

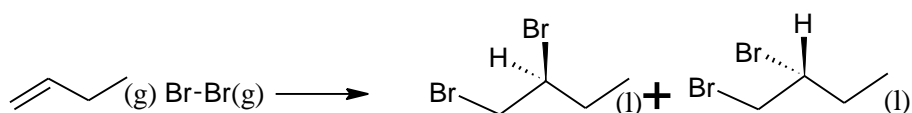
## Esercitazione 16-SQUADRA 2

1) L' 1-butene reagisce con il Bromo molecolare a temperature prossime a quelle ambiente in solventi organici generando 1,2-dibromobutano. Scrivere la struttura di Lewis di reagenti e prodotti e prevedere se sono possibili più isomeri. Determinare l'entalpia standard di reazione impiegando sia i  $\Delta H^\circ_f$  che i  $\Delta H^\circ_{\text{legame}}$ . Esistono differenze tra i due valori? Se sì, motivare la discrepanza. Indicare quanto calore viene scambiato dalla reazione di formazione di 250 g di 1,2-dibromobutano. E' possibile fare ipotesi su che tipo di contributo entropico sarà presente e come la temperatura influirà sull'equilibrio?

Dati in kJ/mol:

$\Delta H^\circ_f(1\text{-butene(g)}) = -0.63$ ;  $\Delta H^\circ_f(1,2\text{-dibromobutano(l)}) = -92.93$  ;  $\Delta H^\circ(\text{Br-Br})=193$ ,  $\Delta H^\circ(\text{C-Br})=276$ ,  $\Delta H^\circ(\text{C-H})=412$ ,  $\Delta H^\circ(\text{C-C})=348$ ,  $\Delta H^\circ(\text{C=C})=612$

R: Si tratta di una reazione di alogenazione di alcheni NON radicalica, la quale porta alla formazione dell'alcano 1,2-disostituito.



Il reagente di partenza, l'1-butene, è un alchene terminale. Non ha centri stereogenici e non c'è possibilità di isomeria cis-trans. Per questa specie, quello riportato è l'unico isomero possibile. Dalla sua bromurazione, invece, si generano due enantiomeri, in quanto il C2 diventa un centro stereogenico: sono, di conseguenza, possibili due configurazioni.

Per il calcolo dell'entalpia standard di reazione a partire dalle entalpie standard di formazione sfruttiamo una derivazione della legge di Hess, secondo la quale

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \sum \Delta H^\circ_f(\text{PRODOTTI}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{REAGENTI})$$

Nel nostro caso avremo quindi

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = (\Delta H^\circ_f(1,2\text{-dibromobutano(l)}) - \Delta H^\circ_f(1\text{-butene(g)}) = -92.93 + 0.63 = -92.30 \text{ kJ/mol}$$

Un ragionamento analogo può essere fatto a partire dalle entalpie di legame. Nello specifico;

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \sum \Delta H^\circ_B(\text{Legami rotti}) - \sum \Delta H^\circ_B(\text{Legami formati})$$

Nella reazione in esame abbiamo la rottura di un doppio legame C=C, la rottura di un legame semplice Br-Br, la formazione di un legame semplice C-C e la formazione di due legami semplici C-Br.

$$\Delta H^{\circ}\text{reazione} = (\Delta H^{\circ}\text{B}(\text{C}=\text{C}) + \Delta H^{\circ}\text{B}(\text{Br}-\text{Br})) - (\Delta H^{\circ}\text{B}(\text{C}-\text{C}) + 2 \Delta H^{\circ}\text{B}(\text{C}-\text{Br})) =$$

$$(612 + 193) - (348 + 2 \times 276) = -95 \text{ kJ/mol}$$

Esiste una discrepanza tra l'entalpia di reazione calcolata a partire dalle entalpie standard di formazione piuttosto che dalle entalpie standard di legame. Ciò deriva dal fatto che le entalpie standard di legame sono valori medi, che non considerano lo stato di aggregazione della materia e le possibili interazioni intermolecolari correlate, al contrario delle entalpie standard di formazione, che sono specifiche per la molecola e lo stato in oggetto. La differenza è sensibile, in quanto in questo caso il prodotto della reazione è liquido.

Il valore di entalpia di reazione è riferito ad una mole di sostanza. La quantità di calore correlata alla formazione di 250 g di 1,2-dibromobutano sarà quindi:

$$n(1,2\text{-dibromobutano}) = m(\text{g})/\text{MM}(\text{g/mol}) = 250 \text{ g} / 215.91 \text{ g/mol} = 1.157 \text{ mol}$$

$$\text{calore} = \Delta H^{\circ}\text{reazione} (\text{kJ/mol}) \times n \text{ mol} = -92.30 \text{ kJ/mol} \times 1.157 \text{ mol} = 106.83 \text{ kJ}$$

N.B. Nel calcolo usiamo il  $\Delta H^{\circ}\text{reazione}$  derivante dai  $\Delta H^{\circ}\text{f}$ , in quanto più rappresentativo della situazione reale.

E' possibile prevedere che la variazione di entropia sia MINORE di zero, in quanto passiamo da una situazione più disordinata (reagenti allo stato gassoso) ad una più ordinata (prodotti allo stato liquido).

Avendo un contributo entropico minore di zero ( $\Delta S^{\circ}\text{reazione} < 0$ ), l'aumento della temperatura rende il  $\Delta G^{\circ}\text{reazione}$  più positivo, sfavorendo la reazione. Inoltre la reazione è esotermica, quindi un aumento di temperatura sposta l'equilibrio verso sinistra (possiamo considerare il calore come un prodotto della reazione). Una descrizione matematica più accurata può essere fornita dall'equazione di Van't Hoff.

2) A 975°C il carbonato di ammonio si decompone secondo la reazione



In un recipiente da 5 L vengono posti 460 g di carbonato di ammonio ed il tutto viene riscaldato alla temperatura di 975°C. Noto che  $K_p = 97$ , determinare il valore delle pressioni parziali delle specie

all'equilibrio. Cosa accade all'equilibrio quando vengono aggiunti 6 g di acqua? e quando viene aumentata la pressione?

R: L'equilibrio in questione riguarda la decomposizione termica del carbonato di ammonio, a dare ammoniaca, anidride carbonica ed acqua. Per prima cosa bilanciamo la reazione ed, in funzione della stechiometria della reazione, indichiamo come variano le quantità di reagenti e prodotti.

$$n(\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(s)} = m(g) (\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(s)} / \text{MM}(g/\text{mol}) (\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(s)} = 460 \text{ g} / 96.09 \text{ g/mol} = 4.79 \text{ mol}$$



inizio	4.79	0	0	0
equil.	4.79-x	2x	x	x

L'espressione della K<sub>p</sub> sarà

$$K_p = p^2(\text{NH}_3) \times p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2\text{O})$$

che, noto che  $p = nRT/V$ , potrà essere riscritta come

$$K_p = 4x^4 (RT/V)^4$$

Noti K<sub>p</sub>, T e V, determiniamo  $x = 0.108 \text{ mol}$ , dal quale ricaviamo le pressioni parziali delle specie

$$p_{\text{NH}_3} = (2x) \times (RT/V) = 2 \times 0.108 \times (0.082 \times 1248/5) = 4.43 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = (x) \times (RT/V) = 0.108 \times (0.082 \times 1248/5) = 2.22 \text{ atm}$$

Qualitativamente, l'aggiunta di acqua sposterà l'equilibrio verso sinistra, in quanto l'acqua è un prodotto della reazione. L'aumento di pressione sposta l'equilibrio verso la parte in cui sono presenti il minor numero di molecole. Nel nostro caso, un aumento di pressione sposterà l'equilibrio verso sinistra.

3) Sono dati 35 mL di una soluzione 0.2 M di NH<sub>3</sub>. Determinare il pH:

a) all'istante iniziale;

b) dopo l'aggiunta di 15 mL di una soluzione 0.2 M di HNO<sub>3</sub>;

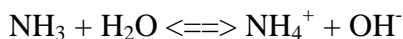
c) all'equivalenza;

d) dopo l'aggiunta di 40 mL di una soluzione 0.2 M di HNO<sub>3</sub>

$$(K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5})$$

R: a) istante iniziale

All'istante iniziale ci troviamo di fronte ad una soluzione di una base debole,  $\text{NH}_3$ . L'equilibrio in gioco è quindi



regolato da  $K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$

Noto che  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$  e supponendo che, in quanto base debole,  $[\text{NH}_3] = C_b$  (concentrazione iniziale della base), potremo scrivere

$$[\text{OH}^-] = (K_b \times C_b)^{1/2} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.2) = 1.897 \times 10^{-3} < 5\% C_b, \text{ quindi accettabile}$$

Possiamo quindi calcolare  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1.897 \times 10^{-3}) = 2.72$ , da cui otteniamo

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.72 = 11.28$$

b) dopo l'aggiunta di 15 mL di una soluzione 0.2 M di  $\text{HNO}_3$

$\text{NH}_3$ , base debole, reagisce con  $\text{HNO}_3$  (acido forte) generando un sale (nitrato di ammonio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ed acqua, secondo la reazione



Calcoliamo le moli iniziali di  $\text{NH}_3$  e di  $\text{HNO}_3$ , dei quali conosciamo concentrazione molare e volume.

$$n\text{NH}_3 = 0.2 \text{ mol/L} \times 0.035 \text{ L} = 0.007 \text{ mol}$$

$$n\text{HNO}_3 = 0.2 \times 0.015 \text{ L} = 0.003 \text{ mol}$$

Nota la stechiometria della reazione, possiamo quindi dire che



inizio	0.007	0.003	0	0	0
equilibrio	0.004	0	0.003	0.003	0.003

Al "termine" della reazione rimarranno in soluzione gli ioni  $\text{NH}_4^+$  ed  $\text{NO}_3^-$ , l'acqua e l'ammoniaca. Ci troviamo di fronte ad una soluzione tampone, formata dall'ammoniaca (base debole) e dallo ione

ammonio (che proviene dalla dissociazione del nitrato di ammonio, sale di quella base debole con un acido forte). Supponendo che l'equilibrio di dissociazione basica dell' $\text{NH}_3$  sia poco spostato a destra e che l'idrolisi del sale sia trascurabile, possiamo determinare la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  con l'equazione di Henderson-Hasselbach.

$$[\text{OH}^-] = K_b \times C_b / C_s$$

dove  $K_b$  è la costante di dissociazione basica dell'ammoniaca,  $C_b$  è la concentrazione molare della base (nel nostro caso l'ammoniaca) e  $C_s$  è la concentrazione molare del sale (nel nostro caso il nitrato di ammonio). Calcoliamo  $C_b$  e  $C_s$

$$C_b = n_{\text{NH}_3} / V_{\text{tot}} = 0.004 / (0.015 + 0.035) = 0.08 \text{ mol/L}$$

$$C_s = n_{\text{NH}_4^+} / V_{\text{tot}} = 0.003 / (0.015 + 0.035) = 0.06 \text{ mol/L}$$

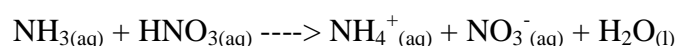
$$[\text{OH}^-] = 1.8 \times 10^{-5} \times 0.08 / 0.06 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2.4 \times 10^{-5}) = 4.62$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9.38$$

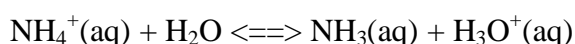
c) all'equivalenza

Il punto di equivalenza coincide con il raggiungimento della stechiometria della reazione. Nel nostro caso, essendo che il rapporto stechiometrico tra  $\text{NH}_3$  ed  $\text{HNO}_3$  è 1:1, il punto di equivalenza viene raggiunto quando  $n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{NH}_3} = 0.007 \text{ mol}$



inizio	0.007	0.007	0	0	0
equilibrio	0	0	0.007	0.007	0.007

In soluzione rimane quindi  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , dissociato negli ioni  $\text{NH}_4^+$  ed  $\text{NO}_3^-$ .  $\text{NO}_3^-$  è la base coniugata di un acido forte ( $\text{HNO}_3$ ), quindi è una base debole, mentre  $\text{NH}_4^+$  è l'acido coniugato di una base debole ( $\text{NH}_3$ ), di forza maggiore.  $\text{NH}_4^+$  andrà quindi incontro ad idrolisi acida



Supponendo che l'equilibrio sia poco spostato a destra, possiamo dire che

$$[\text{H}^+] = (K_w / K_b \times C_s)^{1/2}$$

Cs sarà la concentrazione molare del nitrato di ammonio, che sarà pari a

$$C_s = n(\text{NH}_4^+)/V_{\text{tot}}$$

Il volume di  $\text{HNO}_3$  aggiunto sarà pari a

$$V_{\text{aggiunto}} = n\text{HNO}_3/M(\text{HNO}_3) = 0.007/0.2 = 0.035 \text{ mL}$$

Avremo quindi

$$C_s = 0.007 \text{ mol}/(0.035 + 0.035)\text{L} = 0.1 \text{ mol/L}$$

ed infine

$$[\text{H}^+] = (10^{-14}/1.8 \times 10^{-5} \times 0.1)^{1/2} = 7.45 \times 10^{-6}$$

dal quale deriva un  $\text{pH} = 5.12$

NB: avremmo potuto considerare anche gli  $\text{H}^+$  che derivano dall'autoproteolisi dell'acqua, in quanto la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$  provenienti dall'idrolisi del nitrato di ammonio è dell'ordine di grandezza  $10^{-6}$ , ma in questo caso ho scelto di trascurarli. Potete, se volete, provare a vedere se la differenza sul pH finale è sostanziale o trascurabile.

d) dopo l'aggiunta di 40 mL di  $\text{HNO}_3$  0.2 M.

$$n\text{HNO}_3 = 0.2 \text{ mol/L} \times 0.04 \text{ L} = 0.008 \text{ mol}$$

Usiamo l'approccio impiegato fino ad ora



inizio	0.007	0.008	0	0	0
equilibrio	0	0.001	0.007	0.007	0.007

Il pH sarà dominato dall'eccesso di  $\text{HNO}_3$  rimasto in soluzione. Essendo un acido forte è completamente dissociato e quindi  $[\text{H}^+] = [\text{HNO}_3]$ .

$$[\text{H}^+] = n\text{HNO}_3 / V_{\text{tot}} = 0.001/(0.035+0.040) = 0.013 \text{ mol/L}$$

da cui otteniamo un pH pari a 1.88.

4) Alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ , una pila presenta la seguente configurazione:

a) un elettrodo di piombo è immerso in una soluzione satura di bromuro di piombo(II) ( $K_{ps} = 6.3 \times 10^{-6}$ ), in presenza di bromuro di sodio 0.2 M;

b) un elettrodo di Ag in una soluzione di nitrato di argento 0.6 M.

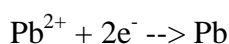
Determinare il potenziale di ciascun elettrodo, indicando catodo, anodo e reazione complessiva. Determinare infine la forza elettromotrice della cella ed il valore di  $\Delta G$ .

$$(E^\circ \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0.13 \text{ V}; E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0.80 \text{ V})$$

R: La pila è costituita da due celle distinte, entrambe fuori dalle condizioni standard. In entrambi i casi, quindi, per calcolarne il potenziale impiegheremo l'equazione di Nernst.

Cella a): elettrodo di piombo immerso in una soluzione satura di  $\text{PbBr}_2$  in presenza di NaBr.

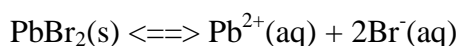
La reazione di riduzione n esame è la seguente



Essendo fuori dalle condizioni standard, ma a  $25^\circ\text{C}$ , il potenziale sarà pari a

$$E_{\text{cella}} = E^\circ \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} + (0.059/2) \log[\text{Pb}^{2+}]$$

La concentrazione di  $\text{Pb}^{2+}$  è determinata dall'equilibrio di solubilità del  $\text{PbBr}_2$ , di cui è riportato il  $K_{ps}$ , perturbato dalla presenza di  $\text{Br}^-$  proveniente da NaBr (EFFETTO IONE COMUNE),



Nelle condizioni in esame  $[\text{Pb}^{2+}] = s(\text{PbBr}_2)$  e  $[\text{Br}^-] = 2s(\text{PbBr}_2) + 0.2$ , quindi possiamo riscrivere  $K_{ps}$  come segue

$$K_{ps} = s \times (2s+0.2)^2 = s \times (0.2)^2$$

N.B Possiamo fare l'approssimazione  $(0.2+2s) \sim 0.2$ , considerando la concentrazione di  $\text{Br}^-$  derivante dalla dissoluzione di  $\text{PbBr}_2$  trascurabile rispetto al  $\text{Br}^-$  derivante dalla dissociazione di NaBr, semplificando quindi l'equazione di terzo grado.

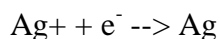
$$s = K_{ps}/(0.2)^2 = 6.3 \times 10^{-6} / (0.04) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Determiniamo quindi il potenziale dell'elettrodo

$$E_{\text{cella}} = -0.13 + 0.059/2 \times \log(1.5 \times 10^{-4}) = -0.243 \text{ V}$$

Cella b) Elettrodo di argento immerso in una soluzione di  $\text{AgNO}_3$

La reazione in esame è



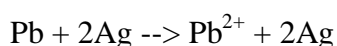
Fuori dalle condizioni standard ed alla temperatura di 25°C il potenziale di cella sarà pari a

$$E_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$$

Essendo  $\text{AgNO}_3$  un sale solubile, consideriamo  $[\text{Ag}^+] = [\text{AgNO}_3]$  ed avremo quindi

$$E_{\text{cella}} = 0.80 + 0.059 \log(0.6) = 0.787 \text{ V}$$

Nella pila in esame, l'elettrodo di argento si comporta da CATODO mentre l'elettrodo di piombo si comporta da ANODO. La reazione complessiva sarà quindi



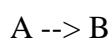
La forza elettromotrice complessiva sarà pari a

$$\text{FEM} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0.787 - (-0.243) = 1.030 \text{ V}$$

Ricordandoci che  $\Delta G = -nFE$ , avremo

$$\Delta G = -2 \times 96485 \text{ C/mol} \times 1.030 = -194602 \text{ J/mol} = -195 \text{ kJ/mol}$$

5) E' data la generica reazione



per la quale è stata determinata la costante cinetica  $k = 5.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  alla temperatura di 470 K.

In un reattore dal volume di 3 L vengono poste 2 mol di A. Determinare la concentrazione di tutte le specie dopo 300 s. Determinare, inoltre, il valore di k quando la temperatura sarà 800 K, noto che l'energia di attivazione è pari a 143 kJ/mol.

R: Dall'unità di misura della costante cinetica è possibile dedurre che la reazione segue una cinetica del primo ordine, per la quale

$$\ln[\text{A}]_{t1} = \ln[\text{A}]_{t0} - kt_1$$

Nota la costante di velocità, dall'equazione cinetica possiamo dedurre la concentrazione molare della specie A al tempo  $t_1$  pari a 300s. Per prima cosa calcoliamo la concentrazione molare della specie A al tempo zero, dal rapporto tra il n di moli di A al tempo 0 ed il volume del reattore.



$$[A]_{t0} = nA(t0)/V = 2 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0.667 \text{ M}$$

Esplicitando  $[A]_{t1}$  dall'equazione cinetica otteniamo

$$[A]_{t1} = e^{-(kt1 + \ln[A]_{t0})} = 0.274 \text{ M}$$

Il problema chiede inoltre di determinare la costante cinetica alla temperatura di 800 K.

Noto che, secondo l'equazione di Arrhenius

$$k = Ae^{-(Ea/RT)}$$

allora

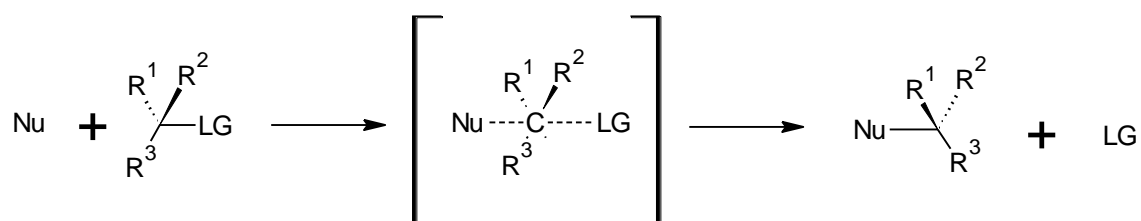
$$k2/k1 = e^{Ea/R(1/T1 - 1/T2)}$$

da cui

$$k2 = k1 \times e^{Ea/R(1/T1 - 1/T2)} = 5.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times e^{143000/8.31(1/470 - 1/800)} = 2.0546 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

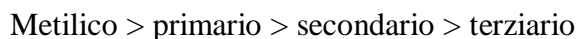
6) Definire se è più facile ottenere un alcol per sostituzione nucleofila tipo SN2 a partire da un alogenuro alchilico primario o da un alogenuro alchilico terziario, spiegando la motivazione.

R: La reazione di sostituzione nucleofila tipo SN2 è un particolare tipo di sostituzione nucleofila definita CONCERTATA, in quanto la formazione del legame tra la molecola ed il nucleofilo (Nu) avviene simultaneamente alla rottura del legame tra la molecola ed il gruppo uscente (LG), attraverso un intermedio di reazione (quello indicato tra parentesi quadre).



(NB: Se presente un centro stereogenico, le reazioni di sostituzione SN2 portano inversione della sua configurazione per la natura stessa del meccanismo).

Dal tipo di meccanismo si può dedurre l'ordine di reattività delle specie alchiliche. L'intermedio della reazione sarà tanto più favorito quanto minore è l'ingombro sterico attorno al carbonio sul quale avviene la sostituzione. L'ordine di reattività, a parità di Nu, sarà quindi



(tanto che gli alogenuri alchilici terziari non reagiscono seguendo questo tipo di meccanismo)

Sarà quindi più facile ottenere un alcol per  $S_N2$  a partire da un alogenuro alchilico primario rispetto che da un terziario.