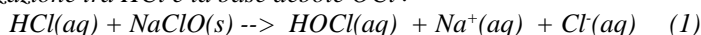


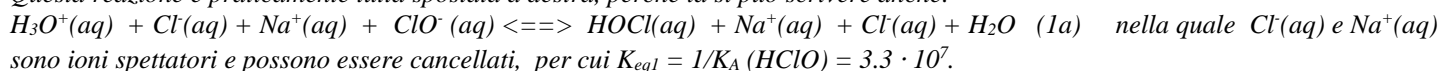
1] In un recipiente chiuso, dal volume di 6.00 L ed alla temperatura di 25 °C, 0.80 g di NaOCl (ipoclorito di sodio) vengono disciolti in 100 mL di una soluzione di HCl a pH = 0.500. In queste condizioni si ha in primo luogo una reazione acido-base (veloce) e, in quello che possiamo vedere come un secondo passaggio più lento, viene prodotto Cl₂(g) con una reazione che può essere ricavata dalle semireazioni per le quali rispettivamente $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1.36 \text{ V}$ e $E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} = +1.65 \text{ V}$. Scrivere le semireazioni e le reazioni che avvengono. Determinare inoltre il valore della costante di equilibrio a 25°C della reazione risultante ed indicare se la reazione è spontanea alla temperatura data. Determinare infine la pCl₂(g) ed il pH della soluzione finale. ($K_A(\text{HClO}) = 3.0 \times 10^{-8}$).

(22 punti)

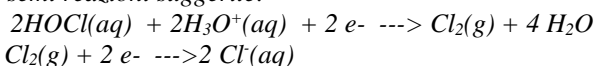
Svolgimento: Quando 0.80 g di ipoclorito di sodio vengono disciolti all'interno di una soluzione di HCl, si ha in primo luogo una reazione di neutralizzazione tra HCl e la base debole OCl⁻:



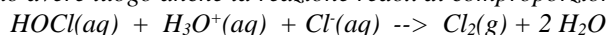
Questa reazione è praticamente tutta spostata a destra, perché la si può scrivere anche:



Tenuto conto delle due semi reazioni suggerite:



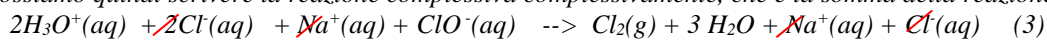
In presenza di acido può avere luogo anche la reazione redox di comproportionamento può essere scritta come:



Dai potenziali standard di riduzione delle coppie Cl₂/Cl⁻ e ClO⁻/Cl₂ è possibile determinare il ΔG° per questa reazione e di conseguenza, il valore della sua costante di equilibrio a pH acido: ΔG° = -nFE°_{reazione} = -RTlnK.

ΔE°_{reazione} sarà = E°_{red} - E°_{ox} = E°_{HClO/Cl₂} - E°_{Cl₂/Cl⁻} = 1.67 V - 1.36 V = 0.31 V. Se ΔE° > 0, allora ΔG° < 0. lnK_{eq2} = (nFE°_{reazione})/(RT) = (1 x 96485 C x mol⁻¹ x 0.31 V)/(8.31 J x K⁻¹ x mol⁻¹ x 298 K) = 12.1 --> K_{eq2} = 1.8 · 10⁵.

Possiamo quindi scrivere la reazione complessiva complessivamente, che è la somma della reazione (1) e della reazione (2)



La sua K_{eq} sarà il prodotto delle K_{eq} delle due reazioni di cui è la somma, e quindi K_{eq} = K_{eq1} · K_{eq2} = 5.9 · 10¹²

In pratica considerato il valore della K_{eq} la reazione dovrebbe essere completamente spostata a destra.

Dal pH della soluzione iniziale di HCl ricaviamo la concentrazione molare degli ioni H⁺ e, di conseguenza, quella di HCl (acido forte e quindi completamente dissociato). [HCl] = [H⁺] = 10^{-pH} = 10^{-0.50} = 0.316 M.

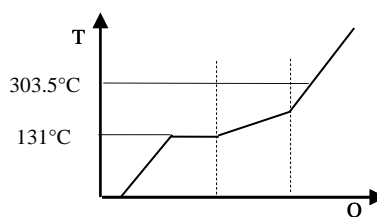
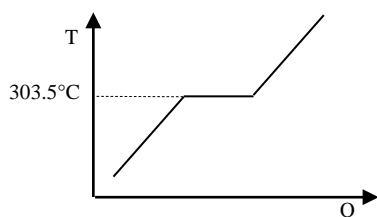
Essendo la massa molare di NaOCl = MM(NaOCl) = 22.99 + 16.00 + 35.45 = 74.44 g/mol si ha che 0.80 g di NaOCl sono = 0.80/74.44 = 0.0107 moli. Noto il volume della soluzione, ricaviamo il n di moli di HCl come n(HCl) = 0.316 mol/L x 0.100 L = 0.0316 mol.

Essendo il rapporto stechiometrico tra NaClO e Cl₂ prodotto eguale a 1, ed essendo la reazione praticamente completamente spostata a destra con un eccesso di H₃O⁺, avremo che nCl₂(eq) ≈ n(NaClO)_{iniz.} e n(NaClO)_(eq) ≈ 0 e pCl₂ = nCl₂ x R x T/(V_{totale} - V_{soluzione}) = (0.0107 mol x 0.082 (atm x L/mol x K) x 298 K) / (6 L - 0.1 L) = 4.45 · 10⁻² atm. Al termine della reazione, resterà un eccesso pari a 0.0102 moli di HCl in 0.100 L e rimarranno 0.0107 mol Cl₂, 0.0107 x 10⁻² mol di Na⁺ e 0.0316 - 0.0107 = 0.0209 di Cl⁻. Il pH della soluzione finale sarà ancora acido e precisamente [H₃O⁺] = 0.0102/0.100 L M = 0.102 M e quindi pH = 0.99.

Utilizzando questi valori possiamo trovare anche [ClO⁻]_(eq). Infatti K_{eq} = pCl₂(eq)/([H₃O⁺]_(eq))²[Cl⁻]_(eq)[OCl⁻]_(eq)) = 5.9 · 10¹² = 4.45 · 10⁻²/((0.102)²(0.209)[OCl⁻]_(eq)) quindi [OCl⁻]_(eq) = 1/(1.33 · 10¹⁴(0.102)²(0.209)) = 1/(1.33 · 10¹⁴ · 2.17 · 10⁻³) = 1/0.289 · 10¹² = 3.5 · 10⁻¹²

2] L'oro (Au) e il tallio (Tl) hanno rispettivamente punto di fusione di 1063°C e 303.5°C. I due metalli formano un eutettico con punto di fusione 131°C e una composizione (in moli) in cui il Tl è il 73%. Supponendo di fornire calore Q ad un tasso costante, a) tracciate il diagramma di riscaldamento di un campione di Tl puro (y = T, x = Q fornito) a partire da 25°C fino a ca. 350°C, a P = 1 atm. Tracciate poi, nel medesimo intervallo di T: b) il diagramma di riscaldamento di campione di una miscela (lega) Tl e Au in un rapporto 85/15. Commentate brevemente le differenze dei due grafici. **(16 punti)**

Soluzione:



Corso di Laurea Ingegneria Fisica

Il grafico del Tl mostra come fornendo calore al Tl solido, la temperatura sale fino al raggiungimento della sua temperatura di fusione (303.5°C a $P = 1\text{ atm}$). Poi la temperatura resta costante fino a che tutto il Tl è fuso (Q fornito viene usato per la fusione – processo endotermico) e riprende a crescere secondo il C_p del liquido.

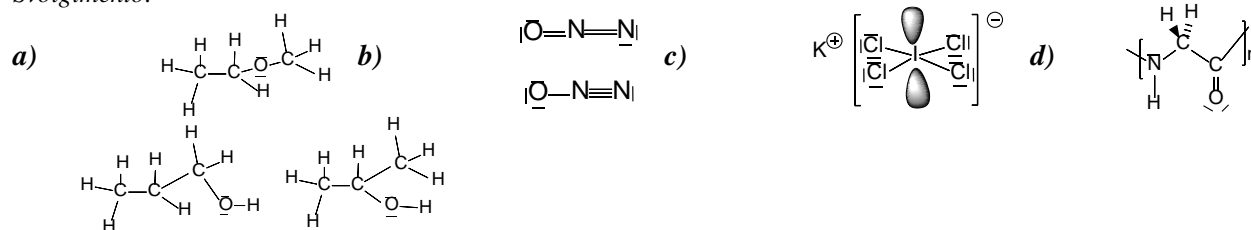
Il grafico della lega Tl-Au 85-15 mostra come fornendo calore al solido, la temperatura sale fino al raggiungimento della temperatura eutettica (131°C a $P = 1\text{ atm}$). A questa temperatura fonderanno Tl e Au in proporzioni eutettiche e la temperatura resta costante.

Quando il componente in difetto, cioè Au, è tutto fuso insieme al Tl in proporzioni eutettiche, resta ancora del Tl solido, che va a fondere, aumentando la concentrazione del Tl e quindi diminuendo quella di Au, nel fuso. La temperatura di equilibrio tra Tl solido e liquido aumenterà man mano che aumenterà la concentrazione di Tl nel liquido, fino a che la concentrazione del Tl nel liquido raggiungerà l'85%.

Chiaramente questo succederà per una temperatura compresa tra la temperatura eutettica e la temperatura di fusione di Tl puro, quindi tra 131 e 303.5°C in quanto la presenza di Au provoca un abbassamento crioscopico importante rispetto alla situazione in cui si ha Tl puro.

3] Dite, motivando, in quale stato di aggregazione si trovano, a temperatura ambiente, le seguenti sostanze, dopo averne tracciata la formula di struttura (con le forme mesomere rilevanti), indicando anche gli eventuali doppietti solitari e l'ibridazione eventuale degli atomi: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, N_2O , KICl_4 , il polimero $-(\text{CH}_2\text{CONH})_n-$. Quali delle formule indicate sono compatibili con isomeri distinti? Disegnate tutti quelli possibili. Se qualcuna delle specie da luogo a legami a idrogeno, descriveteli. Specificate se qualcuna di queste sostanze può essere chirale. **(32 punti)**

Svolgimento:



a) Alla formula molecolare $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, con 26 e di valenza, corrispondono 3 possibili isomeri, tutti caratterizzati dalla presenza esclusivamente di legami covalenti singoli, quindi di tipo σ . In tutti e tre gli isomeri tutti i C e l'O hanno un assetto tetraedrico e presentano quindi ibridazione sp^3 . Si tratta di un etere (il metiletilere) e di due alcoli (il normal propilico o 1-propanolo, con l'OH sul C terminale), e isopropilico (o 2-propanolo, con l'OH sul C centrale), tutti rappresentati in figura). Tutte queste sostanze sono polari e ci aspettiamo che per i rilevanti momenti di dipolo molecolari siano liquidi a temperatura ambiente. Rispetto all'etere, avranno temperatura di ebollizione maggiore i due alcol in quanto le forze intermolecolari sono dominate, per gli alcol, da legami a idrogeno che coinvolgono gli O e gli H ad essi legati. Sarà più elevato il punto di ebollizione del 1-propanolo perché ha momento di dipolo maggiore rispetto al 2-propanolo. Nessuno dei tre composti presenta C con 4 sostituenti diversi, e quindi nessuno è chirale.

b) Si tratta dell'ossido di diazoto (anche protossido di azoto). Gli elettroni di valenza in questa molecola triatomica sono 16 (come nel caso di CO_2), e come per questa molecola, per massimizzare il numero dei legami possibili, non è l'ossigeno ad occupare la posizione centrale. Non sorprende che le due forme di risonanza più importanti coincidano di fatto con le due forme di risonanza principali in CO_2 , con tutti e tre gli atomi che rispettano la regola dell'ottetto.

Ovviamente abbiamo una carica formale +1 sull'azoto centrale che fa 4 legami, di cui 2 di tipo σ e 2 π .

Conseguentemente l'azoto centrale è ibridizzato sp , mentre, dovendo essere la carica complessiva nulla, la struttura con due legami doppi presenta una carica formale -1 sull'azoto terminale mentre quella col legame triplo tra gli azoti una carica formale -1 sull'ossigeno. Essendo O significativamente più elettronegativo di N, e per la considerevole forza del legame triplo tra azoti, questa forma di risonanza, che ha importanza marginale per CO_2 , è la struttura di Lewis (forma mesomera) + importante per N_2O che pur essendo lineare è asimmetrica, e quindi polare. Come l'anidride carbonica ci aspettiamo che sia gassosa a T ambiente: presenta interazioni molecolari dipolo-dipolo abbastanza modeste, e dispersive. Altre strutture di Lewis, tra cui quella ciclica hanno importanza trascurabile.

c) Si tratta di una sostanza ionica, risultante dall'interazione del catione K^+ (di un metallo del 1° gruppo), con lo ione ICl_4^- , il quale presenta uno iodio ipervalente. Essendo caratterizzato da legame ionico, ed inoltre da rilevanti interazioni dispersive, è senza dubbio un solido a temperatura ambiente. L'anione ha 36 elettroni di valenza, 8 intorno a ciascun Cl, mentre I presenta 12 elettroni di valenza (4 doppietti che lo legano uno ciascuno ai quattro Cl, cui vanno aggiunti altri due doppietti di non legame. L'assetto intorno a I sarà quindi ottaedrico, con i doppietti di non legame che, per i

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

requisiti sterici maggiori, sono orientati in direzione opposta (a 180°) uno rispetto all'altro. Conseguentemente la geometria dei Cl intorno allo I è planare quadrata e l'ibridazione dello iodio può essere descritta come sp^3d^2 .

d) Si tratta di una poliammide: la poliglicina è una poliammide risultante dalla policondensazione dell'amminoacido glicina (NH_2CH_2COOH). E' un polimero caratterizzato da legami tutti covalenti ed è polare, poiché i momenti di dipolo non si elidono. Visto che ha un H legato ad un atomo elettronegativo come N, dà origine a legami H con gli O dei gruppi $C=O$. Il C che porta due idrogeni ha geometria tetraedrica ed ibridazione sp^3 , mentre il C legato all'O è trigonale con ibridazione sp^2 . Per N, in base alla formula di Lewis rappresentata, ci aspetteremmo un assetto tetraedrico ed una geometria piramidale. Tuttavia il doppietto di non legame su N può anche essere condiviso, in una seconda importante forma mesomera formando un legame π con il C legato all'ossigeno, spostando il doppietto del legame $\pi C=O$, e quindi una carica negativa sull'ossigeno. Perché questo si realizzi l'azoto deve essere ibridizzato sp^2 , e questo è quello che si trova sperimentalmente. La poliglicina non ha carboni con 4 sostituenti diversi e quindi non è chirale. Essendo un polimero, per di più polare, a T ambiente si trova allo stato solido.

4] Per la reazione: $H_2O(g) + Cl_2O(g) \rightleftharpoons 2HClO(g)$ a $227^\circ C$ si ha $K_p = 6.00 \cdot 10^{-3}$. Se in un reattore dal volume di 2.00 litri, vengono inizialmente poste 2.00 moli di H_2O e 3.00 moli di Cl_2O , quali saranno le pressioni parziali di tutte le specie presenti all'equilibrio? E quale sarà il loro valore aumentando la pressione totale nel reattore di 2.00 atm? Cosa potremo dire riguardo alle frazioni molari? **(20 punti)**

Soluzione: Le pressioni parziali iniziali, assumendo che i gas si comportino idealmente sono: $p_{iniz}H_2O = 2.00 \cdot 0.0821 \cdot 500/2 = 41.05$ atm $p_{iniz}Cl_2O = 3 \cdot 0.0821 \cdot 500/2 = 61.58$ atm. Poiché non varia il numero di moli di gas totali, questa reazione non fa variare P_{tot} , a meno che non vengano imposte variazioni dall'esterno. Si ha quindi $P_{tot} = 102.63$ atm

Notiamo che $K_p = p_{eq}^2 HClO / (p_{eq} H_2O \cdot p_{eq} Cl_2O) = P_{tot}^2 \cdot x^2(HClO) / (P_{tot} \cdot x(H_2O) \cdot P_{tot} \cdot x(Cl_2O)) =$
 $= x^2(HClO)_{eq} / (x(H_2O)_{eq} \cdot x(Cl_2O)_{eq})$

e le frazioni molari all'equilibrio non dipendono da P_{tot} in quanto le moli totali di gas non variano. Invece le pressioni parziali all'equilibrio dipendono dalla P_{tot} ed è $p_A = x_A P_{tot}$

Useremo $K_p = x^2(HClO)_{eq} / (x(H_2O)_{eq} \cdot x(Cl_2O)_{eq}) = 6.00 \cdot 10^{-3}$

Indicando con y, la variazione delle frazioni molari dei reagenti, tenendo conto del fatto che le frazioni molari sono proporzionali alle moli dei componenti, e considerando la stechiometria della reazione, si ottiene:

$x(H_2O)_{iniz} = 2.00/5.00 = 0.400$ $x(Cl_2O)_{iniz} = 3.00/5.00 = 0.600$

$x(H_2O)_{eq} = 0.400 - y$ $x(Cl_2O)_{eq} = 0.600 - y$ $x(HClO)_{eq} = 2y$ e quindi

$K_p = 4y^2 / [(0.400 - y) \cdot (0.600 - y)] = 6.00 \cdot 10^{-3}$ Risolvendo l'equazione si ottiene $y = 0.0182$.

$x(HClO) = 2y = 0.0364$; $x(H_2O) = 0.400 - 0.0182 = 0.3818$; $x(Cl_2O) = 0.6000 - 0.0182 = 0.5818$

Da $p_A = x_A P_{tot}$ abbiamo: $p_{eq} HClO = x(HClO) \cdot P_{tot} = 0.0364 \cdot 102.63$ atm = 3.74 atm

$p_{eq} Cl_2O = x(Cl_2O) \cdot P_{tot} = 0.5818 \cdot 102.63$ atm = 59.71 atm

$p_{eq} H_2O = x(H_2O) \cdot P_{tot} = 0.3818 \cdot 102.63$ atm = 39.18 atm

Un aumento di pressione di 2 atm corrisponde quindi a una pressione totale di 104.63 atm. Le nuove pressioni parziali sono:

$pH_2O = x(H_2O) \cdot P_{tot} = 0.3818 \cdot 104.63$ atm = 39.95 atm

$pCl_2O = x(Cl_2O) \cdot P_{tot} = 0.5818 \cdot 104.63$ atm = 60.87 atm

$pHClO = x(HClO) \cdot P_{tot} = 0.0364 \cdot 104.63$ atm = 3.81 atm