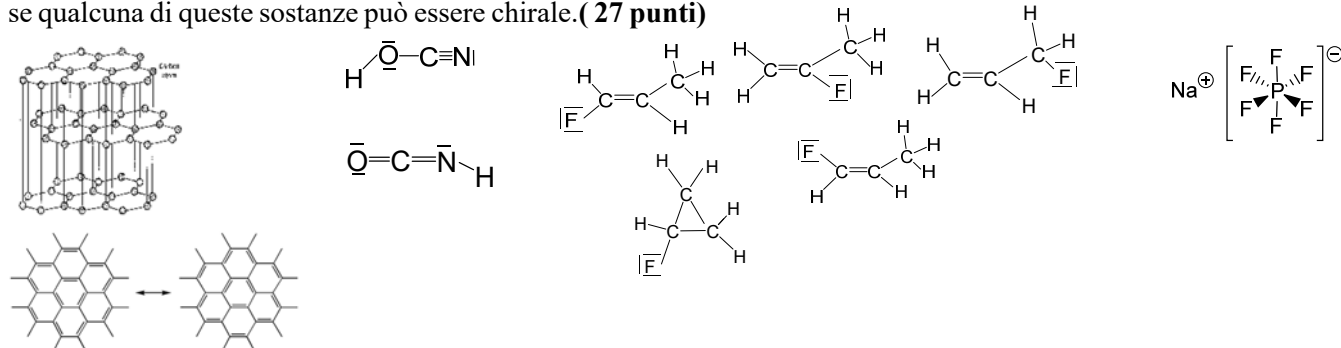


1] Dite, motivando, in quale stato di aggregazione si trovano, probabilmente, a temperatura ambiente, le seguenti sostanze, dopo averne tracciata la formula di struttura, indicando anche gli eventuali doppietti solitari e l'ibridazione eventuale degli atomi (ove la cosa abbia rilevanza): $C_{(grafite)}$, C_3H_5F , $OCNH$, $NaPF_6$. Quali delle formule indicate sono compatibili con più isomeri? Ove possibile, disegnatele. Se qualcuno dei composti da luogo a legami a idrogeno, descriveteli. Specificate infine se qualcuna di queste sostanze può essere chirale. **(27 punti)**



a) La grafite è costituita da reticoli bidimensionali (2D) a simmetria esagonale costituiti da carboni sp^2 (trigonal) che si estendono in piani "infiniti". Questi reticoli bidimensionali sono caratterizzati da sistemi coniugati di elettroni π delocalizzati, e ogni carbonio forma i quattro legami previsti (3σ e uno π -delocalizzato). Gli strati di spessore monoatomico si combinano impilandosi l'uno sull'altro e interagiscono essenzialmente mediante forze di dispersione. La grafite è quindi un solido covalente in due dimensioni mentre è tenuto insieme da forze molto più deboli lungo la terza.

b) La formula molecolare C_3H_5F è compatibile con varie specie isomeriche, di cui una ciclica, caratterizzata da carboni tetraedrici (sp^3) distorti (in basso nella figura), e 4 lineari (in alto), caratterizzate da un legame $C=C$ doppio. In queste 4 specie i due C coinvolti nel legame doppio sono trigonali e ibridizzati sp^2 mentre il terzo C è tetraedrico e ibridizzato sp^3 . Tutte queste specie sono polari per la presenza del fluoro, ma in misura un po' diversa, a seconda della sua localizzazione. Le forze intermolecolari sono interazioni dipolo-dipolo e forze dispersive, ma non legami H, essendo tanto il fluoro che gli H legati a C. Lo stato di aggregazione prevedibile per tutte questi 5 isomeri è gassoso, o - al limite - liquido.

c) La formula molecolare $OCNH$ è compatibile con l'acido cianico o con l'acido isocianico; entrambe le specie sono molecolari, e isoelettroniche rispetto a CO_2 . In entrambe l'intorno del C è lineare e C è ibridizzato sp . Nell'isomero in alto in figura, pure N è ibridizzato sp mentre O è tetraedrico distorto e ibridizzato sp^3 . In quello più in basso in figura, mentre tanto O che N sono ibridizzati sp^2 e quindi la geometria intorno ad N è angolata. Notare che le strutture di Lewis rappresentate hanno cariche formali nulle su tutti gli atomi, e che O, C e N raggiungono tutti configurazioni ad ottetto nel caso di entrambi gli isomeri. Sono in realtà possibili strutture di risonanza (meno importanti di quelle rappresentate) in entrambi gli isomeri. Le interazioni principali sono, per entrambe le specie, legami H perché in entrambi i casi H è legato ad un atomo piccolo e molto elettronegativo, e sono pure presenti buoni accettori (N e O).

d) Il composto $NaPF_6$ è ionico perché è costituito da un metallo del 1° gruppo e da atomi di non metalli. $NaPF_6$ è costituito, oltre che dallo ione Na^+ , dallo ione PF_6^- , che ha $(6 \times 7 + 5 + 1) = 48$ e di valenza. Ciascuno dei 6 F raggiunge quindi l'ottetto (doppietti di non legame non mostrati in figura) ed è legato con un legame sigma al P, che ha quindi $6 \times 2 = 12$ e nel suo strato di valenza. La geometria saràottaedrica e, per formare 6 legami sigma eguali, l'ibridazione del P dovrà comprendere 6 orbitali atomici ibridizzati. Si può quindi ipotizzare per P una ibridazione sp^3d^2 . $NaPF_6$ sarà allo stato solido a T ambiente, in quanto è un composto caratterizzato da legami ionici; le interazioni dispersive saranno limitate dalla bassa polarizzabilità degli atomi di F.

2] Nella reazione tra acqua e carburo di calcio (CaC_2) a $40^\circ C$ si forma acetilene (C_2H_2) ed idrossido di calcio. Scrivete la reazione con attenzione e bilanciatela. Quanti grammi di acetilene si formano se 36.0 g di CaC_2 sono posti a reagire con 67.0 g di H_2O e la reazione è completa? Che volume occuperebbe l'acetilene ottenuto alla pressione di 2.00 bar e a $40^\circ C$? Approssimativamente, che volume avrà invece l'insieme delle altre specie presenti? E se la resa di reazione fosse del 88.5 % quanto acetilene si formerà? Spiegate infine che tipo di reazione è (e.g. combustione, acido-base, redox, doppio scambio). **(16 punti)**

Svolgimento. La reazione bilanciata è $CaC_{2(s)} + 2H_2O_{(liq)} \rightarrow C_2H_{2(g)} + Ca(OH)_{2(aq)}$

MM $CaC_2 = 40.1 + 24.0 = 64.1$ g/mol moli (CaC_2) = $n(CaC_2) = 36.0/64.1 = 0.561$ reagente limitante

MM $H_2O = 18.0$ g/mol moli $n(H_2O) = 67.0/18.0 = 3.72$

Reazione completa: si formano 0.561 moli di acetilene, pari a $0.561 \text{ moli} \times 26.0 \text{ g/mol} = 14.6$ g

$$V(C_2H_2)m^3 = 0.561 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ Pa m}^3 \text{ K/mol} \cdot 313 \text{ K} / 2.00 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 7.30 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 7.30 \text{ L}$$

Avanzano $3.72 - (2 \cdot 0.561) \text{ mol di H}_2\text{O} = 2.60 \text{ mol} \cdot 18.0 \text{ g/mol} = 46.8 \text{ g di H}_2\text{O}$, liquida a 40°C e quindi pari a 0.047 L circa perché la sua densità differisce poco da 1 g/ml .

Si formano anche $0.561 \text{ moli di Ca(OH)}_2$ acquoso o solido, pari a $0.561 \text{ mol} \cdot 74.1 \text{ g/mol} = 41.6 \text{ g}$. Per Ca(OH)_2 la densità sarà maggiore, plausibilmente intorno a $2\text{-}3 \text{ g/ml}$ per e conseguentemente il volume delle complessive delle due altre specie presenti sarà complessivamente tra 50 e 100 ml .

Resa 88.5% : si formano $0.561 \cdot 0.885 \text{ moli di acetilene}$, pari a $0.494 \text{ moli} \cdot 26.0 \text{ g/mol} = 12.8 \text{ g}$

$$V(C_2H_2)m^3 = 0.494 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ Pa m}^3 \text{ K/mol} \cdot 313 \text{ K} / 2.00 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 6.46 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 6.46 \text{ L}$$

La reazione non è una red-ox perché tutti i nr di ox, restano costanti. Può essere vista come una acido/base in cui vengono trasferiti protoni dall'acqua allo ione C^{2-} . Oppure come una reazione di doppio scambio.

3] Spiegare brevemente, aiutandovi anche con uno schema del set-up sperimentale, in cosa consiste l'effetto fotoelettrico. Vi aspettate che la lunghezza d'onda con cui bisogna irradiare il rubidio metallico per osservare l'effetto fotoelettrico sia maggiore o minore di quella necessaria nel caso del potassio metallico? Spiegate la risposta fornita. **(12 punti)**
Svolgimento: l'effetto fotoelettrico è l'emissione di elettroni da parte di un corpo (tipicamente un metallo posto al polo negativo di un circuito) esposto a radiazioni elettromagnetiche in particolare monocromatiche. La radiazione incidente, se ha sufficiente energia, può estrarre un elettrone di valenza del metallo e l'energia necessaria sarà influenzata dal potenziale di prima ionizzazione dell'elemento considerato, nonché dalla stabilità del legame metallico. Il rubidio e il potassio appartengono entrambi al 1° gruppo nel sistema periodico e hanno pertanto la medesima configurazione elettronica dello strato di valenza. Il rubidio tuttavia ha numero atomico maggiore e ha un potenziale di ionizzazione inferiore. Inoltre è caratterizzato da un più debole legame metallico perché gli atomi sono più grandi e la sovrapposizione di orbitali atomici è meno efficiente. Per queste ragioni l'energia necessaria a strappare elettroni al rubidio metallico sarà inferiore rispetto a quella richiesta per K. La lunghezza d'onda della radiazione richiesta sarà più grande per il rubidio (energia inferiore), che per il potassio.

