

1A]= 8B] Completare le seguenti reazioni, bilanciandole opportunamente. Indicare di che tipo di reazione si tratta e, qualitativamente, ove pertinente, anche il pH risultante nell'ambiente di reazione: a) $N_2O_{5(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow \dots$

b) $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow \dots$ c) $Li_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow \dots$ d) $HClO_{3(aq)} + CH_3COOK_{(aq)} \rightarrow \dots$ **(12 punti)**

Svolgimento: a) $N_2O_{5(g)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow 2HNO_{3(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_3O^+_{(aq)} + 2NO_3^-_{(aq)}$ reazione acido-base, pH fortemente acido

b) $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)}$ reaz. idrogenazione catalitica; addizione a doppio legame alchene, pH irrilevante

c) $Li_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Li^+_{(aq)} + 1/2 H_{2(g)} + OH^-_{(aq)}$ ossidazione del Li da parte dell'acqua, red-ox, pH fortemente basico

d) $HClO_{3(aq)} + CH_3COOK_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + ClO_3^-_{(aq)} + K^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightarrow$

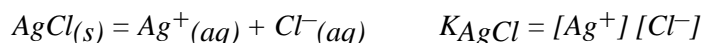
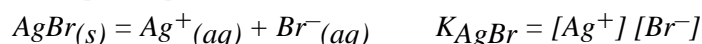
$\rightarrow H_2O_{(l)} + ClO_3^-_{(aq)} + K^+_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + ClO_3^-_{(aq)} + K^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$ reazione acido-base, pH acido ma non molto perché $CH_3COOH_{(aq)}$ è un acido debole e l'ultimo equilibrio è spostato a sinistra.

2A]= 6B] Determinare il prodotto di solubilità di $AgBr$ a 25 °C, sapendo che la f.e.m. della pila:

$(-)Ag | AgBr \text{ (soluz. satura)} || AgCl \text{ (soluz. satura)} | Ag(+)$

è 0.062 V a 25 °C e che a tale temperatura K_{AgCl} (prodotto di solubilità di $AgCl$) è $1.80 \cdot 10^{-10}$. **(12 punti)**

Svolgimento: La pila in questione è costituita da due semicelle contenenti un metallo, l'argento, immerso in una soluzione satura di un suo sale poco solubile, rispettivamente $AgBr$ e $AgCl$. In queste soluzioni sature si instaura un equilibrio di solubilità, dettato dai rispettivi prodotti di solubilità:



La f.e.m. di questa pila dipende dalla diversa concentrazione degli ioni Ag^+ presenti nelle due semicelle, che a sua volta dipende dal particolare valore di K_{PS} del sale poco solubile. Applicando l'equazione di Nernst per esprimere il potenziale delle due semicelle, a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$ possiamo scrivere :

$$f.e.m. = E^{(+)} - E^{(-)} = E_{Ag/AgCl} - E_{Ag/AgBr}$$

$$E_{Ag/AgCl} = E^\circ_{Ag/Ag^+} + 0.0591 \log[Ag^+]_{AgCl} \quad E_{Ag/AgBr} = E^\circ_{Ag/Ag^+} + 0.0591 \log[Ag^+]_{AgBr}$$

$$f.e.m. = E^\circ_{Ag/Ag^+} + 0.0591 \log[Ag^+]_{AgCl} - E^\circ_{Ag/Ag^+} - 0.0591 \log[Ag^+]_{AgBr} =$$

$$= 0.0591 \log [Ag^+]_{AgCl} - 0.0591 \log [Ag^+]_{AgBr}$$

$$\text{Sostituendo si ha: } 0.062 = 0.0591 \log (1.8 \times 10^{-10})^{1/2} - 0.0591 \log [Ag^+]_{AgBr}$$

$$0.062 = 0.0591 \cdot (-4.87) - 0.0591 \log [Ag^+]_{AgBr} \quad \log [Ag^+]_{AgBr} = -0.350/0.0591 = -5.92,$$

$$\text{da cui: } [Ag^+]_{AgBr} = 1.20 \cdot 10^{-6}. \quad \text{Quindi, con questi dati, si trova che } K_{AgBr} = [Ag^+] [Br^-] = 1.44 \cdot 10^{-12}$$

3A]= 5B] 1.00 litro di soluzione 1.00 M di acido ossalico $C_2O_4H_2$ è fatto reagire con 1.00 litro di soluzione 2.00 M di KOH . Calcolare il pH della soluzione, sapendo che per $C_2O_4H_2$ si ha $K_{A1} = 5.60 \cdot 10^{-2}$ e $K_{A2} = 5.40 \cdot 10^{-5}$. **(11 punti).**

Svolgimento: Considerando ambedue le dissociazioni dell'acido ossalico, la reazione con KOH può essere scritta nel modo seguente: $C_2O_4H_{2(aq)} + 2KOH_{(aq)} \rightarrow C_2O_4K_{2(aq)} + 2H_2O$

La soluzione di acido ossalico contiene $1.00 \text{ L} \cdot 1.00 \text{ M} = 1.00 \text{ mole}$ di acido, quella di KOH invece $1.00 \text{ L} \cdot 2.00 \text{ M} = 2.00 \text{ moli}$ di base. Visto il rapporto esistente tra i coefficienti stechiometrici, la reazione di neutralizzazione è completa, e pertanto alla fine della reazione avremo solo $C_2O_4K_{2(aq)}$, completamente dissociato, in quanto è un sale solubile.

L'anione ossalato reagirà con acqua per stabilire il seguente equilibrio: $C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-$

tale equilibrio è regolato dalla $K_{B1} = K_w/K_{A2} = 1.85 \cdot 10^{-10}$. La concentrazione iniziale di $C_2O_4^{2-}$ sarà data da $1 \text{ mol}/2 \text{ lt} = 0.500 \text{ M}$.

$$K_{B1} = [HC_2O_4^-][OH^-]/[C_2O_4^{2-}] = x^2/(0.500-x), \quad x=[OH^-]=9.62 \cdot 10^{-6}, \quad \text{da cui si ottiene un } pOH = 5.02 \text{ e } pH = 8.98.$$

$HC_2O_4^-$ potrebbe ancora reagire con acqua, formando acido ossalico come prodotto, tuttavia, possiamo notare che essendo la $K_{B2} = K_w/K_{A1}$ dell'ordine di $1.0 \cdot 10^{-13}$, il contributo di questa reazione al pOH , e quindi al pH , sarà trascurabile rispetto a quello della reazione avente per costante di equilibrio K_{B1} .

4A]=1B] Il mercurio (Hg) è liquido a temperatura ambiente, avendo una temperatura di fusione di -38.8 °C (a $P = 1 \text{ atm}$). Assumendo che a 25°C il $\Delta H^\circ_{\text{form}}$ di $Hg_{(s)}$ sia -2.29 kJ/mol mentre, alla stessa T , S° di $Hg_{(l)} = 76.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, valutate S° di $Hg_{(s)}$ a 25°C . Come sarà il valore trovato rispetto a S° di $Hg_{(s)}$ alla temperatura di fusione? Dite infine se vi spettate che S° di $Hg_{(s)}$ a 25°C sia più elevato o più basso di quello del rame metallico alla stessa T , motivando opportunamente le risposte. **(10 punti)**

Svolgimento: Il $\Delta H^\circ_{\text{form}}$ di $\text{Hg}_{(s)}$ è il $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$ per la reazione di $\text{Hg}_{(l)} \rightarrow \text{Hg}_{(s)}$ che è la reazione di cristallizzazione del liquido, cioè la reazione inversa rispetto alla fusione. Alla T_{fus} abbiamo $\Delta G^\circ_{\text{fus}} = \Delta H^\circ_{\text{fus}} - T_{\text{fus}} \Delta S^\circ_{\text{fus}} = 0$.

$T_{\text{fus}} = (-38.83 + 273.16) \text{ K} = \Delta H^\circ_{\text{fus}} / \Delta S^\circ_{\text{fus}} = 2290 \text{ J mol}^{-1} / (S^\circ_{(l)} - S^\circ_{(s)})$ e, nell'ipotesi che nell'intervallo tra 25°C e -38.83°C , $\Delta H^\circ_{\text{fus}}$ e $\Delta S^\circ_{\text{fus}}$ varino poco, si ha: $234.3 \text{ K} = 2290 \text{ J mol}^{-1} / (76.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - x)$ dove S° di $\text{Hg}_{(s)} = x = 76.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 2290 \text{ J mol}^{-1} / 234.3 \text{ K} = 66.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Questo valore di S° di $\text{Hg}_{(s)}$ è a 25°C perché il valore di S° di $\text{Hg}_{(l)}$ fornito è pure lui a 25°C . Il valore di $\Delta S^\circ_{\text{fus}}$ può essere assunto costante al variare di T , ma i valori di $S^\circ_{(l)}$ e $S^\circ_{(s)}$ variano entrambi, ed entrambi aumenteranno con T ($dS = dq_{\text{rev}}/dT$). Poiché abbiamo trovato il valore di S° per $\text{Hg}_{(s)}$ a 25°C sarà più elevato di quello alla T di fusione che è più bassa di 25°C . Infine S° di $\text{Hg}_{(s)}$ a 25°C sarà comunque più elevato di quello del rame metallico (solido) alla stessa T , perché, pur assumendo entrambi solidi, Hg è un atomo molto più grande e complicato e quindi, a parità di altri fattori avrà un'entropia maggiore.

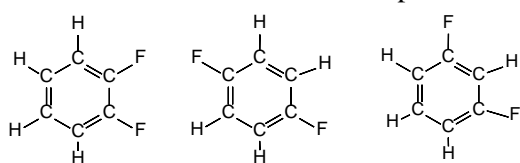
5A]=7B] In base a considerazioni sulle proprietà periodiche, che previsione qualitativa si può fare sulle proprietà ossidanti di Cl_2 e F_2 ? I valori dei potenziali standard delle coppie in cui sono coinvolti questi elementi sono coerenti con tali previsioni? Rispetto al potere ossidante delle due specie, hanno anche un ruolo le energie dei legami Cl-Cl e F-F ? (12 punti)

Svolgimento: Ci si può aspettare che entrambi siano ossidanti in quanto sono due elementi entrambi del 17° gruppo, a destra in alto nella Tavola Periodica, e il fatto F_2 sia un ossidante più forte di Cl_2 è qualitativamente in accordo con la più elevata elettronegatività di F (2° periodo) rispetto a Cl (3° periodo). Tuttavia, l'affinità per l'elettrone, che intuitivamente dovrebbe essere la proprietà periodica più correlata al potere ossidante, è leggermente minore per F che per Cl . Va ricordato tuttavia che l'affinità per l'elettrone si riferisce alla reazione: $\text{X}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{X}_{(g)}$ mentre i potenziali di riduzione, cioè la capacità ossidante, alla: $1/2 \text{X}_{2(g)} + e^- \rightarrow \text{X}_{(aq)}$. Il valore della AE è rilevante ma, in questo caso, è particolarmente importante l'energia del legame X-X (che diminuendo stabilizza lo stato ridotto spostando la semireazione a dx), e che è nettamente minore nel caso di F_2 che per Cl_2 . Inoltre la tendenza di $\text{X}_{2(g)}$ a ridursi a $\text{X}_{(aq)}$ è favorita da un'alta energia d'idratazione di $\text{X}_{(g)}$ che aumenta al diminuire delle dimensioni di uno ione. Sarà quindi più facile che F_2 catturi elettroni riducendosi a $\text{F}_{(aq)}$ agendo quindi da ossidante, piuttosto che Cl_2 a $\text{Cl}_{(aq)}$. I valori dei potenziali standard $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}) = 1.36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}) = 2.87 \text{ V}$ sono in accordo con tale previsione. Ricordiamo che la debolezza del legame F-F può essere qualitativamente spiegata con la repulsione tra doppietti di non legame forte proprio perché F è piccolo e quindi gli atomi in F_2 devono essere molto vicini perché si abbia legame.

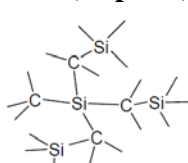
6A]=2B] Spiegate per quali ragioni i cibi si conservano più lungamente a basse temperature. Vi aspettate che contino di più considerazioni cinetiche o termodinamiche? (7 punti)

R: Le ragioni per cui i cibi si conservano meglio a basse temperature sono legate essenzialmente alla generalizzata diminuzione delle velocità di reazione al diminuire della temperatura. Questa può essere spiegata qualitativamente con la diminuzione dell'energia cinetica delle molecole al diminuire della temperatura che è ben descritta dalla distribuzione delle velocità e quindi dell'energia cinetica molecolare di Maxwell-Boltzmann. Tale dipendenza della velocità di reazione da T risulta chiaramente dall'equazione di Arrhenius: $\ln k = \ln A - E_a/RT$ dove k è la costante cinetica (o velocità specifica) della generica reazione ed E_a l'energia di attivazione della reazione. Per quanto riguarda la termodinamica, essendo le reazioni di degradazione dei cibi in generale delle ossidazioni da parte di O_2 , che ragionevolmente sono esotermiche ($\Delta H^\circ < 0$) e quindi vengono se mai favorite (K_{eq} aumenta) per diminuzioni di T . Quindi le ragioni per cui la conservazione dei cibi migliora al diminuire di T sono essenzialmente di tipo cinetico.

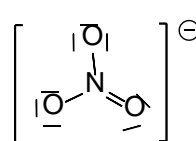
7A]=3B] Dite, motivando, in quale stato di aggregazione si trovano a temperatura ambiente, i seguenti composti, dopo averne tracciata la formula di struttura, indicando anche gli eventuali doppietti solitari e l'ibridazione eventuale degli atomi (ove la cosa abbia rilevanza): $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ (ciclico), SiC (carburo di silicio), NaNO_3 , $(\text{CH}_3\text{CHCONH})_n$ (polialanina). Quali delle formule indicate sono compatibili con più isomeri? Ove possibile, disegnateli. Se i composti danno luogo a legami a idrogeno, descriveteli e rappresentateli opportunamente. Identificate infine quale di queste sostanze ha carboni asimmetrici e può essere chirale. (16 punti)



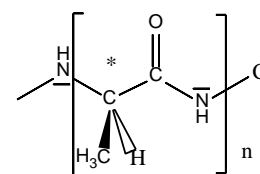
6 C sp^2 , 3 isomeri
1,2-difluorobenzene, 1,3-difluorobenzene,
1,4-difluorobenzene



Si sp^3 , C sp^3
solido covalente
carburo di silicio



N sp^2 , O sp^2
ionico
nitrato di sodio



O sp^2 , N sp^2 , C legato ad O sp^2 ,
C legato a 3 H e C * sp^3 , legami H
polialanina

Svolgimento: $C_6F_2H_4$ (ciclico): essendo tutti gli atomi nella formula non-metalli, tutti i legami sono covalenti. La formula è compatibile solo con un benzene (che sarebbe C_6H_6), in cui però due atomi di F sostituiscono due atomi di H. Come nel benzene tutti e 6 gli atomi di C hanno ibridazione sp^2 ed abbiamo 3 legami doppi alternati a tre semplici nelle formule di Lewis (si possono scrivere 2 principali formule di risonanza equivalenti). Più correttamente possiamo descrivere i 3 legami π come delocalizzati su tutte le 6 posizioni possibili (i 6 legami CC sono tutti equivalenti, avendo un ordine di legame intermedio tra 1 e 2). Abbiamo 3 possibili isomeri (tutte le altre strutture possibili sono riconducibili ad essi). I primi due (1,2- e 1,3-difluoro sono polari perché i momenti di dipolo non si elidono, mentre il terzo isomero ha un centro di simmetria ed è apolare. Tutt'e tre gli isomeri sono liquidi a temperatura ambiente e le forze intermolecolari sono interazioni dipolo-dipolo e di London (queste molecole sono molto polarizzabili). Non da legami H. Il carburo di Si è un solido covalente (reticolare) che assomiglia strutturalmente e in parte per le proprietà al diamante ed al silicio: tanto i C che i Si sono ibridizzati sp^3 , hanno intorno tetraedrici e formano quattro legami σ con atomi dell'altra specie. Ciò è dovuto tra l'altro al fatto che il Si ha bassissima tendenza a formare legami π . CSi è quindi apolare e, essendo tutti gli atomi nella formula non-metalli, tutti i legami sono covalenti..

Il nitrato di sodio, essendo presente nella formula, oltre a non metalli, un metallo (in particolare del 1° gruppo), è ionico. E' il sale risultante dalla reazione tra NaOH e HNO_3 ed è costituito da ioni Na^+ e NO_3^- . Essendo ionico si trova allo stato solido a T ambiente. Lo ione NO_3^- è molto stabile caratterizzato da 3 formule di risonanza equivalenti e tutti e 3 i legami NO sono equivalenti, avendo un ordine di legame intermedio tra 1 e 2. La carica negativa è distribuita uniformemente sui 3 O. N è ibridizzato sp^2 e, visto che i tre O sono equivalenti, sono anche loro ibridizzati sp^2 .

La polialanina è una poliammide risultante dalla policondensazione dell'amminoacido alanina ($CH_3CH(NH_2)COOH$). E' un polimero caratterizzato da legami tutti covalenti, è polare, poiché i momenti di dipolo non si elidono, e, visto ha un H legato ad un atomo elettronegativo come N, da origine a legami H. Il carbonio che in figura è contrassegnato con * ha 4 sostituenti diversi e quindi è un carbonio asimmetrico. La polialanina è l'unica delle 4 sostanze discusse che può avere la caratteristica di essere chirale e normalmente lo è. Essendo un polimero, per di più polare, a T ambiente si trova allo stato solido.

8A]=4B] Alla temperatura di 125°C per la reazione: $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \leftrightarrow CH_3OH_{(g)}$ si determina una K_p di 1.00.

Quale segno avranno rispettivamente **a)** il $\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$ e il **b)** $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$ e per questa reazione? **c)** Cosa accadrebbe all'equilibrio se la temperatura fosse portata a 200°C? **d)** In un recipiente del volume di 15.0 lt in cui è stato fatto il vuoto si pongono 0.0459 moli di CO e 4.59 moli di H_2 alla temperatura di 125°C. Facendo uso di ragionevoli approssimazioni, valutare le pressioni parziali di tutte le specie nell'ipotesi che la reazione raggiunga l'equilibrio. (20 punti)

Svolgimento:

a) Poiché nella reazione diminuisce il nr delle moli gassose si ha $\Delta S^\circ_{\text{reaz}} < 0$.

b) Se $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$ fosse ≥ 0 , dovremmo avere che la reazione ha $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = \Delta H^\circ_{\text{reaz}} - T\Delta S^\circ_{\text{reaz}} > 0$ a qualsiasi T. Dalla relazione $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = -RT \ln K_p$ ne conseguirebbe, che a qualsiasi T dovrebbe aversi $K_p < 1$. Tuttavia il problema ci dice che $K_p = 1.00$ a 125°C e quindi deve essere $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} < 0$. Considerando il legami rotti e formati: si rompono 4 legami (2 σ H-H apolari e due π C-O poco polari) e si formano 4 legami (3 σ C-H poco polari e 1 σ H-O molto polare), da cui i legami che si formano sarebbero complessivamente più stabili di quelli rotti, indicando coerentemente $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} < 0$.

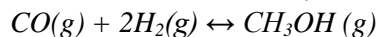
c) Dall'eq. di van't Hoff: $d(\ln K_p)/dT = \Delta H^\circ_{\text{reaz}}/RT^2 < 0$ se cresce T, K_p diminuisce e l'equilibrio si sposta a sinistra.

d) L'espressione della costante di equilibrio sarà: $K_p = \frac{p(CH_3OH)}{p(CO) \cdot (p(H_2))^2} = 1.00$

Utilizzando la legge dei gas ideali, è possibile calcolare le pressioni iniziali dei reagenti:

$$p_{(H_2)} = 4.59 \cdot 398 \cdot 0.0821 / 15.0 = 10.00 \text{ atm} \quad p_{(CO)} = 0.0459 \cdot 398 \cdot 0.0821 / 15.0 = 0.1000 \text{ atm}$$

Indicando con x la variazione di pressione del CO, all'equilibrio avremo:



$$0.1000 - x \quad 10.00 - 2x \quad x$$

da cui: $x/(0.1000-x)(10.00-2x)^2 = 1.00$ Al fine di risolvere questa equazione deve essere $p(CO) > 0$ e quindi $x < 0.100$. Ne consegue quindi che $x \ll 10/2 \text{ atm}$.

Quindi, in prima approssimazione: $x/(0.1-x) \cdot 100 = 1.00$, da cui $x = 10.00/101.0 = 0.0990 \text{ atm}$.

Le pressioni parziali all'equilibrio risulteranno essere pari a $p_{(CO)} = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$, $p_{(H_2)} = 10.00 - 2 \cdot 0.099 = 9.8 \text{ atm}$, e $p_{(CH_3OH)} = 0.0990 \text{ atm}$.