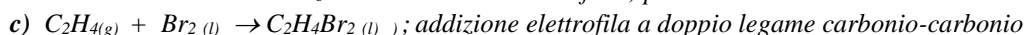
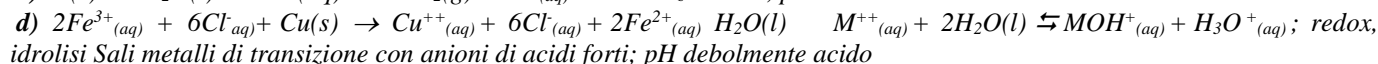
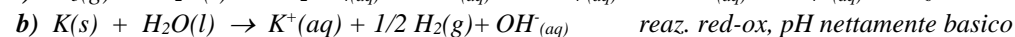
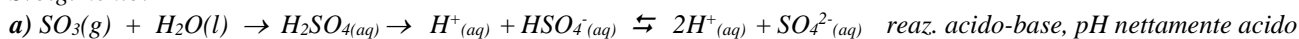


**1A]** Scrivere, utilizzando le formule opportune, completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche gli stati di aggregazione plausibili di reagenti e prodotti a  $T \approx$  ambiente e come possiamo classificare ciascuna reazione (acido-base/neutralizzazione, redox, ecc.) motivando opportunamente. Indicate anche qualitativamente, ove pertinente, il pH risultante:

- a)** triossido di zolfo + acqua  $\rightarrow$  ..... **b)** potassio metallico più acqua  $\rightarrow$  .... **c)** etilene + bromo (in solventi inerti)  $\rightarrow$  ..... ; **d)** cloruro di ferro(III) acquoso + rame metallico  $\rightarrow$  ..... **(12 punti)**

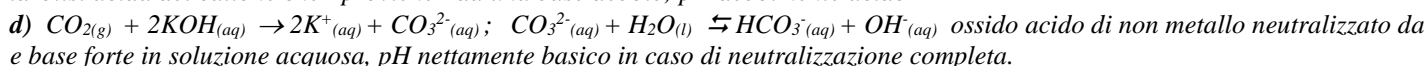
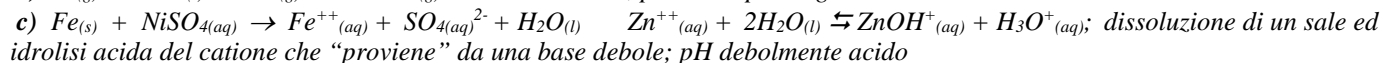
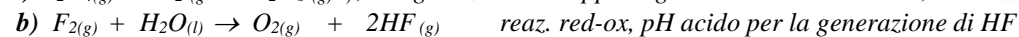
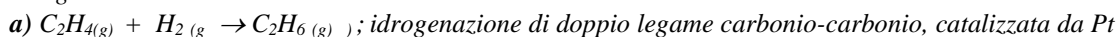
*Svolgimento:*



**5B]** Scrivere, utilizzando le formule opportune, completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche gli stati di aggregazione plausibili di reagenti e prodotti a  $T \approx$  ambiente e come possiamo classificare ciascuna reazione (acido-base/neutralizzazione, redox, ecc.) motivando opportunamente. Indicate anche qualitativamente, ove pertinente, il pH risultante:

- a)** etilene + idrogeno gassoso ( in presenza di Platino)  $\rightarrow$  ..... **b)** fluoro gassoso + acqua  $\rightarrow$  .... **c)** ferro metallico + solfato di nichel acquoso  $\rightarrow$  ..... **d)** anidride carbonica + idrossido di potassio acquoso  $\rightarrow$  .... **(12 punti)**

*Svolgimento:*



**2A]** Una cella galvanica a  $25^\circ C$  è costituita da due elettrodi di argento, il primo dei quali è immerso in una soluzione satura di  $Ag_2SO_4$ , in presenza quindi di  $Ag_2SO_4(s)$  in eccesso, mentre il secondo è immerso in una soluzione di  $AgNO_3$  0.500 M. Schematizzate la pila, determinandone la polarità, la forza elettromotrice, il  $\Delta G^0$  e il  $\Delta G$  sapendo che  $K_{ps}(Ag_2SO_4)=1.20 \cdot 10^{-5}$ . **(14 punti).**

*Soluzione: Ad entrambi gli elettrodi avviene la reazione (scritta come riduzione)*

$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$  e dunque si tratta di una pila a concentrazione. Considerando

l'elettrodo immerso nella soluzione di nitrato di argento, il sale è solubile in acqua e la concentrazione degli ioni argento è pari a quella del sale  $[Ag^+]=[AgNO_3]=0.500$

M. Il potenziale di elettrodo è quindi dato da  $E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0.059 \cdot \log(1/[Ag^+]) = 0.799 + 0.059 \cdot \log(0.500) = 0.781$  V. Considerando l'elettrodo immerso nella

soluzione satura di solfato di argento, la concentrazione degli ioni argento è determinata dal prodotto di solubilità di  $Ag_2SO_4$  riferito alla dissociazione

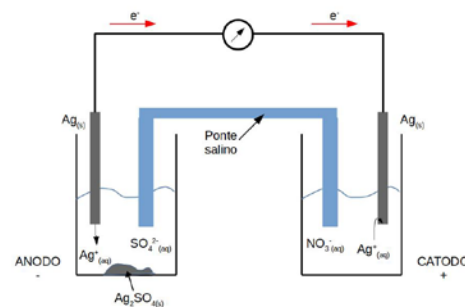
$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$  Si ha perciò  $K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = (2x)^2x = 4x^3$ , da cui

$[SO_4^{2-}] = x = (K_{ps}/4)^{1/3} = 0.0144$  M. La concentrazione degli ioni argento è quindi

$[Ag^+] = 2x = 0.0288$  M e il potenziale risulta  $E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0.059 \cdot \log(1/[Ag^+]) = 0.7996$  V +  $0.0059 \cdot \log(0.0288) = 0.709$  V. Pertanto, l'elettrodo

con la soluzione di nitrato di argento funge da catodo, mentre quello con la soluzione di solfato di argento è l'anodo. La forza elettromotrice è data da:  $\Delta E = E_{red} - E_{ox} = 0.782$  V -  $0.709$  V =  $0.073$  V e il  $\Delta G$  è  $\Delta G = -nF\Delta E = -1 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 0.073 \text{ J/C}$

=  $-7.04$  kJ. Il  $\Delta G^0$  sarà invece pari a zero, in quanto le due semireazioni coincidono, hanno lo stesso potenziale standard di riduzione e danno la reazione complessiva,  $Ag^+(aq) + Ag(s) \rightleftharpoons Ag(s) + Ag^+(aq)$  che, in condizioni standard è ad effetto nullo.



**6B]** Una cella galvanica a  $25^\circ C$  è costituita da due elettrodi di piombo, il primo dei quali è immerso in una soluzione satura di  $PbCl_2$ , in presenza quindi di  $PbCl_2(s)$  in eccesso, mentre il secondo è immerso in una soluzione di  $Pb(NO_3)_2$  0.250 M. Schematizzate la pila, determinandone la polarità, la forza elettromotrice, il  $\Delta G^0$  e il  $\Delta G$  sapendo che  $K_{ps}(PbCl_2)=1.62 \cdot 10^{-5}$ . **(14 punti).**

*Soluzione: Ad entrambi gli elettrodi avviene la reazione (scritta come riduzione)*

$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$  e dunque si tratta di una pila a concentrazione. Considerando

l'elettrodo immerso nella soluzione di nitrato di piombo, il sale è solubile in acqua

e la concentrazione degli ioni piombo è pari a quella del sale

$[Pb^{2+}] = [Pb(NO_3)_2] = 0.250 M$ . Il potenziale di elettrodo è quindi dato da  $E_{Pb^{2+}/Pb} =$

$E^0_{Pb^{2+}/Pb} - 0.059/2 \cdot \log(1/[Pb^{2+}]) = -0.126 + 0.059/2 \cdot \log(0.250) = -0.144 V$ .

Considerando l'elettrodo immerso nella soluzione satura di cloruro di piombo, la

concentrazione degli ioni piombo è determinata dal prodotto di solubilità del

cloruro di piombo riferito alla dissociazione  $PbCl_{2(s)} \leftrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$ . Si ha

perciò  $K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3$ , da cui  $[Pb^{2+}] = x = (K_{ps}/4)^{1/3} = 0.0162 M$  e il

potenziale risulta  $E_{Pb^{2+}/Pb} = E^0_{Pb^{2+}/Pb} - 0.059/2 \cdot \log(1/[Pb^{2+}]) = -0.126 V +$

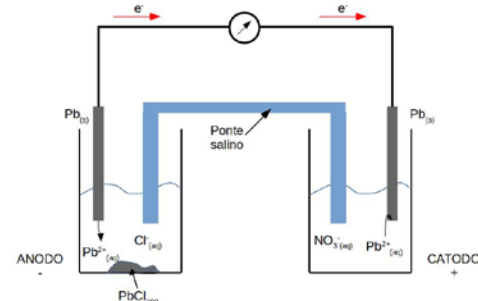
$0.059/2 \cdot \log(0.0162) = -0.179 V$ . Pertanto, l'elettrodo con la soluzione di nitrato di

piombo funge da catodo, mentre quello con la soluzione di cloruro di piombo è

l'anodo. La forza elettromotrice è data da:  $\Delta E = E_{red} - E_{ox} = -0.144 V - (-0.179 V) =$

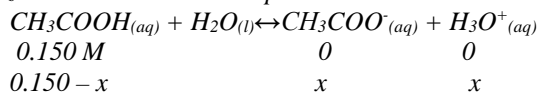
$0.035 V$  e il  $\Delta G$  è  $\Delta G = -nF\Delta E = -2 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 0.035 \text{ J/C} = -6.75 \text{ kJ}$ . Il  $\Delta G^0$

sarà invece pari a zero, in quanto le due semireazioni coincidono, hanno lo stesso potenziale standard di riduzione e danno la reazione complessiva,  $Pb^{2+}_{(aq)} + Pb_{(s)} \rightleftharpoons Pb_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$  che, in condizioni standard è ad effetto nullo.



**3A]** Determinate il pH di 150 mL di soluzione acquosa di acido acetico  $CH_3COOH$  0.150 M. Come varia il pH aggiungendo 180 mL di soluzione acquosa di idrossido di potassio 0.200 M? ( $K_a(CH_3COOH) = 1.80 \cdot 10^{-5}$ ) (12 punti)

*Soluzione: Nella soluzione di acido acetico il pH è dato dalla sua dissociazione*



Utilizzando la costante di dissociazione acida  $K_a = [CH_3COO^-][H_3O^+]/[CH_3COOH] = x^2/(0.150-x)$ . Dati gli ordini di grandezza della

concentrazione dell'acido e della costante  $K_a$ ,  $0.150-x \approx 0.150$ , da cui  $x = \sqrt{K_a \cdot 0.150} = 1.64 \cdot 10^{-3} = [H_3O^+]$ . Il pH è dunque  $pH = -$

$\log[H_3O^+] = -\log(1.64 \cdot 10^{-3}) = 2.79$ . Aggiungendo KOH, l'acido e la base reagiscono in una reazione di neutralizzazione  $CH_3COOH_{(aq)}$

$+ KOH_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + CH_3COO^{-}_{(aq)} + K^{+}_{(aq)}$ . Le moli di acido acetico presenti nella soluzione sono  $n(CH_3COOH) = 0.150 L \cdot 0.150$

$mol/L = 0.0225 mol$ , mentre quelle di base sono  $n(KOH) = n(OH^-) = 0.180 L \cdot 0.200 mol/L = 0.0360 mol$ . Poiché  $n(KOH) >$

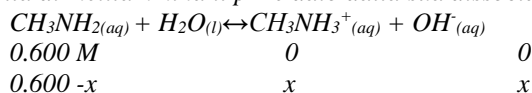
$n(CH_3COOH)$  tutto l'acido viene consumato e il pH finale è dato dalle moli di  $OH^-$  rimaste in soluzione alla fine della neutralizzazione:

$n(OH^-)_{residue} = n(OH^-) - n(CH_3COOH) = 0.0360 mol - 0.0225 mol = 0.0135 mol$ . La concentrazione di  $OH^-$  è data da  $[OH^-] = 0.0135$

$mol / (0.180 L + 0.150 L) = 0.041 M$  e il pH finale è  $pH = 14 - pOH = 14 - (-\log[OH^-]) = 14 - 1.39 = 12.6$ .

**3B]** Determinate il pH di 250 mL di una soluzione acquosa di metilammina  $CH_3NH_2$  0.600 M. Come varia il pH aggiungendo 300 mL di soluzione acquosa di acido nitrico 0.650 M? ( $K_b(CH_3NH_2) = 4.30 \cdot 10^{-4}$ ) (12 punti)

*Soluzione: Nella di metilammina il pH è dato dalla sua dissociazione*



Utilizzando la costante di dissociazione basica  $K_b = [CH_3NH_3^+][OH^-]/[CH_3NH_2] = x^2/(0.600-x)$ . Dati gli ordini di grandezza della

concentrazione della base e della costante  $K_b$ ,  $0.600-x \approx 0.600$ , da cui  $x = \sqrt{K_b \cdot 0.600} = 0.0161 = [OH^-]$ . Il pH è dunque  $pH = 14 - pOH =$

$14 - (-\log[OH^-]) = 12.2$ . Aggiungendo  $HNO_3$  l'acido e la base reagiscono in una reazione di neutralizzazione  $CH_3NH_{2(aq)} +$

$HNO_{3(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + CH_3NH_3^{+}_{(aq)} + NO_3^{-}_{(aq)}$ . Le moli di base presenti nella soluzione sono  $n(CH_3NH_2) = 0.250 L \cdot 0.600 mol/L = 0.150$

$mol$ , mentre quelle di acido sono  $n(HNO_3) = n(H_3O^+) = 0.300 L \cdot 0.650 mol/L = 0.195 mol$ . Poiché  $n(HNO_3) > n(CH_3NH_2)$  tutta la base

viene consumata e il pH finale è dato dalle moli di  $H_3O^+$  rimaste in soluzione alla fine della neutralizzazione:  $n(H_3O^+)_{residue} = n(H_3O^+) -$

$n(CH_3NH_2) = 0.195 mol - 0.150 mol = 0.045 mol$ . La concentrazione di  $H_3O^+$  è data da  $[H_3O^+] = 0.045 mol / (0.250 L + 0.300 L) =$

$0.082 M$  e il pH finale è  $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0.082) = 1.09$ .

**4A]** In base a considerazioni sulle proprietà periodiche, che previsione qualitativa si può fare sulle proprietà redox di Ca e Ni? I valori dei potenziali standard delle coppie in cui sono coinvolti questi elementi sono coerenti con tali previsioni? (12 punti)

*Svolgimento:* Ci si può aspettare che Ca sia un riducente più forte di Ni in quanto sono due elementi entrambi del 3° periodo, ma

essendo Ca del 2° gruppo e Ni del 10° i potenziali di ionizzazione (la carica nucleare efficace e l'elettronegatività) sono maggiori per

Ni che per Ca. Sarà quindi più facile fare cedere elettroni a Ca che a Ni, almeno per quel che riguarda atomi isolati. I valori dei

potenziali standard  $E^0(Ca^{2+}/Ca) = -2.87 V$ ,  $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0.23 V$  sono in accordo con tale previsione. La correlazione è solo qualitativa

ma molto chiara. Infatti i potenziali di ionizzazione si riferiscono alle reazioni:  $M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$ ;  $M^+(g) \rightarrow M^{2+}(g) + e^-$  etc.,

mentre i potenziali red-ox alla reazione:  $M^{n+}(aq) + n e^- \rightarrow M(solido) + e^-$  etc. (la capacità riducente - cioè la tendenza ad

ossidarsi - si riferisce in realtà alla reazione inversa). I due processi sono correlati ma non coincidenti. In particolare in quest'ultimo

processo hanno un peso anche l'energia di solvatazione degli ioni coinvolti (che stabilizza lo stato ossidato) e l'energia di sublimazione

del metallo (che stabilizza lo stato ridotto). Entrambe saranno maggiori per atomi piccoli e ad alta carica nucleare efficace (in questo

caso Ni), con effetti contrastanti non facili da prevedere.

**7B]** In base a considerazioni sulle proprietà periodiche, che previsione qualitativa si può fare sulle proprietà redox di Mg ed Al? I valori dei potenziali standard delle coppie in cui sono coinvolti questi elementi sono coerenti con tali previsioni? (12 punti)

*Svolgimento:* Ci si può aspettare che Mg sia un riducente più forte di Al in quanto sono due elementi entrambi del secondo periodo, ma essendo Mg del 2° gruppo e Al del 3° i potenziali di ionizzazione (la carica nucleare efficace e l'elettronegatività) sono maggiori per Al che per Mg. Sarà quindi più facile fare cedere elettroni a Mg che ad Al, almeno per quel che riguarda atomi isolati. I valori dei potenziali standard  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.37 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.66 \text{ V}$  sono in accordo con tale previsione. La correlazione è solo qualitativa. Infatti i potenziali di ionizzazione si riferiscono alle reazioni:  $\text{M}(\text{g}) \rightarrow \text{M}^+(\text{g}) + e^-$ ;  $\text{M}^+(\text{g}) \rightarrow \text{M}^{2+}(\text{g}) + e^-$  etc., mentre i potenziali red-ox alla reazione:  $\text{M}^{n+}(\text{aq}) + n e^- \rightarrow \text{M}(\text{solido}) + e^-$  etc. (la capacità riducente - cioè la tendenza ad ossidarsi - si riferisce in realtà alla reazione inversa). I due processi sono correlati ma non coincidenti. In particolare in quest'ultimo processo hanno un peso anche l'energia di solvatazione degli ioni coinvolti (che stabilizza lo stato ossidato) e l'energia di sublimazione del metallo (che stabilizza lo stato ridotto). Entrambe saranno maggiori per atomi piccoli e ad alta carica nucleare efficace, (in questo caso Al), con effetti contrastanti non facili da prevedere.

**5A]=2B]** Dite cosa s'intende per base di Lewis e mettete le seguenti specie chimiche in ordine approssimativo di basicità di Lewis verso lo ione  $\text{H}^+$  decrescente, giustificando la vostra scelta:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ . (10 punti)

*Soluzione:* Una base di Lewis è una specie in grado di donare o meglio condividere uno o più doppietti elettronici con altre specie che appunto sono acidi di Lewis. La basicità di Lewis in realtà varia a seconda del partner che si considera; rispetto ad  $\text{H}^+$  ci aspettiamo una basicità di Lewis che segua in sostanza quella di Brønsted e quindi la sequenza dovrebbe essere  $\text{OH}^- > \text{NH}_3 > \text{Cl}^- > \text{HF} > \text{CH}_4$ . Ciò può essere razionalizzato considerando che in  $\text{CH}_4$  non si hanno doppietti solitari e tutti gli atomi hanno la configurazione del gas nobile più vicino: la basicità (ed anche l'acidità) di Lewis è quindi trascurabile. Le altre quattro specie hanno doppietti solitari e tutti gli atomi hanno la configurazione del gas nobile più vicino: quindi hanno acidità di Lewis trascurabili e sono invece basi di Lewis. Sicuramente possiamo dire che la basicità di  $\text{NH}_3 > \text{HF}$  perché sono specie neutre e la propensione a condividere i doppietti di non-legame è più forte per il meno elettronegativo azoto di  $\text{NH}_3$  rispetto al fluoro di  $\text{HF}$ . Analogamente è abbastanza facile dire che tra i due anioni  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$ , il primo ha chiaramente una propensione molto più forte a legarsi ad  $\text{H}^+$  formando acqua. In realtà la sequenza completa di basicità di Lewis è abbastanza facilmente definibile per confronto con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{OH}^-$  (fortemente basico) è molto più forte di  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3$  (base debole) è una base un po' più forte di  $\text{H}_2\text{O}$  perché ha una la propensione a condividere il doppietti di non-legame maggiore rispetto all'ossigeno di  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cl}^-$  (base debolissima che proviene da un acido forte come  $\text{HCl}$ ) avrà poca tendenza a comportarsi da base rispetto al protone) è una base nettamente più debole di  $\text{H}_2\text{O}$  perché appunto ha una tendenza trascurabile a formare  $\text{HCl}$  rispetto a quella di  $\text{H}_2\text{O}$  a formare  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; infine  $\text{HF}$ , per quanto il fluoro presenti tre coppie elettroniche, ha una tendenza a dividerle estremamente bassa per la sua elevatissima elettronegatività, ed  $\text{HF}$  ha quindi nettamente più propensione a perdere un  $\text{H}^+$  formando  $\text{F}^-$  di quanta ne abbia a formare  $\text{H}_2\text{F}^+$ .

**6A]=8B]** Per la reazione  $\text{C}_{\text{grafite}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$ , si ha che  $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$  a  $1000^\circ\text{C}$  è  $-2.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Quale sarà la composizione della miscela all'equilibrio a  $1000^\circ\text{C}$  se vengono posti in un recipiente avente un volume di  $1000 \text{ L}$   $2.00 \text{ kg}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $1.0 \text{ kg}$  di  $\text{C}_{\text{grafite}}$ ? Tracciare un grafico che mostri la dipendenza di  $\Delta G^\circ$  da  $T$ , noti  $\Delta H^\circ_{\text{form.}}(\text{CO}) = -119.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta H^\circ_{\text{form.}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , entrambi a  $25^\circ\text{C}$ . Indicare inoltre gli effetti sulla posizione dell'equilibrio a  $1000^\circ\text{C}$  di: a) un aumento di pressione; b) l'aggiunta di un catalizzatore; c) l'aggiunta di  $\text{C}_{(\text{s})}$  d) l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ; e) l'aumento di  $T$ . Quale dei predetti fattori influisce anche sulla  $K$  di equilibrio? (12 punti)

*Soluzione:* Essendo  $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = -2.50 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $1273 \text{ K}$ , dall'equazione  $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$  si ha  $\ln K_{\text{eq}} = -\Delta G^\circ_{\text{reaz}}/RT = 0.236$  e  $K_{\text{eq}} = 1.27$

Le moli iniziali di acqua sono  $2000 \text{ g}/18.0 \text{ g mol}^{-1} = 111 \text{ mol}$  mentre quelle di grafite sono  $1000 \text{ g}/12.0 \text{ g mol}^{-1} = 83 \text{ mol}$ . La grafite quindi dal punto di vista stechiometrico è in difetto. Tuttavia bisogna verificare se c'è grafite a sufficienza perché l'equilibrio venga raggiunto.

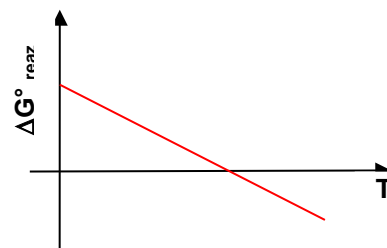
$p_{\text{in}}(\text{H}_2\text{O}) = 111 \cdot 0.082 \cdot 1273/1000 = 11.6 \text{ atm}$ , essendo essa comunque tutta in fase gas.

Poiché si ha  $K_{\text{eq}} = p_{\text{eq}}(\text{H}_2) \cdot p_{\text{eq}}(\text{CO})/p_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}) = 1.27$  possiamo scrivere  $1.27 = x^2/p_{\text{in}}(\text{H}_2\text{O}) - x = x^2/11.6 - x$  con  $x = p_{\text{eq}}(\text{H}_2) = p_{\text{eq}}(\text{CO})$  da cui facilmente  $p_{\text{eq}}(\text{H}_2) = p_{\text{eq}}(\text{CO}) = 3.3 \text{ atm}$  e  $p_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}) = 11.6 - 3.3 = 8.3 \text{ atm}$

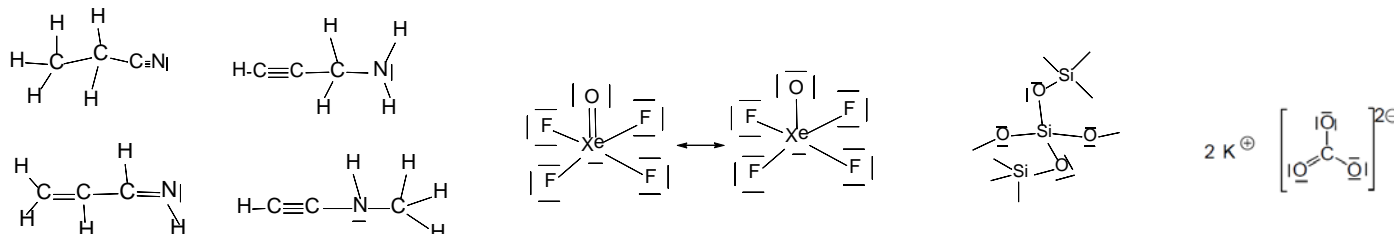
$n_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}) = 8.3/11.6 \cdot 111 = 79$  e  $n_{\text{eq}}(\text{H}_2) = n_{\text{eq}}(\text{CO}) = 32$ . Ovviamente  $n_{\text{eq}}(\text{C}) = 83 - 32 = 51$  e, nonostante la grafite fosse inizialmente in difetto stechiometrico, l'equilibrio viene raggiunto.

$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \Delta H^\circ_{\text{form.}}(\text{CO}_{(\text{g})}) - \Delta H^\circ_{\text{form.}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = (-119.5) - (-241.8) \text{ kJ} = 122.3 \text{ kJ}$ : reazione endotermica.  $\Delta S^\circ_{\text{reazione}} > 0$  in quanto nella reazione si passa da una mole di gas nei reagenti a due nei prodotti. Si può rispondere facilmente a tutte le altre domande poste facendo riferimento al principio di Le Chatelier.

- l'equilibrio si sposta a sinistra, cioè nella direzione in cui diminuiscono le moli di gas;
- il catalizzatore non compare nell'espressione della  $K_{\text{eq}}$ , non essendo né un reagente né un prodotto, e non ha quindi nessun effetto sulla posizione dell'equilibrio, che però viene raggiunto più velocemente;
- nessun effetto perché l'attività di una specie solida non dipende dalla quantità presente e non compare nell'espressione della  $K_{\text{eq}}$ ;
- l'equilibrio si sposta a destra, essendo  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  un reagente che compare nella  $K_{\text{eq}}$ ;
- aumenta la costante di equilibrio perché  $\Delta H^\circ > 0$  (reazione endotermica) e  $d(\ln K_{\text{eq}})/dT = \Delta H^\circ_{\text{reaz}}/RT^2$ .



**7A]=1B]** Dite, motivando, in quale stato di aggregazione si trovano a temperatura ambiente, i seguenti composti, dopo averne tracciata la formula di struttura, indicando anche gli eventuali doppietti solitari e l'ibridazione eventuale degli atomi (ove la cosa abbia rilevanza):  $C_3H_5N$  (lineare),  $XeF_4O$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2CO_3$ . Quali delle formule indicate sono compatibili con più isomeri? Ove possibile, disegnate. Se i composti danno luogo a legami a idrogeno, descriveteli e rappresentateli opportunamente. **(16 punti)**



$Xe$ :  $sp^3d^2$ ,  $O$  e,  $F$ :  $sp^3$      $O$ :  $sp^3$ ,  $Si$ :  $sp^3$      $C$ :  $sp^2$      $O$ :  $sp^2$

$C_3H_5N$  (lineare): possiamo prendere in considerazione una notevole varietà di isomeri, aventi strutture di Lewis e proprietà differenti. Sono rappresentate, tra le molte possibili, le formule di Lewis di quattro specie: la prima in alto a sinistra presenta un gruppo CN, in cui tanto C che N sono ibridizzati  $sp$ , mentre gli altri due C sono tetraedrici ed ibridizzati  $sp^3$ . Questa specie (il propionitrile o etilcianuro), come tutte le altre con N ad un'estremità della catena, è piuttosto polare e quindi è liquida a T ambiente, anche se non può dare legami a idrogeno perché non ha H legati ad N. La seconda specie in alto, con un gruppo  $NH_2$  terminale, è un'ammina (azoto e  $CH_2$  adiacente ibridizzati  $sp^3$ , mentre gli altri due C sono ibridizzati  $sp$ ). Avendo degli H legati ad N, come gli altri due isomeri rappresentati di seguito, oltre a interazioni dipolo-dipolo e dispersive, può anche dare origine a legami ad idrogeno. Mentre nel 3° isomero (a sinistra in basso), tutti i C e l'azoto sono ibridizzati  $sp^2$ , il quarto isomero rappresentato ha un C (il metile) e l'azoto ibridizzati  $sp^3$ , mentre i due C coinvolti nel triplo legame sono ibridizzati  $sp$ . Le ultime tre specie sono in realtà molecole poco comuni per cui è ragionevole ipotizzare che a T ambiente si trovino allo stato liquido. E' anche ragionevole che le due specie con gruppi NH terminali abbiano un punto di ebollizione più elevato della specie dell'ammina secondaria (in basso a dx), in quanto più polari.

$XeF_4O$ : è un composto del gas nobile Xe e come tale presenterà sicuramente l'espansione dell'ottetto. Il numero totale di elettroni di valenza saranno  $8 + 7 \times 4 + 6 = 42$ , di cui almeno  $8 + 4 = 12$  (oppure  $8 + 4 + 2 = 14$ ) disposti intorno allo Xe centrale in due possibili forme di risonanza. In entrambi i casi 8 elettroni saranno utilizzati per i 4 legami singoli con gli atomi di F, ci sarà un doppietto solitario, e, mentre con 12 elettroni il legame con O sarà singolo, con 14 avrà un legame doppio  $O=Xe$ . In entrambi i casi la VSEPR suggerisce una disposizione dei doppietti intorno allo Xe di tipo ottaedrico (bipiramide a base quadrata), e una geometria molecolare piramidale a base quadrata, con O in sul vertice i quattro F alla base, e il doppietto solitario collineare e in direzione opposta al legame Xe-O. In linea di principio è anche possibile (ma meno probabile per la più bassa simmetria) che l'ossigeno sia in posizione basale e si abbia un F al vertice. L'ibridazione, nel caso con il legame Xe-O singolo, può essere descritta per mezzo di 6 orbitali  $sp^3d^2$  che appunto possono accomodare 6 doppietti elettronici (5 di legame e 1 solitario). In tutti i casi la molecola sarà polare e, dato l'elevato nr atomico dello Xe, è plausibile che la specie sia liquida, per via delle forze intermolecolari dipolo-dipolo e dispersive.

Il biossido di silicio è un solido covalente cristallino (quarzo) o amorfo (vetro): tanto Si che O sono ibridizzati  $sp^3$  e i legami Si-O sono tutti singoli in quanto gli orbitali p di Si e O hanno dimensioni troppo diverse per dare legami doppi. I Si hanno intorno tetraedrici e formano quattro legami  $\sigma$  con atomi di O, che sono a loro volta legati a 2 Si (e hanno 2 lone pairs).

$K_2CO_3$ : essendo un composto di un metallo del primo gruppo e di due non-metalli è caratterizzato da legame ionico: dà luogo ad un reticolo ionico e come tale è solido a  $T_{amb}$ . Lo ione  $CO_3^{2-}$  ha struttura trigonale planare ed i 3 legami C-O sono equivalenti, con ordine di legame intermedio tra singolo e doppio (in pratica andrebbero rappresentate 3 strutture mesomere rigorosamente equivalenti).

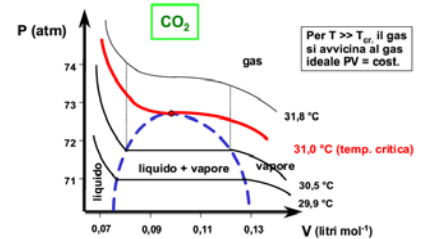
**8A]** Noto che per l'anidride carbonica il punto di coesistenza di solido, liquido e vapore è a  $-56.4^\circ C$  e 5.1 atm, mentre il punto critico è a  $31.1^\circ C$  e 72.9 atm, tracciate il diagramma di stato di questa sostanza. Approssimativamente, a che temperatura vi aspettate a) che la tensione di vapore della  $CO_2$  solida sia 1 atm? b) che la tensione di vapore della  $CO_2$  liquida sia 1 atm? Dite motivando, che segno avranno  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  del passaggio di stato solido-vapore a quella temperatura e alla pressione di 1 atm. Schematizzate anche e commentate in un diagramma volume pressione l'isoterma della compressione della  $CO_2$  da  $P = 1$  atm a  $P = 80$  atm a  $25^\circ C$  sapendo che a  $25^\circ C$  la tensione di vapore di  $CO_2$  è 63 atm. **(12 punti)**



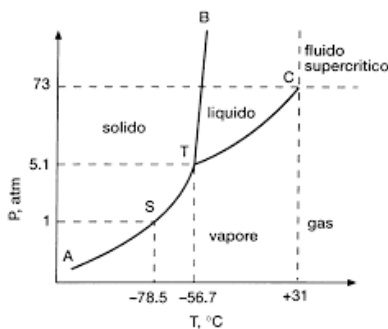
Soluzione: a) dal diagramma di stato è evidente che la tensione di vapore della  $\text{CO}_2$  solida potrà esser 1 atm ad una temperatura nettamente inferiore a quella del punto triplo, e ragionevolmente possiamo situare questa temperatura nell'intervallo compreso tra  $-70^\circ\text{C}$  e  $-90^\circ\text{C}$ . b) sempre dal diagramma di stato è altresì evidente che a nessuna temperatura la tensione di vapore della  $\text{CO}_2$  liquida potrà esser 1 atm, perché la  $\text{CO}_2$  liquida ha tensioni di vapore comprese tra 5.1 atm alla  $T$  del punto triplo ( $-56.6^\circ\text{C}$ ) e 72.9 atm nel punto critico (a  $31^\circ\text{C}$ ). Nel corso del passaggio di stato solido/vapore alla  $T$  di equilibrio a 1 atm si avrà  $\Delta H > 0$  (si rompono interazioni intermolecolari),  $\Delta S > 0$  (aumenta disordine), mentre  $\Delta G = 0$  (transizione all'equilibrio).

L'isoterma di compressione della  $\text{CO}_2$  liquida a  $25^\circ\text{C}$

da  $P = 1$  atm a  $P = 80$  atm sarà qualitativamente simile a quella mostrata dal grafico qui a fianco a  $29.9^\circ\text{C}$ . Da 1 atm a 63 atm avremo  $\text{CO}_2$  gassosa e, diminuendo il volume,  $P$  aumenterà fino a raggiungere 63 atm. A quella pressione osserveremo la transizione da vapore a liquido, e quindi il volume diminuirà mentre  $P$  resterà costante, fino a che, liquefatto completamente il campione, per piccole diminuzioni del volume  $P$  aumenterà molto rapidamente fino a 80 atm.



**4B]** Noto che per l'anidride carbonica il punto di coesistenza di solido, liquido e vapore è a  $-56.4^\circ\text{C}$  e 5.1 atm, mentre il punto critico è a  $31.1^\circ\text{C}$  e 72.9 atm, tracciate il diagramma di stato di questa sostanza. Approssimativamente, a che temperatura vi aspettate a) che la tensione di vapore della  $\text{CO}_2$  solida sia 8 atm? b) che la tensione di vapore della  $\text{CO}_2$  liquida sia 8 atm? Schematizzate anche e commentate in un diagramma volume pressione l'isoterma della compressione della  $\text{CO}_2$  da  $P = 1$  atm a  $P = 80$  atm a  $15^\circ\text{C}$  sapendo che a  $15^\circ\text{C}$  la tensione di vapore di  $\text{CO}_2$  è 50 atm. (12 punti)



Soluzione: a) dal diagramma di stato è evidente che la tensione di vapore della  $\text{CO}_2$  solida non potrà esser 8 atm a nessuna temperatura perché la tensione di vapore della  $\text{CO}_2$  solida è sempre  $\leq$  al valore della pressione di vapore di 5.1 atm osservata alla  $T$  del punto triplo ( $-56^\circ\text{C}$ ). b) Viceversa possiamo affermare che la tensione di vapore della  $\text{CO}_2$  liquida sarà 8 atm ad una  $T$  un po' maggiore del punto triplo ( $-56^\circ\text{C}$ ), che possiamo ipotizzare si trovi vicino a  $-50^\circ\text{C}$  se ipotizziamo in prima approssimazione un aumento lineare della tensione di vapore di  $\text{CO}_2$  liquida dal punto triplo al punto critico. Nel corso del passaggio di stato liquido/vapore alla  $T$  di equilibrio a 8 atm si avrà  $\Delta H > 0$  (si rompono interazioni intermolecolari),  $\Delta S > 0$  (aumenta disordine), mentre  $\Delta G = 0$  (transizione all'equilibrio).

L'isoterma di compressione della  $\text{CO}_2$  liquida

a  $15^\circ\text{C}$  da  $P = 1$  atm a  $P = 80$  atm sarà qualitativamente simile a quella mostrata dal grafico qui a fianco a  $29.9^\circ\text{C}$ . Da 1 atm a 50 atm avremo  $\text{CO}_2$  gassosa e, diminuendo il volume,  $P$  aumenterà fino a raggiungere 50 atm. A quella pressione osserveremo la transizione da vapore a liquido, e quindi il volume diminuirà mentre  $P$  resterà costante, fino a che, liquefatto completamente il campione, per piccole diminuzioni del volume  $P$  aumenterà molto rapidamente fino a 80 atm.

