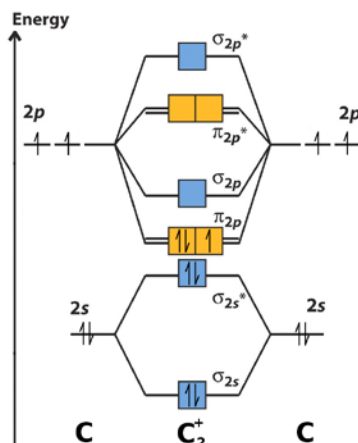


0.00-4.01] In base alla configurazione elettronica dell'atomo di carbonio, disegnare il diagramma degli orbitali molecolari per lo ione molecolare C_2^+ . Utilizzando il diagramma tracciato determinare inoltre l'ordine di legame per questa specie e, con le necessarie variazioni, per la specie C_2^- . (12 punti)

Svolgimento:

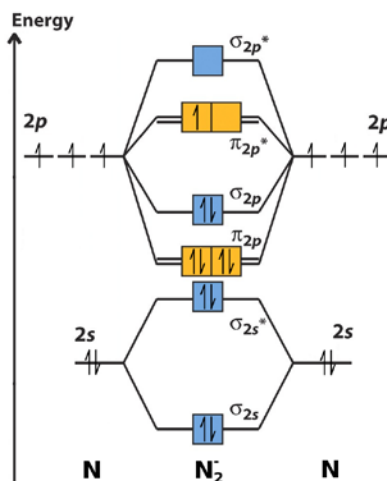


L'ordine di legame BO è = $BO = [Ne(leg) - Ne(antileg)] / 2$

Quindi sarà $BO = (5-2)/2 = 3/2$ per C_2^+ e $BO = (7-2)/2 = 5/2$ per C_2^- , avendo questo due elettroni in più.

1.10-4.11] In base alla configurazione elettronica dell'atomo di azoto, disegnare il diagramma degli orbitali molecolari per lo ione molecolare N_2^- . Utilizzando il diagramma tracciato determinare inoltre l'ordine di legame per questa specie e, con le necessarie variazioni, e per la specie N_2^+ . (12 punti)

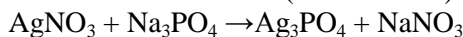
Svolgimento:



L'ordine di legame BO è = $BO = [Ne(leg) - Ne(antileg)] / 2$

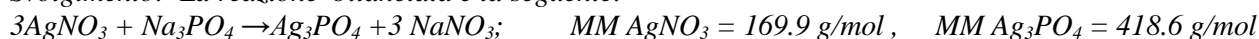
Quindi sarà $BO = (8-3)/2 = 5/2$ per N_2^- e $BO = (7-2)/2 = 5/2$ per N_2^+ , avendo questo due elettroni in meno.

2.00-5.01] Calcolare quanti grammi di fosfato di argento Ag_3PO_4 si ottengono facendo reagire 0.200 kg di nitrato d'argento con un eccesso di fosfato di sodio secondo la reazione (da bilanciare):



nell'ipotesi che la reazione abbia una resa del 90% (in massa). (12 punti)

Svolgimento: La reazione bilanciata è la seguente:



Poiché 0.200 kg corrispondono a 200 g di $AgNO_3$, le moli di questa specie saranno:

$$mol(AgNO_3) = 200\ g / 169.9\ (g/mol) = 1.177\ moli;$$

Le moli di Ag_3PO_4 ottenute a completamento della reazione saranno:

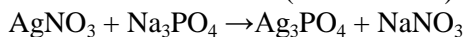
$$1.177 \text{ moli}/3 = 0.3924 \text{ moli di } \text{Ag}_3\text{PO}_4.$$

La massima quantità di Ag_3PO_4 ottenibile, corrispondente a una resa del 100%, sarà:

$$0.3924 \text{ mol} \cdot 418.6 \text{ g/mol} = 164.3 \text{ g}.$$

Per una resa e del 90%, la massa di Ag_3PO_4 sarà: $164.3 \text{ gr} \cdot 0.90 = 147.8 \text{ g}$.

2.10-5.11] Calcolare quanti grammi di fosfato di argento Ag_3PO_4 si ottengono facendo reagire 0.700 kg di nitrato d'argento con un eccesso di fosfato di sodio secondo la reazione (da bilanciare):



nell'ipotesi che la reazione abbia una resa del 80% (in massa) **(12 punti)**.

Svolgimento: La reazione bilanciata è la seguente:



Poiché 0.200 kg corrispondono a 200 g di AgNO_3 , le moli di questa specie saranno:

$$\text{mol}(\text{AgNO}_3) = 200 \text{ g}/169.9 \text{ (g/mol)} = 1.177 \text{ moli};$$

Le moli di Ag_3PO_4 ottenute a completamento della reazione saranno:

$$1.177 \text{ moli}/3 = 0.3924 \text{ moli di } \text{Ag}_3\text{PO}_4.$$

La massima quantità di Ag_3PO_4 ottenibile, corrispondente a una resa del 100%, sarà:

$$0.3924 \text{ mol} \cdot 418.6 \text{ g/mol} = 164.3 \text{ g}.$$

Per una resa e del 80%, la massa di Ag_3PO_4 sarà: $164.3 \text{ gr} \cdot 0.80 = 131.4 \text{ g}$.

3.00-7.01] Stabilire se è maggiore l'energia richiesta per allontanare un elettrone che si trova nell'orbitale 3s di un atomo di idrogeno eccitato oppure per ionizzare un atomo di sodio isolato. Valutate in quale delle due situazioni è maggiore la distanza dal nucleo alla quale è massima la probabilità di trovare l'elettrone. (Traccia: motivate adeguatamente le vostre risposte ricordando che dal modello dell'atomo di Bohr si ha, per atomi monoelettronici: $E_n \propto -Z^2/n^2$ e che questa espressione esatta può, con un'opportuna correzione, rappresentare un'approssimazione utile anche per atomi polielettronici). **(15 punti)**

Svolgimento: per ionizzare un atomo di sodio bisogna asportare un elettrone dal orbitale di valenza 3s di questo atomo, e quindi nel caso presentato, il nr quantico principale 3 coincide per i due sistemi. L'espressione di Bohr d'altra parte può essere utilizzata per atomi polielettronici come Na, perché con Z_{eff} al posto di Z teniamo conto approssimativamente della repulsione interelettronica. L'espressione diventa quindi: $E_n \propto -Z_{\text{eff}}^2/n^2$.

Poiché Z_{eff} cresce marcatamente scendendo lungo ne consegue che è necessaria una quantità di energia più elevata per asportare l'elettrone del Na nell'orbitale 3s, perché $Z_{\text{eff}}(\text{Na}) \gg 1$. Poiché gli elettroni si trovano in un orbitale con lo stesso n ma Z_{eff} molto diverso ci aspettiamo che r più probabile sia più grande per l'atomo che ha minore Z_{eff} quindi per H.

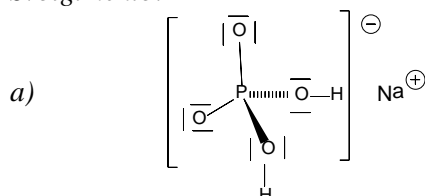
3.10-7.11] Stabilire se è maggiore l'energia richiesta per allontanare un elettrone che si trova nell'orbitale 2s di un atomo di idrogeno eccitato oppure per ionizzare un atomo di litio isolato. Valutate in quale delle due situazioni è maggiore la distanza dal nucleo alla quale è massima la probabilità di trovare l'elettrone. (Traccia: motivate adeguatamente le vostre risposte ricordando che dal modello dell'atomo di Bohr si ha, per atomi monoelettronici: $E_n \propto -Z^2/n^2$ e che questa espressione esatta può, con un'opportuna correzione, rappresentare un'approssimazione utile anche per atomi polielettronici). **(15 punti)**

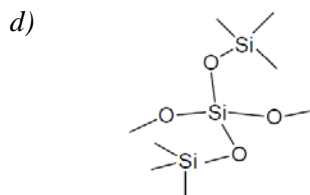
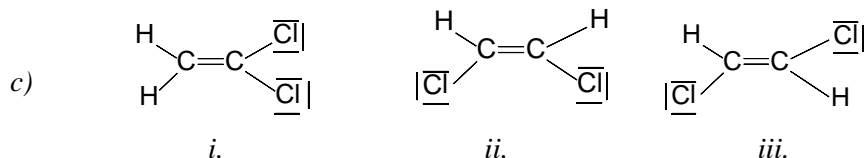
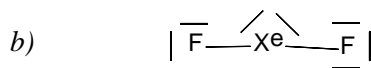
Svolgimento: per ionizzare un atomo di litio bisogna asportare un elettrone dal orbitale di valenza 2s di questo atomo, e quindi nel caso presentato, il nr quantico principale 2 coincide per i due sistemi. L'espressione di Bohr d'altra parte può essere utilizzata per atomi polielettronici come Li, perché con Z_{eff} al posto di Z teniamo conto approssimativamente della repulsione interelettronica. L'espressione diventa quindi: $E_n \propto -Z_{\text{eff}}^2/n^2$.

Poiché Z_{eff} cresce marcatamente scendendo lungo ne consegue che è necessaria una quantità di energia più elevata per asportare l'elettrone del Li nell'orbitale 2s, perché $Z_{\text{eff}}(\text{Li}) > 1$. Poiché gli elettroni si trovano in un orbitale con lo stesso n ma Z_{eff} diverso ci aspettiamo che r più probabile sia più grande per l'atomo che ha minore Z_{eff} quindi per H.

4.00-1.01] 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: NaH_2PO_4 , XeF_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, SiO_2 . Che ibridazione si può prevedere per gli atomi per cui è rilevante? **(25 punti)**

Svolgimento:





a) Il diidrogenofosfato di Na è un solido ionico caratterizzato da un legame ionico tra ioni Na^+ e ioni diidrogenofosfato. Per questi anioni, possiamo, in prima approssimazione, considerare tre legami semplici (1 tra P e O e 2 tra P e O-H) e dativo il 4° legame P-O. In questo modo P ha 8 elettroni e 2 legami P-O (che sono indistinguibili tra loro) oltre a 2 legami P-OH (anche loro indistinguibili tra loro). H_2PO_4^- ha quindi forma approssimativamente tetraedrica (VSEPR) e P ibridazione sp^3 . In modo complementare possiamo considerare 1 legame di PO a 4 quattro elettroni quindi “doppio”, il che non cambia la geometria VSEPR, ma rende più difficile descrivere l’ibridazione di un P con 10 elettroni. L’ordine di legame sperimentale dei legami P-O risulta essere sperimentalmente un po’ maggiore di 1. La carica negativa della specie è infine distribuita principalmente sui 2 O e la specie ClO_4^- ha interazioni di tipo coulombiano (legame ionico) e di tipo dispersivo.

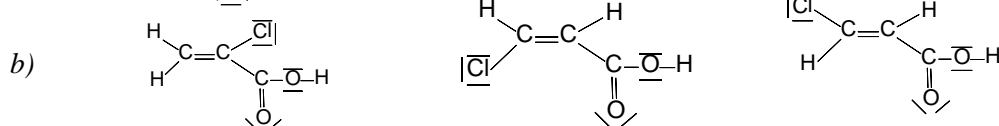
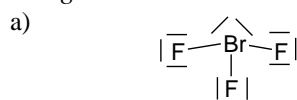
b) Il difluoruro di xenon è una molecola caratterizzata da legami covalenti polari e da un Xe ipervalente con $8+2=10$ elettroni (5 doppietti) che può essere descritta con un’ibridazione sp^3d . La geometria secondo cui si dispongono i 5 doppietti è a bpiramide trigonale con i doppietti di non legame, che hanno requisiti maggiori, nella più favorita posizione equatoriale. I due atomi di F sono quindi assiali e ne risulta un forma a lineare. La molecola è quindi apolare perché, coincidendo i baricentri delle cariche negative (F) con quello delle cariche positive (Xe), la molecola ha un momento di dipolo nullo. Le interazioni tra molecole di questo composto sono principalmente di tipo dipolo istantaneo-dipolo indotto (forze di London o dispersive). Da origine a un solido molecolare.

c) I tre isomeri del dicloroetilene descritti dalla formula molecolare $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 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 $\text{C}=\text{C}$. Due delle tre molecole (i. e ii.) sono polari perché il baricentro centro 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.

d) 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 legami Si-O sono chiaramente covalenti polari, anche se, essendo il sistema un solido covalente e tenuto conto della simmetria locale dei Si legati a 4 ossigeni, è difficile parlare di una polarità molecolare.

4.10-1.11] 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: BrF_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClCOOH}$ (acido carbossilico organico), $\text{C}_{(\text{grafite})}$, LiClO_4 . Che ibridazione si può prevedere per gli atomi per cui è rilevante? (25 punti)

Svolgimento:

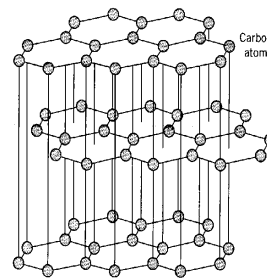
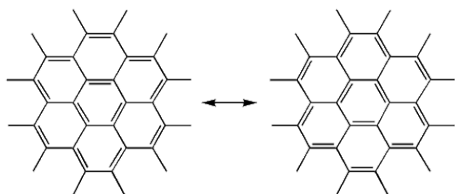


i.

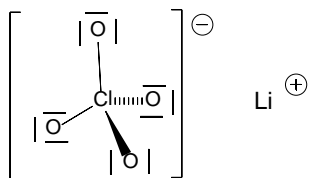
ii.

iii.

c)



d)



Li⁺

a) Il trifluoruro di bromo è una molecola caratterizzata da legami covalenti polari e da un Br ipervalente con $7+3=10$ elettroni (5 doppietti) che può essere descritta con un'ibridazione sp^3d . La geometria secondo cui si dispongono i 5 doppietti è a bpiramide trigonale con i doppietti di non legame, che hanno requisiti maggiori, nella più favorita posizione equatoriale. Due atomi di F sono quindi assiali mentre il terzo è equatoriale e ne risulta una forma a T. La molecola è quindi polare perché, non coincidendo i baricentri delle cariche negative (F) con quello delle cariche positive (Br), la molecola ha un momento di dipolo $\neq 0$. Le interazioni tra molecole di questo composto sono principalmente di tipo dipolo-dipolo permanenti e di London. Da origine a un solido molecolare.

b) I tre isomeri di acidi carbossilici organici descritti dalla formula molecolare $C_2H_2ClCOOH$ sono riportati sopra. Sono 3 molecole caratterizzate da legami covalenti polari. I carboni di queste molecole sono tutti ibridizzati sp^2 e le molecole differiscono per il posizionamento relativo dei sostituenti sul doppio legame $C=C$. Le tre molecole sono tutte polari e il baricentro delle cariche + differisce da quello delle cariche -. Quindi, poiché il gruppo acido carbossilico da origine a legami a idrogeno, tanto come accettore che come donatore, avremo forze intermolecolari dipolo-dipolo permanente, legami a idrogeno e forze dispersive. Tutti e tre formano solidi molecolari.

c) La grafite è costituita da reticoli esagonali 2D costituiti da carboni sp^2 . Questi strati monoatomici si combinano impilandosi l'uno sull'altro e formando interazioni tramite forze dispersive grazie agli elettroni π delocalizzati. La grafite è un solido covalente in due dimensioni mentre è tenuto insieme da forze più deboli lungo la terza.

d) Il perclorato di Li è un solido ionico caratterizzato da un legame ionico tra ioni Li^+ e ioni perclorato. Per gli ioni perclorato, possiamo, in prima approssimazione, considerare un legame semplice tra Cl e O e datici 3 dei 4 legami Cl-O. In questo modo Cl ha 8 elettroni e dovendo formare 4 legami, in realtà indistinguibili, e ClO_4^- ha forma tetraedrica (VSEPR) e Cl ibridazione sp^3 . In modo complementare possiamo considerare fino a 3 legami ClO a 4 quattro elettroni quindi "doppi", il che non cambia la geometria VSEPR, ma rende più difficile descrivere l'ibridazione di un Cl con 14 elettroni. L'ordine di legame sperimentale dei legami Cl-O risulta essere sperimentalmente un po' maggiore di 1. La carica negativa della specie è infine distribuita uniformemente sui 4 O e la specie ClO_4^- ha interazioni di tipo coulombiano (legame ionico) e di tipo dispersivo.

5.00-2.01] Stimare il raggio atomico dell'atomo di elio in base alla densità sperimentale dell'elio liquido, che risulta essere 0.125 g cm^{-3} alla temperatura di 4 K (**12 punti**)

Svolgimento: $MM_{He} = 4.00 \text{ g mol}^{-1}$ Quindi il volume di una mole di He liquido a 4K è $4.00 \text{ g} / 0.125 \text{ g cm}^{-3} = 32.0 \text{ cm}^3$. Il volume V_A di un atomo di He sarà $V_A = 32.0 \text{ cm}^3 / N_A = 32.0 \text{ cm}^3 / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atomi mol}^{-1} = 5.31 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

Poiché $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$ si ha che $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Supponendo che l'atomo sferico abbia un volume di $53.1 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ e il raggio sia r , ho:

$\frac{4}{3} \pi r^3 = 53.1 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ e $r = (3/4 \cdot 53.1/\pi \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 2.33 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2.33 \text{ \AA}$ che rappresenta una forte sovrastima perché senz'altro le sfere degli atomi non riescono ad occupare tutto il volume, in un liquido meno che in un solido cristallino.

Più plausibile è il valore che si ottiene assumendo che ciascun atomo sferico sia inscritto in un cubo che ha un volume di $53.1 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ e quindi un lato di $= 2r = (53.1 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 3.75 \text{ \AA}$, da cui $r = 1.88 \text{ \AA}$, che tuttavia rappresenta ancora una sovrastima in quanto anche questo modello implica una occupazione dello spazio più efficiente di quella ipotizzabile per un liquido con forze interatomiche debolissime.

5.10-2.11] Stimate il raggio atomico dell'atomo di neon in base alla densità sperimentale del neon liquido, che risulta essere 1.25 g cm^{-3} alla temperatura di 27 K (**12 punti**).

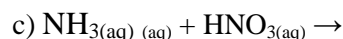
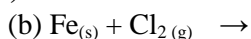
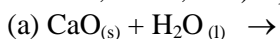
Svolgimento: $MM_{\text{Ne}} = 20.18 \text{ g mol}^{-1}$. Quindi il volume di una mole di Ne liquido a 27 K è $20.18 \text{ g} / 1.25 \text{ g cm}^{-3} = 16.14 \text{ cm}^3$. Il volume V_A di un atomo di Ne sarà $V_A = 16.14 \text{ cm}^3 / N_A = 16.14 \text{ cm}^3 / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atomi mol}^{-1} = 2.68 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

Poiché $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$ si ha che $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Supponendo che l'atomo sferico abbia un volume di $2.68 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ e il raggio sia r , ho:

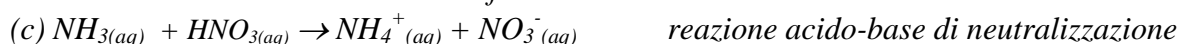
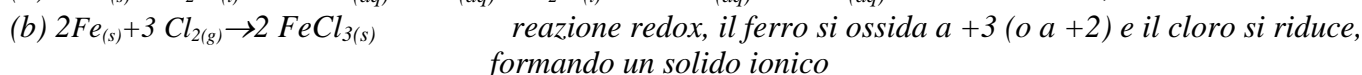
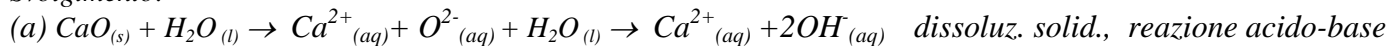
$\frac{4}{3} \pi r^3 = 2.68 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ e $r = (3/4 \cdot 2.68/\pi \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 1.86 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1.86 \text{ \AA}$ che rappresenta una forte sovrastima perché senz'altro le sfere degli atomi non riescono ad occupare tutto il volume, in un liquido meno che in un solido cristallino.

Più plausibile è il valore che si ottiene assumendo che ciascun atomo sferico sia inscritto in un cubo che ha un volume di $2.68 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ e quindi un lato di $= 2r = (2.68 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 3.00 \text{ \AA}$, da cui $r = 1.50 \text{ \AA}$, che dovrebbe rappresentare qualcosa di molto più realistico, anche se forse questo modello implica una occupazione dello spazio più efficiente di quella ipotizzabile in Ne liquido.

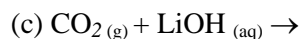
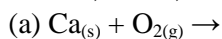
6.00-3.01] Completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche come possiamo classificarle (acido-base, redox, ecc.) e perché (**12 punti**):



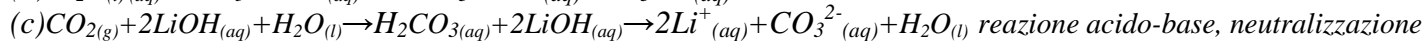
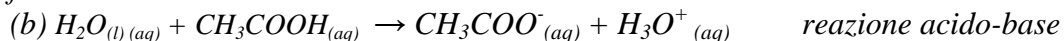
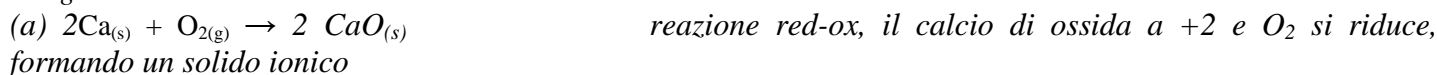
Svolgimento:



6.10-3.11] Completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche come possiamo classificarle (acido-base, redox, ecc.) e perché (**12 punti**):



Svolgimento:



7.00-6.01] In un reattore, dove vengono inizialmente poste 10.0 grammi di CH_4 e 10.0 grammi di H_2O , avviene la seguente reazione (da bilanciare), che è spostata per quanto possibile verso i prodotti: $\text{CH}_4_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$. Determinare le pressioni parziali dei gas che si troveranno nel reattore a completamento della reazione, assumendo che la temperatura nel sia reattore sia di 130°C e il volume di 50.0 L . (**12 punti**)

Svolgimento: La reazione bilanciata è: $\text{CH}_4_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_2_{(g)}$

Per le masse molari si ha: $MM(\text{CH}_4) = 16.0 \text{ g/mol}$, $MM(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g/mol}$. Le moli dei reagenti sono pertanto:

$n(\text{CH}_4) = 10.0 \text{ g} / 16.0 \text{ g/mol} = 0.625 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 10.0 \text{ g} / 18.0 \text{ g/mol} = 0.556 \text{ mol}$.

Osservando i coefficienti stechiometrici si deduce che il reagente limitante è H_2O .

Alla fine della reazione si saranno formate 0.556 mol di CO e $3 \cdot 0.556 = 1.668$ moli di H_2 .

Rimarranno inoltre $0.625 - 0.556 = 0.069$ moli di CH_4 non reagite. Il numero totale di moli è pertanto:

$$n_{tot} = 0.069 + 0.556 + 1.668 = 2.293 \text{ moli.}$$

La pressione totale è quindi: $P_{tot} = n_{tot} \cdot R \cdot T/V = 2.293 \text{ mol} \cdot 0.0821 \cdot 403.15 \text{ K} / 50.0 \text{ lt} = 1.518 \text{ atm}$.

Da cui, usando la legge di Dalton è possibile calcolare le pressioni parziali: $p_{(CH_4)} = (0.069/2.293) \cdot 1.518 \text{ atm} = 0.046 \text{ atm}$

$$p_{(CO)} = (0.556/2.293) \cdot 1.518 \text{ atm} = 0.368 \text{ atm} \quad p_{(H_2)} = (1.668/2.293) \cdot 1.518 \text{ atm} = 1.104 \text{ atm}$$

7.10-6.11] In un reattore, dove vengono inizialmente poste 12.0 grammi di CH_4 e 16.0 grammi di H_2O , avviene la seguente reazione (da bilanciare), che è spostata per quanto possibile verso i prodotti: $CH_{4(g)} + H_{2O(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$
Determinare le pressioni parziali dei gas che si troveranno nel reattore a completamento della reazione, assumendo che la temperatura nel sia reattore sia di $140^\circ C$ e il volume di 70.0 L. **(12 punti)**

Svolgimento: La reazione bilanciata è: $CH_{4(g)} + H_{2O(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$

Per le masse molari si ha: $MM(CH_4) = 16.0 \text{ gr/mol}$, $MM(H_2O) = 18.0 \text{ gr/mol}$. Le moli dei reagenti sono pertanto:

$$n(CH_4) = 12.0 \text{ gr} / 16.0 \text{ gr/mol} = 0.750 \text{ mol}; \quad n(H_2O) = 16.0 \text{ gr} / 18.0 \text{ gr/mol} = 0.889 \text{ mol.}$$

Osservando i coefficienti stechiometrici si deduce che il reagente limitante è CH_4 .

Alla fine della reazione si saranno formate 0.750 mol di CO e $3 \cdot 0.750 = 2.250$ moli di H_2 .

Rimarranno inoltre $0.889 - 0.750 = 0.139$ moli di H_2O non reagite. Il numero totale di moli è pertanto:

$$n_{tot} = 0.139 + 0.750 + 2.250 = 3.139 \text{ moli.}$$

La pressione totale è quindi: $P_{tot} = n_{tot} \cdot R \cdot T/V = 3.139 \text{ mol} \cdot 0.0821 \cdot 413.15 \text{ K} / 70.0 \text{ L} = 1.521 \text{ atm}$.

Da cui, usando la legge di Dalton è possibile calcolare le pressioni parziali: $p_{(H_2O)} = (0.139/3.139) \cdot 1.521 \text{ atm} = 0.046 \text{ atm}$

$$p_{(CO)} = (0.750/3.139) \cdot 1.521 \text{ atm} = 0.368 \text{ atm} \quad p_{(H_2)} = (2.250/3.139) \cdot 1.521 \text{ atm} = 1.104 \text{ atm}$$