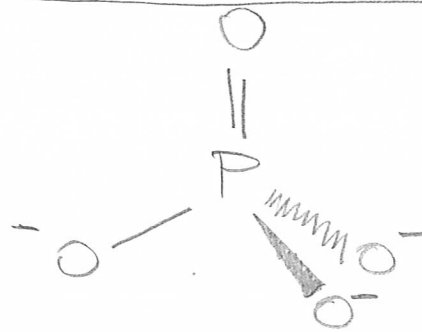
Geometria coppie strutturali:  $AX_4$  Tetraedrica

Geometria molecolare:  $AX_4$  Tetraedrica

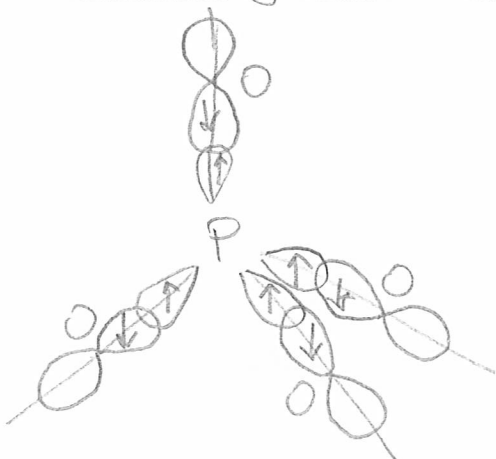
P ibridizzato  $sp^3$



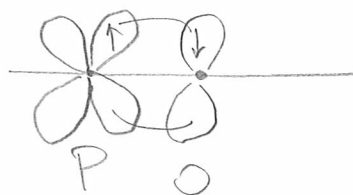
Geometria molecolare



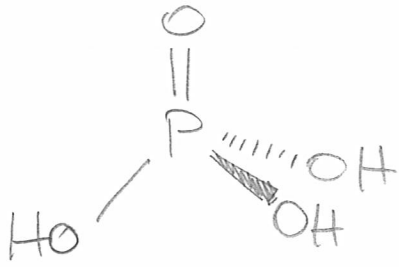
Schema legame σ



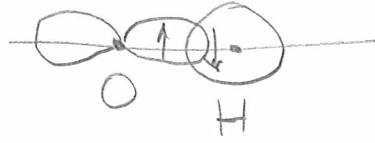
Schema legame π



Nelle molecole di  $H_3PO_4$ , ogni  $O^-$  sarà sostituito da un gruppo OH.



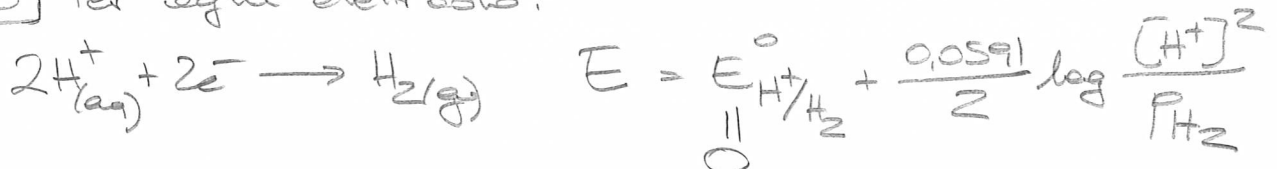
Schema legame O-H



**Es. 2**

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

**Es. 3** Per ogni elettrodo:



All'anodo, la soluzione è una soluzione tampone:

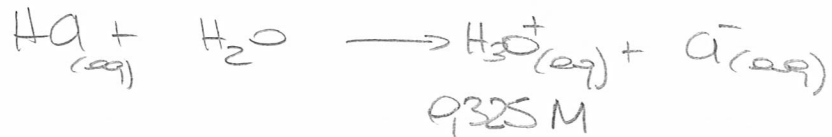


$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,175}{0,310} = 4,50$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,50} = 3,16 \cdot 10^{-5} M$$

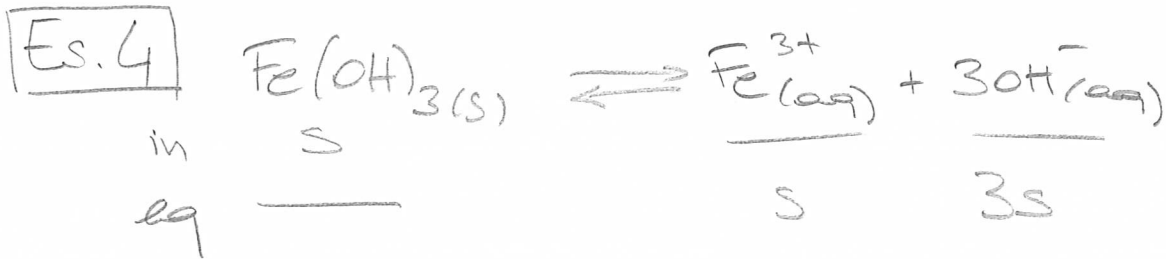
$$E_{ANODO} = \frac{0,0591}{2} \log \frac{(3,16 \cdot 10^{-5})^2}{0,20} = -0,245 V$$

Al catodo, c'è una soluzione di acido forte:



$$E_{\text{CATODO}} = \frac{0,0591}{2} \log \frac{(0,325)^2}{1,00} = -0,029 \text{ V}$$

$$fem = \Delta E = E_{\text{CATODO}} - E_{\text{ANODO}} = -0,029 + 0,245 = 0,216 \text{ V}$$



Sapendo che in acqua pura  $s = 23,5 \text{ mg/L}$ , basta convertire la solubilità in mol/L.

$$s = \frac{235 \cdot 10^{-9}}{\text{MM}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = \frac{235 \cdot 10^{-9}}{106,867} = 2,20 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4 = 27 \cdot (2,20 \cdot 10^{-10})^4 = 6,32 \cdot 10^{-38}$$

L'esercizio richiede in  $K_{ps}$  in una soluzione a  $\text{pH} = 4,50$  ma le condizioni dell'ambiente non vanno a modificare il valore di  $K_{ps}$  (che è una costante di equilibrio).

Es. 5

$$n_{C, iniziale} = \frac{G_{C, iniziale}}{MA_C} = \frac{2,50}{12,0106} = 0,208 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O, iniziale} = \frac{G_{H_2O, iniziale}}{MA_{H_2O}} = \frac{27,0}{18,0153} = 1,499 \text{ mol}$$

$$n_{C, reagite} = n_{C, iniziale} \cdot \frac{45}{100} = 0,208 \cdot \frac{45}{100} = 0,0936 \text{ mol}$$



iniz.	0,208	1,499	—	—
var.	-0,0936	-0,1872	+0,0936	+0,1872
eq.	0,1144	1,312	0,0936	0,1872

All'equilibrio:

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} \cdot RT}{V} = \frac{1,312 \cdot 0,0821 \cdot 650}{5,70} = 12,28 \text{ atm}$$

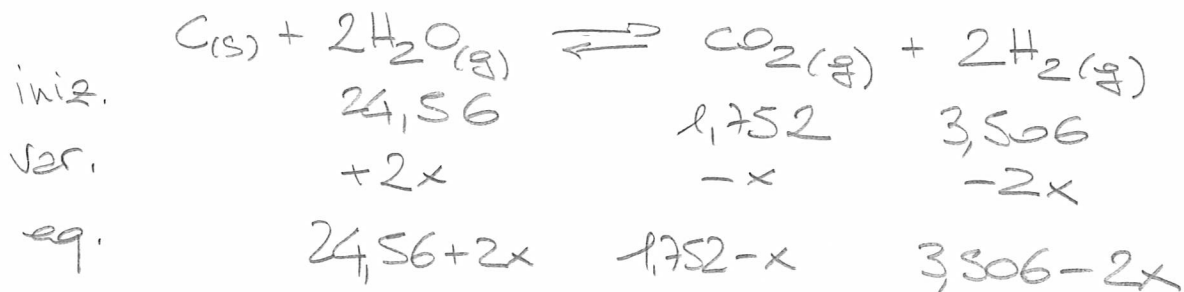
$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} \cdot RT}{V} = \frac{0,0936 \cdot 0,0821 \cdot 650}{5,70} = 0,876 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot RT}{V} = \frac{0,1872 \cdot 0,0821 \cdot 650}{5,70} = 1,753 \text{ atm}$$

$$P_{Tot} = P_{H_2O} + P_{CO_2} + P_{H_2} = 12,28 + 0,876 + 1,753 = 14,91 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} = \frac{0,876 \cdot (1,753)^2}{12,28^2} = 1,78 \cdot 10^{-2}$$

Quando il volume viene dimezzato, improvvisamente le pressioni parziali di ogni composto gassoso raddoppiano. Poi il sistema evolve verso i reagenti per arrivare ad un nuovo stato di equilibrio.



$$K_p = \frac{(1,752-x)(3,506-2x)^2}{(24,56+2x)^2} = 1,78 \cdot 10^{-2}$$

Riarrangiando e con le opportune approssimazioni, si ha:

$$x^3 + 5,240x^2 - 9,662x + 2,700 = 0$$

Si può risolvere con il metodo delle ITERAZIONI:

$$x_{m+1} = \frac{-x_m^3 - 5,240x_m^2 - 2,700}{-9,662}$$

Sappiamo che:  $0 < x < 1,752$ . Si può iniziare le iterazioni con un valore iniziale in questo range. Un valore ragionevole è vicino al centro di questo range.

$x_0 = 0,800$

$x_8 = 0,35266$

$x_{16} = 0,35055$

$x_1 = 0,67953$

$x_9 = 0,35143$

$x_2 = 0,56235$

$x_{10} = 0,35092$

$x_3 = 0,46935$

$x_{11} = 0,35070$

$x_4 = 0,40962$

$x_{12} = 0,35061$

$x_5 = 0,37755$

$x_{13} = 0,35057$

$x_6 = 0,36232$

$x_{14} = 0,35056$

$x_7 = 0,35556$

$x_{15} = 0,35055$

Quindi le pressioni parziali sono:

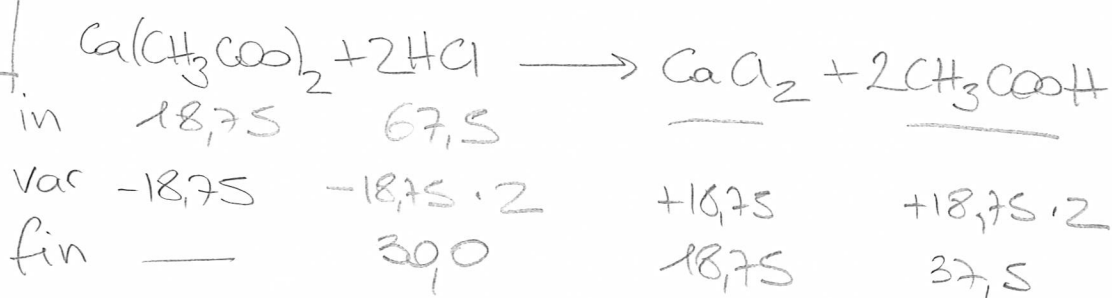
$$P_{H_2O} = 24,56 + 2 \cdot 0,35055 = 25,26 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 1,752 - 0,35055 = 1,401 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = 3,506 - 2 \cdot 0,35055 = 2,805 \text{ atm}$$

$$P_{Tot} = 25,26 + 1,401 + 2,805 = 29,47 \text{ atm}$$

Es. 6



$$M_{HA, \text{iniz}} = V_{HA} \cdot M_{HA} = 150 \cdot 0,450 = 67,5 \text{ mmol}$$

$$M_{Ca(CH_3COO)_2, \text{in}} = V_{Ca(CH_3COO)_2} \cdot M_{Ca(CH_3COO)_2} = 250 \cdot 0,075 = 18,75 \text{ mmol}$$

All'equilibrio, si ottiene una soluzione contenente un acido forte e un acido debole. Il pH della soluzione finale sarà dato solamente dall'acido forte in quanto la dissociazione dell'acido debole viene inibita per effetto ione comune.

$$[H_3O^+] = \frac{M_{HA, \text{residue}}}{V_{\text{finale}}} = \frac{30,0 \cdot 10^{-3}}{3000} = 0,015 \text{ M}$$

$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(0,015) = 1,82$$

**Es. 7** Metano : composto 1

Etano : composto 2

Per la fase liquida :

$$P_{\text{soluz}} = P_1^{\circ} \cdot x_1 + P_2^{\circ} \cdot x_2 = P_1^{\circ} \cdot x_1 + P_2^{\circ} (1 - x_1)$$

Riarrangiando :

$$x_1 = \frac{P_{\text{soluz}} - P_2^{\circ}}{P_1^{\circ} - P_2^{\circ}} = \frac{69,95 - 44}{88 - 44} = 0,590$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0,590 = 0,410$$

Per la fase gassosa :

$$P_1^{\circ} x_1 = P_{\text{soluz}} \cdot y_1$$

$$y_1 = \frac{P_1^{\circ} x_1}{P_{\text{soluz}}} = \frac{88 \cdot 0,590}{69,95} = 0,742$$

$$P_2^{\circ} x_2 = P_{\text{soluz}} \cdot y_2$$

$$y_2 = \frac{P_2^{\circ} x_2}{P_{\text{soluz}}} = \frac{44 \cdot 0,410}{69,95} = 0,258$$