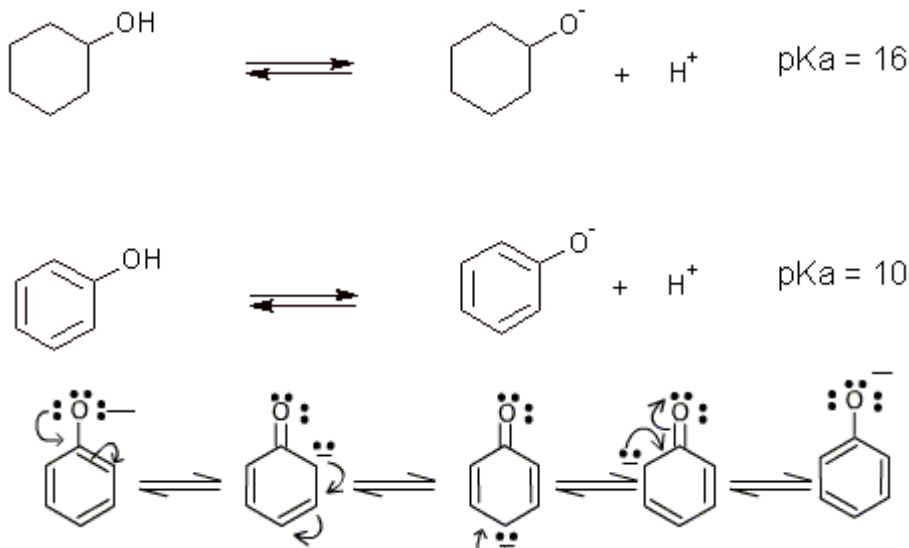


1A]= 5B] Il fenolo, che ha formula C_6H_5OH ed è in pratica un benzene con un gruppo funzionale alcolico, ha una $pK_a = 9.95$, mentre il cicloesanololo ($C_6H_{11}OH$) che è un derivato a del cicloesano, ha una $pK_a = 16$. Individuare quale di questi due composti organici è l'acido più forte e discuterne l'acidità di in base alle loro formule di struttura e a quelle della loro base coniugata, considerando anche eventuali strutture di risonanza. **(10 punti)**



Svolgimento: La specie più acida tra fenolo e cicloesanololo è quella con pK_a minore perché questo valore è $-\log K_a$ e K_a indica la propensione di un composto a dissociarsi in ioni H^+ e base coniugata in soluzione acquosa. Quindi il fenolo è la specie più acida. Disegnando le formule di struttura del fenolato e del cicloesanolato si può notare che la base coniugata del fenolo mostra diverse strutture di risonanza grazie al suo anello aromatico. La carica negativa risultante dalla dissociazione dello ione H^+ viene distribuita su tutto l'anione nel caso del fenolo portando ad una maggiore stabilizzazione rispetto all'anione ottenuto dalla dissociazione acida del cicloesanololo, che non possiede una struttura elettronica aromatica.

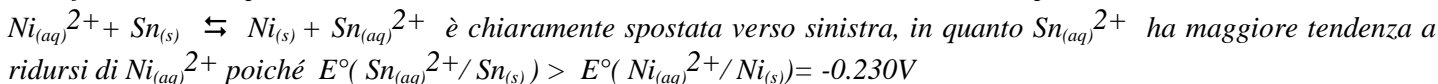
2A] = 4B] Una sbarra di stagno metallico del peso di 50.0 g viene immersa in una soluzione acquosa 1.000 M di cloruro di Ni, avente un volume di 1.000 L. Dite se si ha una reazione o meno, motivando opportunamente. Se si ha una reazione, determinate il rapporto tra le concentrazioni di ioni di nichel e ioni stagno in soluzione all'equilibrio.

(10 punti).

Svolgimento: Quello che potrebbe succedere, in linea di principio, è l'ossidazione dello $Sn_{(s)}$ e la riduzione di $Ni_{(aq)}^{2+}$. Per capire cosa succede bisogna considerare le due semireazioni di riduzione:



Il confronto dei due potenziali ci dice che in condizioni standard la reazione redox complessiva:



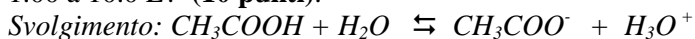
Mentre le specie che compaiono a sinistra nella reazione $Ni_{(aq)}^{2+}$ sono in condizioni standard: $[Ni_{(aq)}^{2+}] = 1.00 M$, $a_{Sn(s)} = 1.0$, le specie a destra sono assenti inizialmente, quindi Q per la reazione è 0. La reazione dovrà quindi avvenire da sinistra verso destra andando a formare $Ni_{(s)}$ e $Sn_{(aq)}^{2+}$.

La $K_{(eq)}$ della reazione sarà data da: $[Sn_{(aq)}^{2+}]_{(eq)}/[Ni_{(aq)}^{2+}]_{(eq)} = \exp(-\Delta G^\circ_{(reaz.)/RT}) = \exp(nF\Delta E^\circ_{(reaz.)/RT})$

$$nF\Delta E^\circ_{(reaz.)/RT} = 2 \cdot 96500(-0.093)J/(298 \cdot 8.3145) = -7.24 \quad K_{(eq)} = 7.14 \cdot 10^{-4} = [Sn_{(aq)}^{2+}]_{(eq)}/[Ni_{(aq)}^{2+}]_{(eq)}$$

Quindi, in accordo con le previsioni qualitative la reazione è complessivamente spostata verso sinistra ma si formerà una piccola quantità di $Ni_{(s)}$ e di $Sn_{(aq)}^{2+}$

3A]= 8B] Si diluisce con acqua una soluzione di acido acetico ($K_a = 1.80 \cdot 10^{-5}$) avente pH = 3.0, portandola da un volume di 1.00 L a 10.0 L. Quale sarà il pH della soluzione risultante? Se invece la soluzione a pH 3.0 fosse stata di acido iodidrico e non di acido acetico, quale sarebbe stato il pH della soluzione risultante da una diluizione con acqua da 1.00 a 10.0 L? **(10 punti).**



$$Concentrazione\ iniziale\ acido\ acetico = [CH_3COOH]_i = c_{Ai} \quad [H_3O^+]_i = [CH_3COO^-]_i = c_{H+i} = 10^{-3}$$

$$K_a = 1.80 \cdot 10^{-5} = (c_{H+i})^2 / (c_{Ai} - c_{H+i}) \approx 10^{-6} / c_{Ai} \quad c_{Ai} \approx 10^{-6} / 1.80 \cdot 10^{-5} = 5.6 \cdot 10^{-2} M$$

Portando il volume della soluzione da 1.00 a 10.0 L $c_{Ad} \approx 5.6 \cdot 10^{-2} \text{ moli} / 10.0 \text{ L} = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$[H_3O^+]_d = c_{H+d}$ si ricava facilmente: $K_a = 1.80 \cdot 10^{-5} \approx (c_{H+d})^2 / (c_{Ad} \cdot c_{H+d})$

$c_{H+d} = (1.80 \cdot 10^{-5} \cdot c_{Ad})^{1/2} = (1.80 \cdot 10^{-5} \cdot 5.56 \cdot 10^{-3})^{1/2} = (10.0 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 3.16 \cdot 10^{-4}$

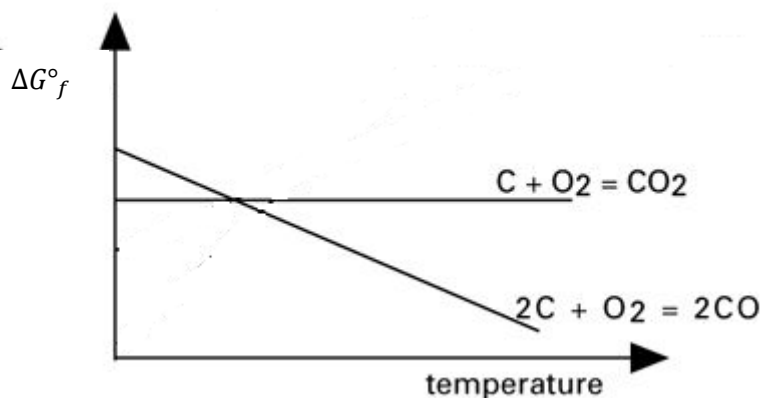
e quindi, nonostante la soluzione sia stata diluita di un fattore 10 la $[H_3O^+]_d$ è ca 1/3 $[H_3O^+]_i$

$pH = -0.50 + 4 = 3.50$

Se invece la soluzione fosse stata di HI (un acido fortissimo), che è sempre completamente dissociato avremmo avuto a $pH = 3$: $[HI]_i = [H_3O^+]_i = 10^{-3}$ invece, diluendo la soluzione a 10.0 L: $[HI]_d = 10^{-4} = [H_3O^+]_d$ e $pH = 4$

4A]=2B] Il carbonio brucia all'aria formando CO e CO₂ a seconda della temperatura. Utilizzando i dati forniti alla fine dell'esercizio, disegnare un grafico qualitativo dei ΔG° di formazione di CO e CO₂ in funzione della temperatura e spiegare quale dei due composti si forma preferenzialmente ad elevata temperatura e quale a temperatura bassa ($\Delta H^\circ_{f(CO_2)} = -390 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta H^\circ_{f(CO)} = -110 \text{ kJ/mol}$ a 25 °C). **(10 punti)**

Svolgimento:



$\Delta H^\circ_f < 0$ per entrambe le reazioni con $\Delta H^\circ_{f(CO)} > \Delta H^\circ_{f(CO_2)}$, mentre $\Delta S^\circ_f(CO_2) \approx 0$ e $\Delta S^\circ_f(CO) > 0$, vista la differente variazione di moli gassose. Dato che $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, la formazione di CO₂ sarà favorita a basse temperature e quella di CO ad alte temperature. La temperatura dove si ha questa inversione è corrisponde a quella dove $\Delta G^\circ_{f(CO)} = \Delta G^\circ_{f(CO_2)}$ e quindi: $\Delta H^\circ_{f(CO)} - T\Delta S^\circ_{f(CO)} = \Delta H^\circ_{f(CO_2)} - T\Delta S^\circ_{f(CO_2)}$

$$T = \frac{\Delta H^\circ_{f(CO_2)} - \Delta H^\circ_{f(CO)}}{\Delta S^\circ_{f(CO_2)} - \Delta S^\circ_{f(CO)}}$$

5A]=9B] Spiegare in breve perché nel primo periodo della tavola periodica si hanno 2 elementi, 8 nel terzo, 18 nel quarto. **(10 punti)**

Svolgimento: La struttura della tavola periodica riflette la configurazione elettronica degli elementi, ed in particolare quello dello strato esterno (di valenza) degli atomi degli elementi. Nei primi due periodi, aumentando via via il numero degli elettroni negli atomi, si ha il riempimento successivo degli orbitali con numero quantico principale n uguale a 1 per il 1° periodo, con $n = 2$ per il secondo periodo. Poiché il numero quantico del momento angolare l è dato da $0 \leq l \leq n-1$, con $n = 1$ e quindi per il primo periodo si ha solo l'orbitale con $l = 0$, cioè 1s che può ospitare un massimo di 2 elettroni, e quindi ci sono due elementi. Con $n = 2$, per il secondo periodo si ha per l : $0 \leq l \leq 1$ mentre, poiché per il numero quantico magnetico del momento angolare m_l si ha $-l \leq m_l \leq l$, quindi possiamo avere i seguenti quattro orbitali: 2s ($n = 2, l = 0, m_l = 0$) e i tre 2p ($n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, 1$). Riempendo progressivamente questi 4 orbitali potremo sistemare appunto 8 atomi che hanno fino a 8 elettroni nello strato di valenza con $n = 2$. Nel terzo periodo avremo elementi che hanno un numero di elettroni > 10 e quindi vanno progressivamente a sistemare i loro elettroni di valenza nello strato con $n = 3$. In linea di principio ci attenderemmo quindi di avere 18 atomi in quanto possiamo sistemare fino a 18 elettroni in tale strato. Tuttavia la sistemazione in periodi della tavola periodica riflette il fatto che l'energia dei livelli energetici in atomi polielettronici non dipendono soltanto dal numero quantico principale n , ma anche e considerevolmente da l : in particolare il sottolivello 4s ($n = 4, l = 0$) ed il 3d ($n = 3, l = 2$) hanno energie molto vicine, mentre sono nettamente più instabili del livello sottolivello 3p ($n = 3, l = 1$), per cui il terzo periodo termina appunto con il riempimento del sottolivello 3p, e quindi come per il secondo periodo avremo 8 elementi. Poiché si ha pure che il sottolivello 5s ($n = 5, l = 0$) ha energia molto simile al 4d ($n = 4, l = 2$), e in questo caso anche al 4f ($n = 4, l = 3$), anche

il 4° periodo termina dopo aver riempito il sottolivello 4s, il vicino sottolivello 3d e il 4p. Poiché appunto per orbitali d si ha $l = 2$, ne consegue che $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$, e si hanno 5 orbitali 3d, in cui possono sistemare fino a 10 elettroni. Conseguentemente nel 4° periodo possiamo aggiungere via fino a 18 elettroni ed avremo 18 elementi.

6A]=10B] La decomposizione $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$ ha una costante di velocità pari a $7.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Considerando con attenzione le unità di misura della costante, quale sarà l'ordine complessivo di questa reazione? Calcolate quindi il tempo di dimezzamento di questa reazione e determinate quanto tempo sarà necessario perché la concentrazione di H_2O_2 passi da 1.00 M a 0.10M. **(8 punti)**

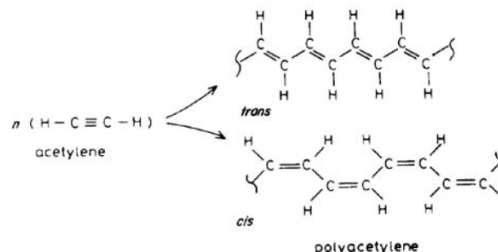
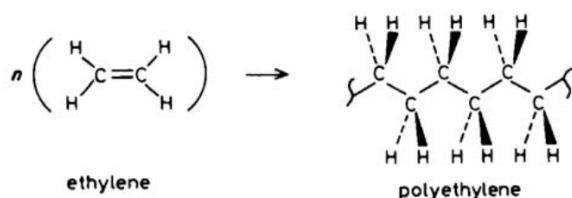
Soluzione: la velocità di reazione è data da: $v = -d[\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}]/dt$. Possiamo ragionevolmente ipotizzare che la legge cinetica (equazione cinetica) sia data da: $v = k_{\text{cin}} [\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}]^\alpha$ e, poiché la v ha dimensioni (mol s^{-1}) se k_{cin} ha dimensioni (s^{-1}) ne segue che $\alpha = 1$ e l'ordine complessivo della reazione è 1. Il tempo di dimezzamento si può determinare facilmente integrando: $v = -d[\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}]/dt = k_{\text{cin}} [\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}]$ da cui $\ln [\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}]_t - \ln [\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}]_i = -k_{\text{cin}} t$ e quindi $t_{0.5} = \ln 2 / k_{\text{cin}} = 9.90 \cdot 10^2 \text{ s}$.
 $t_{0.1} = \ln 10 / k_{\text{cin}} = 3.29 \cdot 10^3 \text{ s}$.

7A]=1B] Si ha una miscela gassosa contenente elio e azoto. Come sarà possibile separare questi i due gas in modo abbastanza semplice? **(8 punti)**

Svolgimento: le forze intermolecolari nei due gas sono molto diverse in quanto la polarizzabilità di He è molto minore che per N_2 , essendo questa molecola molto più grande. Possiamo quindi affermare con sicurezza che la temperatura critica di N_2 sarà nettamente maggiore di quella di He e raffreddando la nostra miscela gassosa poco sotto la temperatura critica di N_2 potremmo liquefare N_2 per compressione, mentre He resterà in fase gas, consentendo quindi la separazione delle due sostanze.

8A]=3B] Disegnate le formule di struttura a) dell'etilene (etene), b) del polietilene, c) dell'acetilene (etino) e d) del poliacetilene, indicando la geometria, l'ibridazione degli atomi di C e possibili forme di risonanza se pertinenti. In che stato di aggregazione si trovano a temperatura ambiente questi composti? Perché? Spiegate anche perché è ragionevole che il polietilene sia un polimero molto più flessibile del poliacetilene. **(12 punti)**

Svolgimento:



a) L'etilene ha una geometria trigonale planare per ogni carbonio e complessivamente co-planare. I carboni sono ibridizzati sp^2 e quindi si instaura un doppio legame tra i due con un orbitale di legame σ e uno π . Nessuna forma di risonanza.

b) Il polietilene ha i carboni con geometria tetraedrica (ibridazione sp^3) e la conformazione più stabile sarà quella lineare estesa. Nessuna forma di risonanza.

c) L'acetilene ha una geometria lineare in quanto i carboni sono ibridizzati sp e quindi si instaura un triplo legame con un orbitale di legame σ e due π . Nessuna forma di risonanza.

d) Il poliacetilene ha una geometria trigonale planare attorno ad ogni carbonio (ibridazione sp^2) e presenta due possibili conformazioni (cis e trans, quest'ultima la più stabile). La forma risonanza è lungo la catena e i doppietti elettronici possono esser delocalizzati tra un carbonio ed i suoi prossimi vicini. Per questo motivo presenta modeste proprietà di conducibilità elettrica.

Per quanto riguarda gli stati d'aggregazione di etilene ed acetilene saranno gassosi a temperatura ambiente date le modeste forze intermolecolari di questi composti (forze dispersive di London, grazie ai loro doppietti elettronici π -polarizzabili). I due polimeri invece si presenteranno solidi a temperatura ambiente date le loro dimensioni che determinano un numero maggiore di interazioni intermolecolari per macromolecola.

La catena del polietilene presenta legami singoli e quindi ci si aspetta una maggiore flessibilità vista la possibilità di rotazione di questi legami, mentre visto che i doppi legami non possono ruotare, ci si aspetta una maggiore rigidità per il poliacetilene. Il primo è infatti più solubile rispetto al secondo.

9A]=7B] Considerare la reazione: $\text{HCl}_{(aq)} + \text{Na}_2\text{S}_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{NaCl}_{(aq)}$. Bilanciare la reazione e calcolare le quantità in moli di prodotti che si possono ottenere da 1 L di soluzione acquosa in cui sono stati disciolti 20 g di HCl e 72 g di Na_2S considerando una resa del 76%. Calcolare inoltre il volume che occupa la quantità di H_2S prodotto ad una pressione di 0.8 atm e a 50 °C, considerando H_2S come gas ideale. **(10 punti)**

Svolgimento A: Reazione Bilanciata: $2\text{HCl}_{(aq)} + \text{Na}_2\text{S}_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(g)} + 2\text{NaCl}_{(aq)}$

Il rapporto stechiometrico HCl:Na₂S corrisponde a 2:1 quindi $n_{\text{Na}_2\text{S}} = n_{\text{HCl}}/2$

$$n_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}}/MM_{\text{HCl}} = 20 \text{ g}/(36.458 \text{ g/mol}) = 0.549 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{S}} = m_{\text{Na}_2\text{S}}/MM_{\text{Na}_2\text{S}} = 72 \text{ g}/(78.043 \text{ g/mol}) = 0.923 \text{ mol}$$

Il rapporto tra le moli effettive di reagenti si calcola come $n_{\text{HCl}}/n_{\text{Na}_2\text{S}} = 0.595 < 2:1$

Quindi l'HCl è in difetto e sarà il reagente limitante.

*Teoricamente (con resa del 100%) 0.549 mol di HCl reagiranno con $n_{\text{HCl}}/2 = 0.275 \text{ mol}$ di Na_2S a dare $n_{\text{H}_2\text{S}}(\text{teor.}) = 0.275 \text{ mol}$ e $n_{\text{NaCl}}(\text{teor.}) = 0.549 \text{ mol}$. Considerando la resa del processo $\eta = 0.76$: $n_{\text{H}_2\text{S}}(\text{sper.}) = n_{\text{H}_2\text{S}}(\text{teor.}) * \eta = 0.275 \text{ mol} * 0.76 = 0.209 \text{ mol}$ e $n_{\text{NaCl}}(\text{sper.}) = n_{\text{NaCl}}(\text{teor.}) * \eta = 0.549 \text{ mol} * 0.76 = 0.417 \text{ mol}$.*

*Quindi il volume di H_2S ottenuto corrisponde a $V_{\text{H}_2\text{S}} = n_{\text{H}_2\text{S}} * R * T / P = 0.209 \text{ mol} * 0.082 \text{ L} * \text{atm} / (\text{K} * \text{mol}) * 323.15 / 0.8 \text{ atm} = 6.923 \text{ L}$*

Svolgimento B:

Reazione Bilanciata: $2\text{HCl}_{(aq)} + \text{Na}_2\text{S}_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(g)} + 2\text{NaCl}_{(aq)}$

Il rapporto stechiometrico HCl:Na₂S corrisponde a 2:1 quindi $n_{\text{Na}_2\text{S}} = n_{\text{HCl}}/2$

$$n_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}}/MM_{\text{HCl}} = 45 \text{ g}/(36.458 \text{ g/mol}) = 1.234 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{S}} = m_{\text{Na}_2\text{S}}/MM_{\text{Na}_2\text{S}} = 33 \text{ g}/(78.043 \text{ g/mol}) = 0.423 \text{ mol}$$

Il rapporto tra le moli effettive di reagenti si calcola come $n_{\text{HCl}}/n_{\text{Na}_2\text{S}} = 2.917 > 2:1$

L'HCl è in eccesso e Na_2S sarà il reagente limitante.

*Quindi, teoricamente (con resa del 100%), 0.423 mol di Na_2S reagiranno con $n_{\text{Na}_2\text{S}} * 2 = 0.846 \text{ mol}$ di HCl a dare $n_{\text{H}_2\text{S}}(\text{teor.}) = 0.423 \text{ mol}$ e $n_{\text{NaCl}}(\text{teor.}) = 0.846 \text{ mol}$. Considerando la resa del*

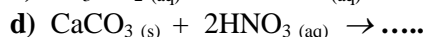
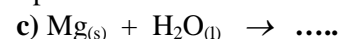
*processo $\eta = 0.92$: $n_{\text{H}_2\text{S}}(\text{sper.}) = n_{\text{H}_2\text{S}}(\text{teor.}) * \eta = 0.423 \text{ mol} * 0.92 = 0.389 \text{ mol}$ e $n_{\text{NaCl}}(\text{sper.}) =$*

$$n_{\text{NaCl}}(\text{teor.}) * \eta = 0.846 \text{ mol} * 0.92 = 0.778 \text{ mol}.$$

*Quindi il volume di H_2S ottenuto corrisponde a $V_{\text{H}_2\text{S}} = n_{\text{H}_2\text{S}} * R * T / P = 0.389 \text{ mol} * 0.082$*

$$\text{L} * \text{atm} / (\text{K} * \text{mol}) * 333.15 / 0.9 \text{ atm} = 11.81 \text{ L}$$

10A]=6B] Completare le seguenti reazioni, bilanciando opportunamente, indicando di che tipo di reazione si tratta, gli stati di aggregazione dei prodotti a T_{amb} , e, ove pertinente, qualitativamente, anche il pH risultante:



(12 punti)

Svolgimento:

a) $\text{CH}_3\text{NH}_2_{(aq)} + \text{HCOOH}_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+_{(aq)} + \text{HCOO}^-_{(aq)}$ *reaz. acido-base, pH circa neutro (leggermente acido), i prodotti rimangono in soluzione*

b) $\text{FeCl}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+}_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$; *dissoluzione di un sale ed idrolisi acida del catione che "proviene" da una base debole; pH acido*

c) $\text{Mg}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$ *reaz. red-ox, pH nettamente basico, formazione di gas idrogeno da soluzione*

d) $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{HNO}_{3(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{NO}_3^-_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightleftharpoons$
 $\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{NO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{NO}_3^-_{(aq)} + \text{CO}_2_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{NO}_3^-_{(aq)} + \text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
dissoluzione di un carbonato e reaz. acido-base (spostamento di un carbonato dai suoi sali da parte di un acido forte, pH inizialmente abbastanza acido con formazione di acido carbonico), formazione di anidride carbonica da soluzione con conseguente parziale innalzamento del pH.