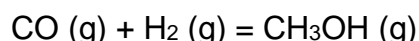


Compito scritto 20.02.2024

1. (6p) Rappresentare la geometria della molecola di XeO_2F_2 e descriverne i legami con la teoria del legame di valenza: presentare il ragionamento seguito (Xe, Z = 54)
2. (4p) Vengono mescolati 150 mL di una soluzione di tetraossofosfato (V) di tripotassio 0.1268 M con 600 mL di acqua e 2.127 g di tricloruro di ferro. Sapendo che $K_{ps} \text{FePO}_4 = 9.92 \times 10^{-29}$, calcolare la quantità di FePO_4 che si ottiene e la concentrazione di tutte le specie in soluzione.
3. (4p) La sintesi del metanolo CH_3OH avviene sfruttando l'equilibrio chimico (da bilanciare):



Un reattore del volume di 50L viene caricato con una miscela gassosa di CO e H_2 alla pressione di 100 atm e con una frazione molare di CO pari al 35%. Dopo un certo tempo, il sistema raggiunge l'equilibrio. Sapendo che, alla temperatura di 483 K, il 48.7% del CO è stato convertito, determinare:

- K_p e K_c
- Le pressioni parziali e la pressione totale nel recipiente
- La massa del metanolo prodotto

Sapendo che la reazione è esotermica, prevedere quale sia l'effetto di un riscaldamento del reattore sull'equilibrio di interesse.

4. (4p) Calcolare la solubilità di Zn(OH)_2 ($K_{ps} = 3.0 \times 10^{-16}$) in una soluzione tamponata a $\text{pH} = 11.00$, sapendo che è possibile la formazione del complesso Zn(OH)_4^{2-} ($K_{inst} = 4.0 \times 10^{-25}$).
5. (4p) Calcolare il pH di una soluzione acquosa di idrossido di bario 7.5×10^{-8} M.
6. (4p) Calcolare la pressione osmotica a 60°C di una soluzione acquosa contenente 6.419 g di ditetrossolfato (VI) di calcio (elettrolita forte) e 7.925 g di glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, non elettrolita) nel volume di 2750 mL.
7. (4p) Scrivere l'ossidazione che si produce nella cella:

$\text{Pt} | \text{H}_2 (0.15 \text{ atm}) | \text{HA} (0.25 \text{ M}), \text{NaA} (0.35 \text{ M}) || \text{KMnO}_4 (0.12 \text{ M}), \text{Mn(NO}_3)_2 (0.18 \text{ M}), \text{HNO}_3 (1.75 \text{ M}) | \text{Pt}$

Calcolare il potenziale erogato sapendo che $E^{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1.54 \text{ V}$ e che $K_A = 6.7 \times 10^{-4}$.

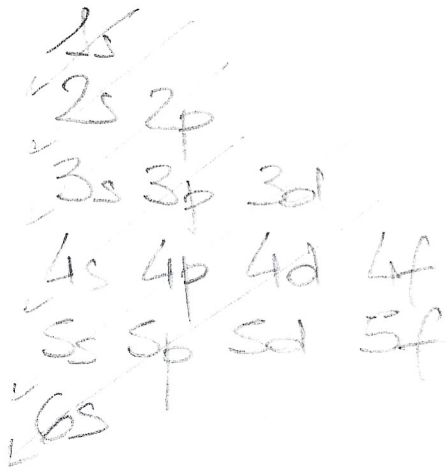
Masse atomiche:

H	1.00794 g/mol	S	32.065 g/mol
C	12.0107 g/mol	Cl	35.453 g/mol
O	15.9994 g/mol	Ca	40.078 g/mol
P	30.97361 g/mol	Fe	55.845 g/mol

ESAME SCRITTO - A.A. 2023/2024

COMPITO 20.02.2024

Es. 1



Configurazione elettronica:



Guscio di valenza: $5s^2 5p^6$

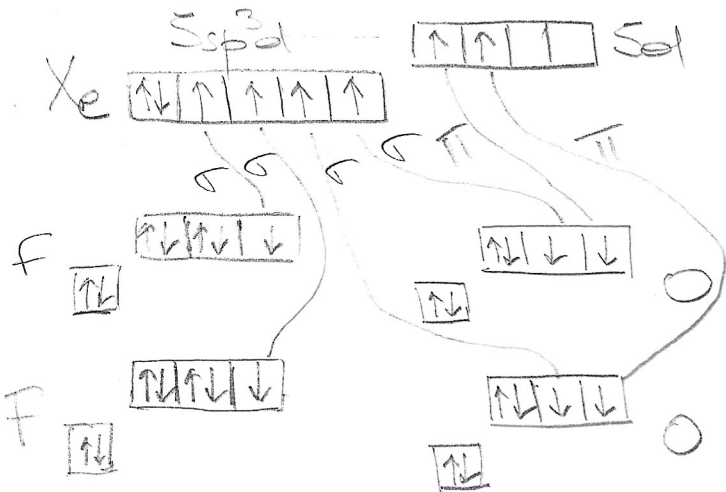
elettroni: $6(\text{Xe}) + 2 \cdot 2(\text{O}) - 2 \cdot 2(\text{O}) + 2(\text{F}) = 10e^-$

5 coppie strutturali

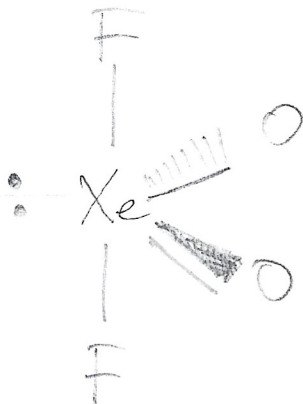
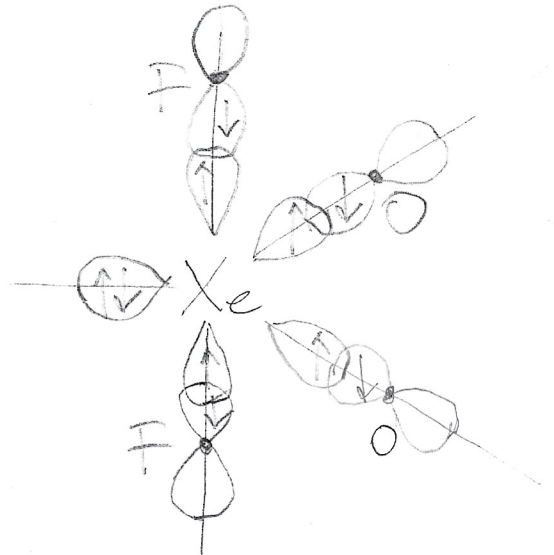
Geometria coppie strutturali: AX_5

Geometria molecolare: AX_4E

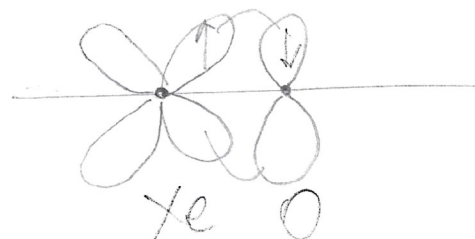
Xe ibridizzato sp^3d



Schema legame σ



Schema legame π



Nella geometria a bipiramide trigonale, le posizioni equatoriali sono meno ingombranti di quelle assiali e verranno occupate dalle coppie strutturali più ingombranti: la coppia di non legami ed i doppi legami $Xe=O$. I due legami singoli $Xe-F$ occuperanno quindi le due posizioni assiali.

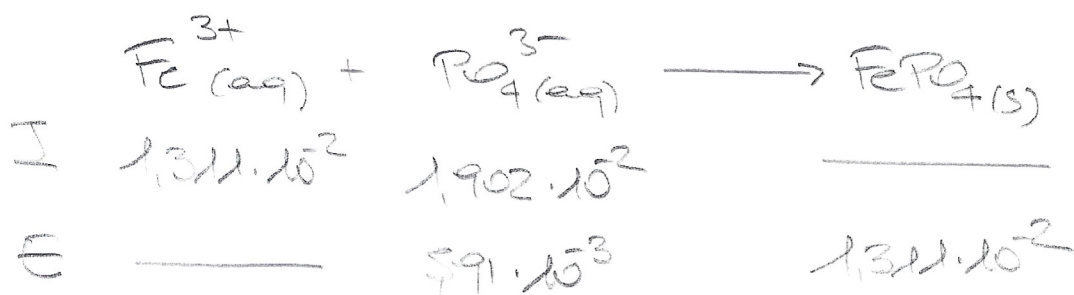
Es. 2 Tetraossosolfato (v) di tripotassio: K_3PO_4
 Tricloruro di ferro: $FeCl_3$

Quando K_3PO_4 e $FeCl_3$ vengono mescolati in soluzione, precipita $FePO_4$. La sua solubilità dipenderà dalla concentrazione dello ione in eccesso (effetto ione comune), in soluzione acquosa:



$$m_{K_3PO_4} = V_{K_3PO_4} \cdot M_{K_3PO_4} = 0,150 \cdot 0,1268 = 1,902 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

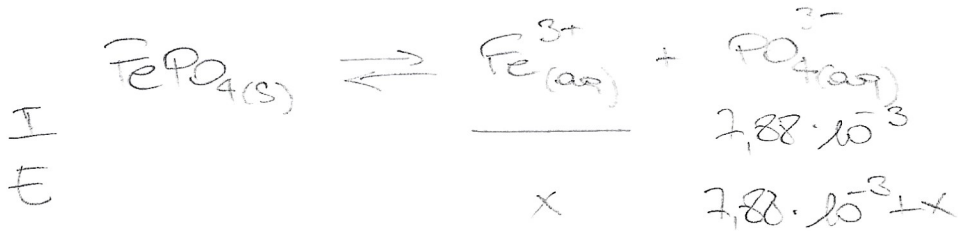
$$m_{FeCl_3} = \frac{G_{FeCl_3}}{MM_{FeCl_3}} = \frac{2,127}{162,204} = 1,311 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



REAGENTE
 LIMITANTE

Quindi FePO_4 si scioglierà in presenza degli ioni PO_4^{3-} in eccesso:

$$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{PO}_4^{3-}}}{V_{\text{Tot}}} = \frac{5,91 \cdot 10^{-3}}{0,750} = 7,88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



$$K_{\text{PS FePO}_4} = [\text{Fe}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}] = x(7,88 \cdot 10^{-3} + x) = 9,92 \cdot 10^{-29}$$

trascurabile

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{9,92 \cdot 10^{-29}}{7,88 \cdot 10^{-3}} = 1,26 \cdot 10^{-26} \text{ M}$$

Per quanto riguarda gli ioni spettatori:

$$[\text{K}^+] = \frac{3 \cdot n_{\text{K}_2\text{FeO}_4}}{V_{\text{Tot}}} = \frac{3 \cdot 1,902 \cdot 10^{-2}}{0,750} = 7,608 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{a}^-] = \frac{3 \cdot n_{\text{Fea}_3}}{V_{\text{Tot}}} = \frac{3 \cdot 1,311 \cdot 10^{-2}}{0,750} = 5,244 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$m_{\text{FePO}_4} = m_{\text{Fea}_3}$$

$$G_{\text{FePO}_4} = m_{\text{FePO}_4} \cdot MM_{\text{FePO}_4} = 1,311 \cdot 10^{-2} \cdot 150816 = 1,977 \text{ g}$$

Es. 3 Le condizioni iniziali sono:

$$P_{\text{CO}_2, \text{in}} = P_{\text{Tot}, \text{in}} \cdot X_{\text{CO}_2, \text{in}} = 100 \cdot 0,35 = 35 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2, \text{in}} = P_{\text{Tot}, \text{in}} \cdot X_{\text{H}_2, \text{in}} = 100 \cdot 0,65 = 65 \text{ atm}$$



x corrisponde alla quantità di CO convertita.

$$x = P_{\text{tot}} \cdot X_{\text{CO}} = 35 \cdot 48,7\% = 17,0 \text{ atm}$$

All'equilibrio:

$$P_{\text{CO}} = 35 - 17,0 = 18,0 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 65 - 2 \cdot 17,0 = 31,0 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 17,0 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} &= P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \\ &= 18,0 + 31,0 + 17,0 = \\ &= 66,0 \text{ atm} \end{aligned}$$

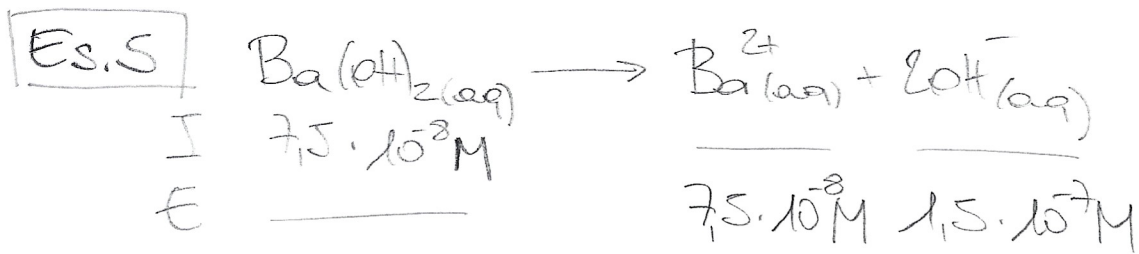
$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = \frac{17,0}{18,0 \cdot (31,0)^2} = 9,82 \cdot 10^{-4}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{9,82 \cdot 10^{-4}}{(0,0821 \cdot 483)^{-2}} = 1,54$$

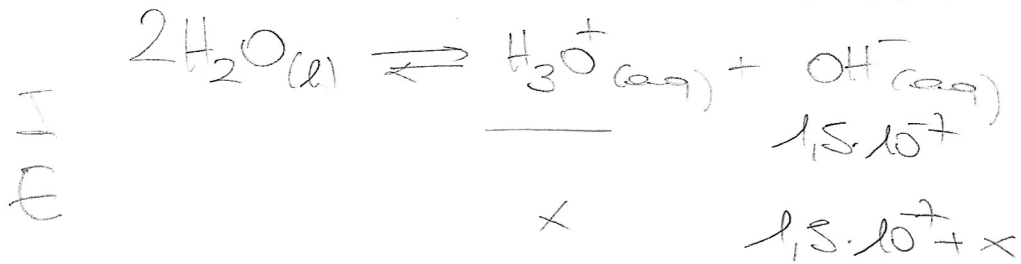
$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{P \cdot V}{RT} = \frac{17,0 \cdot 50}{0,0821 \cdot 483} = 21,43 \text{ mol}$$

$$G_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot MM_{\text{CH}_3\text{OH}} = 21,43 \cdot 32,0419 = 686,6 \text{ g}$$

Essendo la reazione esotermica, l'aumento di temperatura fa regressare l'equilibrio verso i prodotti.



La concentrazione di OH^{-} che deriva dall'idrossido è molto bassa e quindi, per il calcolo del pH, non è possibile trascurare l'autoionizzazione dell'acqua.



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{OH}^{-}] = x(1,5 \cdot 10^{-7} + x) = 10^{-14}$$

$$x^2 + 1,5 \cdot 10^{-7}x - 10^{-14} = 0$$

Risolvendo: $x_1 = 5,00 \cdot 10^{-8} \text{ M}$; $x_2 = -2,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
 non accettabile

Quindi: $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 5,00 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] = -\log (5,00 \cdot 10^{-8}) = 7,30$$

Es. 6 Di tetraossosolfato (VI) di calcio: $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$

$$n_{\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2} = \frac{G_{\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2}}{MM_{\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2}} = \frac{6,419}{234,219} = 2,740 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2] = \frac{n_{\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2}}{V} = \frac{2,740 \cdot 10^{-2}}{2,750} = 9,964 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{G_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{MM_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} = \frac{7,925}{180,1559} = 4,399 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$



$$E_c = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$= 1,54 + \frac{0,0591}{5} \log \frac{0,12 \cdot (1,75)^8}{0,18} = 1,581 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_c - E_A = 1,581 - (-0,172) = 1,753 \text{ V}$$

Per la redox:

