

1.A1-3.B1] Come viene definita l'energia di legame? Facendo riferimento alla teoria VB (Valence Bond), cioè ragionando su come gli orbitali atomici degli atomi coinvolti interagiscono per formare i legami covalenti considerati, spiegate qualitativamente gli andamenti dei seguenti valori delle energie di legame (in kJ mol^{-1}): $E(\text{C-O}) = 360$, $E(\text{C=O}) = 743$, $E(\text{Si-O}) = 466$, $E(\text{Si=O}) = 642$. Che conseguenze ne risultano per i composti CO_2 e SiO_2 ? **(15 punti)**

Svolgimento: L'energia di legame è l'energia necessaria per spezzare un certo legame tra due atomi (quindi in generale di tipo covalente). Sarà in generale tanto più grande quanto più efficiente è la sovrapposizione degli orbitali atomici che formano il legame e quanto più polare è il legame, per via del contributo di forme di risonanza ioniche. L'elevata energia dei legami singoli C-O e Si-O può essere spiegata proprio da una buona sovrapposizione di tipo σ (a simmetria cilindrica lungo l'asse internucleare) in entrambi i casi, ma probabilmente migliore per C-O. D'altra parte il legame Si-O è decisamente più polare (perché Si è nettamente meno elettronegativo di C) e risente molto di meno, per la maggiore distanza di legame, della interazione destabilizzante dei doppietti di non legame sull'ossigeno con doppietti di legame sull'atomo a cui l'O è legato. Possiamo quindi capire che Si-O sia significativamente più stabile di C-O. Per quanto riguarda invece C=O abbiamo che il legame π è particolarmente efficiente tra C e O perché sono entrambi atomi abbastanza piccoli e la distanza di legame è molto corta; inoltre il passaggio dell'ibridazione da sp^3 a sp^2 riduce l'interazione dei doppietti solitari dell'ossigeno con i doppietti di legame di C, portando ad una particolare stabilità del doppio legame C=O. Nel caso di Si=O invece, l'interazione π è particolarmente inefficiente per la importante differenza di dimensione dei due atomi e per la conseguente attesa maggiore distanza di legame: entrambi i fattori portano ad una ridotta sovrapposizione π tra orbitali p di Si e O ortogonali alla direzione di legame.

Le conseguenze di tali energia di legame sono che, Si e O interagiscono esclusivamente con legami σ (singoli) e in SiO_2 abbiamo che ogni Si è legato a 4 O e ogni O a 2 Si, dando luogo alla formazione reticoli infiniti in un solido covalente. Viceversa in ciascuna molecola discreta di CO_2 (che appunto è una specie molecolare) abbiamo sostanzialmente 2 legami CO doppi, apprezzabilmente più stabili di 4 legami C-O singoli e ulteriormente stabilizzati dall'esistenza di forme di risonanza con tripli legami CO.

1.A2-3.B2] Come viene definita l'energia di legame? Facendo riferimento alla teoria VB (Valence Bond), cioè ragionando su come gli orbitali atomici degli atomi coinvolti interagiscono per formare i legami covalenti considerati, spiegate qualitativamente gli andamenti dei seguenti valori delle energie di legame (in kJ mol^{-1}): $E(\text{O-O}) = 146$, $E(\text{O=O}) = 490$, $E(\text{C-C}) = 348$, $E(\text{C=C}) = 612$. Che conseguenze ne risultano per le sostanze elementari O_2 e $\text{C}_{(\text{diamante})}$? **(15 punti)**

Svolgimento: L'energia di legame è l'energia necessaria per spezzare un certo legame tra due atomi (quindi in generale di tipo covalente). L'elevata energia del legame singolo C-C può essere spiegata proprio da una buona sovrapposizione di tipo σ (a simmetria cilindrica lungo l'asse internucleare), in assenza di interazioni destabilizzanti tra doppietti di non legame su C legati e nonostante che C-C sia un legame apolare. Viceversa la bassa energia del legame singolo O-O, pur con una buona sovrapposizione di tipo σ (a simmetria cilindrica lungo l'asse internucleare), è dovuta alle importanti interazioni destabilizzanti tra doppietti di non legame su O legati. Possiamo quindi capire che O-O sia molto più instabile di C-C. Per quanto riguarda invece O=O si ha che il legame π è piuttosto efficiente tra O e O perché sono entrambi atomi abbastanza piccoli e la distanza di legame è molto corta; inoltre il passaggio dell'ibridazione da sp^3 a sp^2 riduce l'interazione tra doppietti solitari degli ossigeni per cui il legame O=O non è 2, ma più di 3 volte più stabile di O-O spiegando in sostanza la forte tendenza a formare molecole discrete di O_2 piuttosto che specie cicliche o polimeriche con legami O-O singoli. Per quanto riguarda C=C questo è abbastanza stabile perché il legame π è relativamente forte tra atomi di C abbastanza piccoli e con distanza di legame corta. Tuttavia la sovrapposizione di tipo π è meno efficiente di quella di tipo σ e in assenza di altri fattori l'energia di un legame C=C è meno di 2 volte quella di un legame C-C. Questo porta alla formazione di preferenziale di strutture in cui C forma quattro legami singoli con 4 altri C (o altri 3 nella grafite) e quindi, normalmente ($\text{C}_{(\text{diamante})}$ o $\text{C}_{(\text{grafite})}$) a solidi reticolari. Al contrario nel caso dell'ossigeno un legame O=O doppio è nettamente favorito rispetto a due O-O singoli e quindi la molecola biatomica, per l'elemento è la soluzione più stabile.

2.A1-4.B1] In un recipiente, inizialmente vuoto, viene posta dell'acqua liquida in equilibrio con il suo vapore e 15.00 g di gas propano C_3H_8 alla temperatura di 75.0°C . La pressione totale è di 3.00 atm. Il recipiente non è chiuso ermeticamente e dopo un'ora la pressione è scesa a 2.10 atm. Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua a 75.0°C è pari a 289.1 mmHg e che la temperatura rimane invariata, calcolare la massa di propano fuoriuscita. **(14 punti)**

Svolgimento. Inizialmente sono presenti $n_i(\text{C}_3\text{H}_8) = 15.00 \text{ g} / 44.097 \text{ g/mol} = 0.340 \text{ mol}$ di propano e la sua pressione parziale $p_i(\text{C}_3\text{H}_8) = P_{\text{tot}} - p^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 3.00 \text{ atm} - 289.1 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg/atm} = 3.00 \text{ atm} - 0.380 \text{ atm} = 2.62 \text{ atm}$. Dopo la fuoriuscita, la pressione parziale del propano $p_f(\text{C}_3\text{H}_8) = P'_{\text{tot}} - p^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2.10 \text{ atm} - 0.380 \text{ atm} = 1.72 \text{ atm}$. Le moli residue di C_3H_8 sono allora $n_f(\text{C}_3\text{H}_8) = n_i(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot p_f(\text{C}_3\text{H}_8) / p_i(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.340 \text{ mol} \cdot 1.72 \text{ atm} / 2.62 \text{ atm} = 0.223 \text{ mol}$. Le

moli fuoriuscite dal recipiente sono $n_i(C_3H_8) - n_f(C_3H_8) = 0.340 \text{ mol} - 0.223 \text{ mol} = 0.117 \text{ mol}$, corrispondenti a $0.117 \text{ mol} \cdot 44.097 \text{ g/mol} = 5.15 \text{ g}$.

2.A2-4.B2] In un recipiente inizialmente vuoto viene posta dell'acqua liquida in equilibrio con il suo vapore e 30.00 g di monossido di carbonio CO alla temperatura di 60° C. La pressione totale è di 9.00 atm. Il recipiente non è chiuso ermeticamente e dopo trenta minuti la pressione è scesa a 7.25 atm. Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua a 60°C è pari a 149.1 mmHg e che la temperatura rimane invariata, calcolare la massa di CO fuoriuscita. **(14 punti)**

Svolgimento. Inizialmente sono presenti $n_i(CO) = 30.00 \text{ g} / 28.01 \text{ g/mol} = 1.071 \text{ mol}$ di monossido di carbonio e la sua pressione parziale $p_i(CO) = P_{tot} - p^\circ(H_2O) = 9.00 \text{ atm} - 149.1 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg/atm} = 9.00 \text{ atm} - 0.196 \text{ atm} = 8.80 \text{ atm}$. Dopo la fuoriuscita la pressione parziale del CO è $p_f(CO) = P_{tot}^f - p^\circ(H_2O) = 7.25 \text{ atm} - 0.196 \text{ atm} = 7.05 \text{ atm}$. Le moli residue di CO sono allora $n_f(CO) = n_i(CO) \cdot p_f(CO) / p_i(CO) = 1.071 \text{ mol} \cdot 7.05 \text{ atm} / 8.80 \text{ atm} = 0.858 \text{ mol}$. Le moli fuoriuscite dal recipiente sono $n_i(CO) - n_f(CO) = 1.071 \text{ mol} - 0.858 \text{ mol} = 0.213 \text{ mol}$, corrispondenti a $0.213 \text{ mol} \cdot 28.01 \text{ g/mol} = 5.97 \text{ g}$.

3.A1-2.B1] Definire la carica nucleare efficace e spiegare come si ottengono i valori (in che unità di misura ?) di circa 5.20 e 5.85 per F e per Ne, mentre si ricavano valori di 1.3 e 2.2 circa rispettivamente per Li e per Na. Precisare come l'andamento delle dimensioni atomiche è influenzato da quello della carica nucleare efficace nella tavola periodica. **(14 punti)**

Svolgimento: In assenza di altre indicazioni, la carica nucleare efficace (Z_{eff} o Z^*) per un dato atomo è la carica nucleare a cui l'elettrone di valenza meno stabile del particolare atomo è effettivamente soggetto, tenuto conto del fatto che il nucleo è schermato dalla presenza di altri elettroni. Si misura in genere in unità di carica protonica (o elettronica cambiata di segno) e si ha $Z_{eff} = Z - \sigma$ dove σ è l'effetto di schermo degli altri elettroni.

I valori indicati si ottengono considerando che σ (secondo le regole di Slater), con l'aggiunta via via di un protone ed un elettrone in uno stesso periodo comporti una schermatura molto parziale ($\sigma_i = 0.35$) della unità di carica nucleare aggiuntiva perché gli elettroni tendono a mettersi man mano in differenti regioni di spazio intorno al nucleo, e che quindi Z_{eff} cresce di 0.65 da un gruppo al successivo. Gli elettroni dello strato interno completo immediatamente inferiore a quello di valenza schermano invece la carica nucleare per valori di poco inferiori della carica elettronica ($\sigma_i = 0.85$), mentre per quelli ancora più interni la schermatura esercitata da un elettrone è essenzialmente completa ($\sigma_i = 1.0$). Per F otteniamo quindi $Z_{eff} = 9 - 2 \cdot 0.85 - 6 \cdot 0.35 = 5.2$, mentre per Ne si ha $Z_{eff} = 10 - 2 \cdot 0.85 - 7 \cdot 0.35 = 5.85$. Per Li si ha $Z_{eff} = 3 - 2 \cdot 0.85 = 1.3$, mentre per Na si ha $Z_{eff} = 11 - 2 \cdot 1.0 - 8 \cdot 0.85 = 2.2$. L'aumento forte della Z_{eff} lungo un dato periodo (ad esempio da 1.3 a 5.85 nel secondo periodo) determina una contrazione importante delle dimensioni atomiche nonostante l'aumento del numero atomico Z. Invece l'aumento di Z_{eff} scendendo lungo i gruppi, risultante dal fatto che la schermatura da parte degli elettroni interni è elevata ma comunque incompleta, comporta un aumento delle dimensioni atomiche risultante dall'aumento della repulsione tra gli elettroni.

3.A2-2.B2] Definire la carica nucleare efficace e spiegare come si ottengono i valori (in che unità di misura ?) di circa 1.65 e 5.85 per He e Ne, mentre si ricavano valori di 1.3 e 1.95 circa rispettivamente per Li e per Be. Precisare come l'andamento delle dimensioni atomiche è influenzato da quello della carica nucleare efficace nella tavola periodica. **(14 punti)**

Svolgimento: In assenza di altre indicazioni, la carica nucleare efficace (Z_{eff} o Z^*) per un dato atomo è la carica nucleare a cui l'elettrone di valenza meno stabile del particolare atomo è effettivamente soggetto, tenuto conto del fatto che il nucleo è schermato dalla presenza di altri elettroni. Si misura in genere in unità di carica protonica (o elettronica cambiata di segno) e si ha $Z_{eff} = Z - \sigma$ dove σ è l'effetto di schermo degli altri elettroni.

I valori indicati si ottengono considerando che σ (secondo le regole di Slater), con l'aggiunta via via di un protone ed un elettrone in uno stesso periodo comporti una schermatura molto parziale ($\sigma_i = 0.35$) della unità di carica nucleare aggiuntiva perché gli elettroni tendono a mettersi man mano in differenti regioni di spazio intorno al nucleo, e che quindi Z_{eff} cresce di 0.65 da un gruppo al successivo. Gli elettroni dello strato interno completo immediatamente inferiore a quello di valenza schermano invece la carica nucleare per valori di poco inferiori della carica elettronica ($\sigma_i = 0.85$), mentre per quelli ancora più interni la schermatura esercitata da un elettrone è essenzialmente completa ($\sigma_i = 1.0$). Per He otteniamo quindi $Z_{eff} = 2 - 0.35 = 1.65$, mentre per Ne si ha $Z_{eff} = 10 - 2 \cdot 0.85 - 7 \cdot 0.35 = 5.85$. Invece per Be si ha $Z_{eff} = 4 - 2 \cdot 0.85 - 0.35 = 1.95$ e $Z_{eff} = 3 - 2 \cdot 0.85 = 1.3$ per Li.

L'aumento forte della Z_{eff} lungo un dato periodo (ad esempio da 1.3 a 5.85 nel secondo periodo) determina una contrazione importante delle dimensioni atomiche nonostante l'aumento del numero atomico Z. Invece l'aumento di Z_{eff} scendendo lungo i gruppi, risultante dal fatto che la schermatura da parte degli elettroni interni è elevata ma comunque incompleta, comporta un aumento delle dimensioni atomiche risultante dall'aumento della repulsione tra gli elettroni.

4.A1-6.B1] Per le seguenti sostanze identificare la tipologia di legami che intervengono tra gli atomi e disegnare, ove pertinente le strutture di Lewis (considerando possibili isomeri), indicando quindi la geometria molecolare, eventuale polarità e/o carica elettrica, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che i composti in questione possono formare

nelle opportune condizioni: a) CO, b) NaI₃, c) C₄H₆, d) HNO₃. Che ibridazione si può prevedere per gli atomi per cui è rilevante? Ove per una formula siano possibili più isomeri, quale presenta punto di ebollizione più elevato? **(23 punti)**

Svolgimento: a) Ossido di carbonio solido molecolare evidentemente lineare. La molecola è isoelettronica ad N₂ (10 e⁻ di valenza) e sono possibili due forme di risonanza principali: nella prima, isostrutturale $|\text{C}\equiv\text{O}| \longleftrightarrow |\text{C}=\text{O}|$ rispetto ad N₂ e più importante, abbiamo tanto C che O ibridizzati sp, ed un triplo legame tra i due atomi. Entrambi gli atomi raggiungono la configurazione ad otetto ed abbiamo una carica formale +1 sull'ossigeno e -1 sul C. Quest'ultimo aspetto non sembra molto favorevole dati i valori della elettronegatività di C ed O, tuttavia il momento di dipolo di CO è molto minore di quanto ci si aspetterebbe dall'elettronegatività, ed inoltre il dipolo sperimentale risulta avere modeste cariche – su C e + su O, in accordo con questa struttura. Nella seconda tanto C che O sono sp², abbiamo un legame doppio e C non raggiunge l'ottetto al contrario di O. Le cariche formali sono nulle su entrambi ed il dipolo atteso sarebbe opposto a quello sperimentale. Si conclude che questa forma ha un peso modesto. Essendo una piccola molecola, molto compatta per il triplo legame e solo debolmente polare, CO sarà senz'altro gassoso a T ambiente, e darà un solido molecolare a bassa T. Non dà legami H, sostanzialmente neppure come accettore; le principali forze intermolecolari sono deboli dipolo/dipolo e dispersive.

b) Il triioduro di sodio: è un composto ionico, costituito da ioni Na⁺ e ioni I₃⁻, questi ultimi con 22 e⁻ di valenza. Si avrà quindi uno iodio ipervalente con 7+3 = 10 e⁻ (5 doppietti), che forma $\text{Na}^+ \left[\text{I}-\text{I}-\text{I} \right]^-$ due legami singoli con gli altri due I. L'intorno del I centrale può essere descritto con un'ibridazione sp³d. La geometria secondo cui si dispongono i 5 doppietti intorno a I assetto) è a bipyramide trigonale con i 3 doppietti di non legame, che hanno requisiti di spazio maggiori, nella più favorita posizione equatoriale. I legami con gli altri due I sono quindi assiali e ne risulta una forma lineare dello ione molecolare. Essendo ionico il composto sarà con ogni probabilità solido a T ambiente.

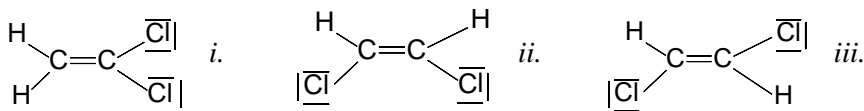
c) La formula molecolare C₄H₆, (22 e⁻ di valenza) essendo costituita solo da atomi non metallici, definisce delle specie molecolari caratterizzate da legami esclusivamente covalenti, essenzialmente apolari in quanto tra atomi a elettronegatività molto simile. Possiamo aspettarci che siano essenzialmente gassose a T e P ambiente in quanto le interazioni intermolecolari sono forze di London e debolissime interazioni dipolo-dipolo, mentre i legami a idrogeno sono esclusi essendo gli H legati a carboni. Le formule di Lewis che possiamo tracciare (escludendo gli isomeri ciclici), identificano quattro isomeri lineari, tutti molto poco polari. 1) il primo isomero è il butadiene, un dialchene con legami doppi coniugati (cioè alternati ad un legame semplice), in cui tutti e quattro i C sono essenzialmente trigonali planari e ibridizzati sp² essendo tutti e 4 coinvolti in 3 legami σ e 1 π. 2) il secondo è un allene in cui i due doppi legami sono cumulati, cioè contigui. Il C coinvolto in due doppi legami (2 σ e 2 π) è lineare e conseguentemente ibridizzato sp, mentre i due C che sono coinvolti in un solo legame doppio (1 σ e 1 π) sono trigonali e ibridizzati sp². L'ultimo C (il metile) è tetraedrico essendo coinvolto solo in legami singoli (σ) ed è ibridizzato sp³. 3) Il terzo e il quarto isomero presentano un triplo legame, che può coinvolgere due C terminali (in figura) oppure i due C centrali. Chiaramente in due C coinvolti nel legame triplo hanno un intorno lineare e, dovendo formare due legami π sono ibridizzati sp. I rimanenti due C in entrambi questi due ultimi isomeri sono tetraedrici essendo coinvolti solo in legami singoli (σ) e sono quindi ibridizzati sp³.

d) acido nitrico (24 e⁻ di valenza): sostanze molecolari, caratterizzate da legami σ covalenti, polari che coinvolgono l'ossigeno legato tanto all'azoto che all'idrogeno. Questo O è ibridizzato sp³, non essendo coinvolto in legami π, mentre gli altri due ossigeni sono legati in due forme mesomere equivalenti, rispettivamente con un legame semplice ed un legame doppio ad N. In realtà questi ultimi due legami NO sono sperimentalmente eguali nella molecola e presentano un ordine di legame intermedio tra singolo e doppio con un sistema π delocalizzato esteso appunto ai due ossigeni e al N, tutti ibridizzati sp². La molecola è conseguentemente tutta planare, ad eccezione dell'H che potrà anche essere fuori dal piano che contiene gli altri 4 atomi. La molecola è fortemente polare e l'H dà origine ad importanti legami a H tra molecole, che quindi insieme alle altre interazioni dipolo-dipolo ed alle forze di dispersione rappresentano le significative forze intermolecolari di questa sostanza. Nonostante sia una molecola abbastanza piccola, il punto di ebollizione sarà abbastanza elevato (superiore a T ambiente), mentre a bassa T otterremo un solido molecolare.

4.A2-6.B2] Per le seguenti sostanze identificare la tipologia di legami che intervengono tra gli atomi e disegnare, ove pertinente le strutture di Lewis (considerando possibili isomeri), indicando quindi la geometria molecolare, eventuale

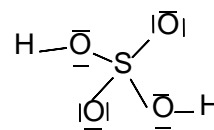
polarità e/o carica elettrica, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che le sostanze in questione possono formare nelle opportune condizioni: a) $C_2H_2Cl_2$, b) H_2SO_4 , c) NO_2 , d) CH_3COONa . Che ibridazione si può prevedere per gli atomi per cui è rilevante? Ove per una formula siano possibili più isomeri, quale presenta punto di ebollizione più elevato? (23 punti)

Svolgimento: a)



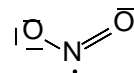
I tre isomeri del dicloroetilene (24 e⁻ di valenza) descritti dalla formula molecolare $C_2H_2Cl_2$ sono riportati sopra. Si tratta di 3 molecole caratterizzate da legami covalenti polari. I 2 carboni di queste molecole sono ibridizzati sp^2 e le molecole differiscono per il posizionamento relativo dei Cl sul doppio legame $C=C$. Due delle tre molecole (i. e ii.) sono polari perché il baricentro delle cariche (parziali) + differisce da quello delle cariche -. La terza (trans-1,2-dicloroetilene) è apolare. Per tutte avremo interazioni intermolecolari di tipo dispersivo mentre per le prime 2 avremo anche forze intermolecolari dipolo permanente-dipolo permanente. Tutti e tre formano solidi molecolari.

b) Acido solforico (32 e⁻ di valenza): S tetraedrico sp^3 e questa è l'ibridazione più plausibile anche per gli O, se consideriamo la struttura di Lewis indicata, che presenterà una carica formale +2 su S e -1 sui due O non legati ad H. In realtà è ragionevole considerare altre forme di risonanza in particolare quelle in cui gli O legati solo ad S sono legati con legami doppi, anche se queste hanno un peso abbastanza limitato. In queste forme S espande l'ottetto fino a 12 e⁻, mentre le cariche formali vanno a 0 su gli atomi di O e su S nella struttura con due doppi legami.

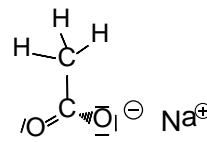


La molecola è polare perché, non coincidendo i baricentri delle cariche negative (O) con quello delle cariche positive (su H e S), la molecola ha un momento di dipolo $\neq 0$. Liquido solubile in acqua a temperatura ambiente; solido molecolare a bassa T. Dà legami a H di svariati tipi tra molecole.

c) NO_2 , biossido di azoto (17 e⁻ di valenza): è una specie molecolare covalente a geometria angolata, per la quale si ha un'ibridizzazione sp^2 dell'azoto e degli ossigeni. È un radicale piuttosto reattivo avendo un numero di elettroni dispari. Sono possibili, oltre l'altra ovvia forma di risonanza, altre forme (meno importanti per la maggiore elettronegatività di O e non rappresentate) che presentano uno dei due O con 7 elettroni, mentre N ne ha 8. I due legami NO sono sperimentalmente eguali nella molecola e presentano un ordine di legame intermedio tra singolo e doppio con un sistema π delocalizzato esteso appunto ai due ossigeni e al N, tutti ibridizzati sp^2 . Le forze intermolecolari tra molecole di NO_2 sono deboli e presenta quindi una T_c bassa. Non dà legami H, ma può accettarli da un partner opportuno.



d) CH_3COONa acetato di sodio (24 e⁻ di valenza); solido ionico a T ambiente, catione sodio e anione acetato, anione dell'acido acetico, C carbossilico e O sp^2 ; andrebbe indicata anche l'altra forma mesomera del tutto equivalente dell'anione, in cui le caratteristiche strutturali dei due ossigeni vengono scambiate. In realtà i due legami CO sono sperimentalmente eguali nell'anione e presentano un ordine di legame intermedio tra singolo e doppio, in un sistema π delocalizzato esteso appunto ai due ossigeni e al C, tutti ibridizzati sp^2 , con la carica negativa distribuita uniformemente su entrambi gli O. L'anione è conseguentemente tutto planare, ad eccezione degli H del metile che saranno fuori dal piano che contiene gli altri 4 atomi essendo il CH_3 -ibridizzato sp^3 . Interazione principali elettrostatiche ione-ione; interazioni dispersive molto meno importanti.



5.A1-7.B1] 14.0 g di rame puro al 94% vengono fatti reagire con acido solforico secondo la seguente reazione da bilanciare precisando che tipo di reazione è:



Calcolare la massa di acido solforico necessaria a far reagire l'intero quantitativo di Cu e la resa della reazione, sapendo che vengono prodotti 30.0 g di $CuSO_4$. (10 punti)

Svolgimento. La reazione bilanciata è: $Cu_{(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} \rightarrow CuSO_{4(aq)} + SO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

Le moli di rame sono pari a $n_{Cu} = 14.0 \text{ g} \cdot 0.94 / 63.55 \text{ g/mol} = 0.207 \text{ mol}$. Dato il rapporto stechiometrico tra Cu e H_2SO_4 , sono necessarie $n(H_2SO_4) = 0.207 \text{ mol} \cdot 2 = 0.414 \text{ moli}$ di acido e, data la sua massa molare $MM(H_2SO_4) = 98.07 \text{ g/mol}$, sono necessari $g(H_2SO_4) = 0.414 \text{ mol} \cdot 98.07 \text{ g/mol} = 40.6 \text{ g}$ di acido solforico.

La quantità prodotta di solfato di rame con una resa del 100% sarebbe pari a 0.207 mol, corrispondente a una massa di $0.207 \text{ mol} \cdot 159.602 \text{ g/mol} = 33.0 \text{ g}$. Poiché la quantità effettivamente prodotta è di 30.0 g la resa della reazione è $30.0 \text{ g} / 33.0 \text{ g} \cdot 100 = 91.0 \%$

5.A2-7.B2] 18.7 g di argento puro al 98% vengono posti in soluzione con acido solforico e avviene la seguente reazione da bilanciare precisando che tipo di reazione è: $\text{Ag}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{SO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Calcolare la massa di acido solforico necessaria a far reagire l'intero quantitativo di Ag e la resa della reazione, sapendo che vengono prodotti 19.0 g di solfato d'argento. **(10 punti)**

Svolgimento. La reazione bilanciata è $2\text{Ag}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{SO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Le moli di argento sono pari a $n_{\text{Ag}} = 18.7 \text{ g} \cdot 0.98 / 107.87 \text{ g} = \text{mol} = 0.170 \text{ moli}$. Dato il rapporto stechiometrico tra Ag e H_2SO_4 , sono necessarie $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.170 \text{ moli}$ di acido e, data la sua massa molare $MM(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.07 \text{ g/mol}$, sono necessari $g(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.170 \text{ mol} \cdot 98.07 \text{ g/mol} = 16.7 \text{ g}$ di acido solforico.

La quantità prodotta di solfato di argento con una resa del 100% sarebbe pari a $0.170 \text{ mol}/2 = 0.0850 \text{ mol}$, corrispondente a una massa di $0.0850 \text{ mol} \cdot 311.80 \text{ g/mol} = 26.5 \text{ g}$. Poiché la quantità effettivamente prodotta è di 19.0 g la resa della reazione è $19.0 \text{ g} / 26.5 \text{ g} \cdot 100 = 71.7 \%$.

6.A1-1.B1] Scrivere utilizzando le formule opportune, completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche gli stati di aggregazione plausibili di reagenti e prodotti a 25°C, e come possiamo classificare ciascuna reazione (acido-base/neutralizzazione, redox, ecc.) motivando opportunamente **(12 punti)**:

(a) ammoniaca + acido fluoridrico in acqua \rightarrow (b) magnesio più acqua \rightarrow (c) ossido di calcio + acqua \rightarrow

Svolgimento:

(a) $\text{NH}_{3(aq)} + \text{HF}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{F}^-_{(aq)}$ *reazione di base debole con acido debole*

(b) $\text{Mg}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(aq)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$ *reaz. red-ox, Mg si ossida, H_2O si riduce*

(c) $\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$ *reazione acido/base ossido metallo 2° gruppo con acqua*

6.A2-1.B2] Scrivere utilizzando le formule opportune, completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche gli stati di aggregazione plausibili di reagenti e prodotti a 25°C, e come possiamo classificare ciascuna reazione (acido-base/neutralizzazione, redox, ecc.) motivando opportunamente **(12 punti)**:

(a) nichel + acido cloridrico acquoso \rightarrow + (b) anidride carbonica + acqua \rightarrow (c) idrossido di sodio + acido nitrico in acqua \rightarrow

Svolgimento:

(a) $\text{Ni} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$ *reazione red-ox, Ni si ossida H^+ si riduce*

(b) $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ *reazione di un ossido di non metallo con H_2O*

$\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ *reazione di acido debole con H_2O (acido)*

(c) $\text{NaOH}_{(aq)} + \text{HNO}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{Na}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ *reazione di base forte con acido forte*

7.A1-5.B1] Spiegate, motivando in dettaglio, perché a pressione ambiente Li è solido con punto di fusione un po' superiore a T ambiente, Br_2 è un liquido che bolle un po' sopra T ambiente, mentre HCl è gassoso a T ambiente. **(12 punti)**

Svolgimento: A pressione e temperatura ambiente, il litio forma un cristallo metallico caratterizzato dal legame metallico, in cui gli atomi di Li mettono in condivisione il loro elettrone di valenza. Un cristallo metallico può essere descritto come un serie di cationi immersi in un "mare" di elettroni e le interazioni sono sostanzialmente di tipo elettrostatico (legame chimico metallico ad elettroni delocalizzati) e quindi abbastanza intense da spiegare lo stato di aggregazione del litio a P e T ambiente. La sua temperatura di fusione non è molto elevata in quanto ogni atomo di Li mette in condivisione un unico elettrone, avendo configurazione elettronica $1s^2, 2s^1$. Il bromo forma delle molecole biatomiche, che essendo perfettamente apolari, interagiscono solo grazie a forze di London, che risultano però relativamente intense a causa del volume elevato delle molecole. Gli atomi di bromo sono infatti abbastanza grandi e polarizzabili e le forze intermolecolari sono quindi abbastanza intense da determinare lo stato di aggregazione di Br_2 . La temperatura di ebollizione sarà non troppo elevata, dato che le forze di London sono comunque piuttosto deboli. L'acido cloridrico, pur essendo una molecola polare e che può quindi dar luogo sia a forze dipolo-dipolo che a forze di London, è di dimensioni molto ridotte che determinano delle forze intermolecolari con intensità prossima all'energia cinetica delle molecole a T e P ambiente. Le molecole interagiscono debolmente e lo stato di aggregazione è gassoso a T e P ambiente.

7.A2-5.B2] Spiegate motivando in dettaglio perché a pressione ambiente NH_3 è gassosa a T ambiente mentre, per diverse ragioni, Na e I_2 sono entrambi solidi a T ambiente, anche se entrambi hanno punti di fusione e punti di ebollizione non elevatissimi. **(12 punti)**

Svolgimento: L'ammoniaca è una molecola polare che può instaurare interazioni dipolo-dipolo, forze di London e legami a idrogeno. D'altra parte, essendo formata di atomi di dimensioni molto ridotte, l'ammoniaca ha un volume

esiguo e quindi forze dispersive molto deboli, e questi aspetti determinano il suo stato di aggregazione a T e P ambiente. Il sodio è un metallo e come tale forma un cristallo metallico tramite la formazione del legame metallico, in cui gli atomi di Na mettono in condivisione il loro elettrone di valenza. Un cristallo metallico può essere descritto come un serie di cationi immersi in un “mare” di elettroni (legame chimico metallico ad elettroni delocalizzati) e le interazioni sono sostanzialmente di tipo elettrostatico e quindi abbastanza intense da spiegare lo stato di aggregazione del sodio a temperatura ambiente. La sua temperatura di fusione non è molto elevata in quanto ogni atomo di Na mette in condivisione un unico elettrone, avendo configurazione elettronica [Ne], $3s^1$. Lo iodio forma delle molecole biatomiche, che essendo perfettamente apolari, interagiscono solo grazie a forze di London, che risultano però relativamente intense a causa del volume delle molecole. Gli atomi di iodio sono infatti abbastanza grandi e polarizzabili e le forze intermolecolari sono quindi abbastanza intense da determinare lo stato di aggregazione di I_2 . La temperatura di ebollizione sarà non troppo elevata, dato che le forze di London sono comunque deboli.