

1] Completare le seguenti reazioni, specificando gli stati di aggregazione più plausibili di reagenti e prodotti e bilanciandole opportunamente. Indicate per ciascuna di che tipo di reazione si tratta e, qualitativamente, se i prodotti sono acidi o basi. Identificate infine, ove significativo, il pH indicativo risultante nell'ambiente di reazione: **a)** $\text{KNH}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \dots$ **b)** $\text{Zn}_{(s)} + \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \dots$ **c)** $\text{Fe} + \text{CuSO}_{4(aq)} \rightarrow \dots$ **d)** $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \dots$ **(12 punti)**

Svolgimento: **a)** $\text{KNH}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{K}^+_{(aq)} + \text{NH}_2^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{K}^+_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

Dissoluzione sale, reazione acido-base, soluzione basica

b) $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^-_{(aq)}$ $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})^+_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

1° reaz.: ossidazione di $\text{Zn}_{(s)}$ da parte di $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$, red-ox; 2° reaz.: idrolisi di sale di base debole (idrossido di metallo di transizione) e acido forte, pH acido per idrolisi del sale.

c) $\text{Fe}_{(s)} + \text{CuSO}_{4(aq)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

1° reaz.: ossidazione di $\text{Fe}_{(s)}$ da parte di $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, red-ox; 2° reaz.: idrolisi di sale di base debole (idrossido di metallo di transizione) e acido forte, pH acido per idrolisi del sale.

d) $\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)}$ $\text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ *reaz. formazione di un acido debole da un'anidride e successive dissociazione acida, pH acido.*

2] Le coppie relative al secondo gruppo della tavola periodica hanno potenziali di riduzione standard positivi o negativi? Sono quindi riducenti o ossidanti? Spiegare perché le generalizzazioni proposte sono possibili correlando opportunamente proprietà periodiche e potenziali standard di riduzione **(10 punti)**

R: Le coppie che contengono metalli del 2° gruppo della tavola periodica presentano E° negativi: ciò significa che la specie ossidata della coppia, relativamente parlando, ha una scarsa tendenza ad acquistare elettroni e quindi a ridursi. Va notato inoltre che essendo metalli, e presentando unicamente gli stati di ossidazione 0 e lo stato di ossidazione caratteristico del gruppo di cationi +2, lo stato ridotto corrisponde appunto a 0, cioè al metallo solido. In tale stato ridotto, sono quindi dei forti riducenti che tendono, relativamente parlando, ad ossidarsi facilmente. Notare che non è la configurazione elettronica del catione isolato ad essere più stabile di quella del metallo, ma è invece il catione opportunamente solvatato da molecole di acqua che risulta molto stabile. La forte propensione ad ossidarsi dei metalli dei primi due gruppi è chiaramente correlata con svariate proprietà periodiche: in particolare le energie di ionizzazione pertinenti basse, elettronegatività e Z^* pure basse, raggio atomico grande.

3] 900 ml di soluzione acquosa 1.00 M di HCl sono sottoposti ad elettrolisi con una corrente di 3 Ampere per 90 minuti, con elettrodi inerti, quindi in assenza di sovratensioni. Determinare quante moli di elettroni passano agli elettrodi e i volumi delle specie gassose ottenute (a 25 °C e 1.00 atm). A tal fine è necessario scrivere le opportune semireazioni agli elettrodi e la reazione complessiva. Valutate infine se il pH varia o se resta costante e qual è la differenza di potenziale minima da applicare agli elettrodi perché si abbia l'elettrolisi. **(12 punti)**

R: Carica elettrica totale = $3(\text{C/s}) \cdot 60(\text{s/min}) \cdot 90 \text{ min} = 16200 \text{ C}$

$16200 \text{ C} / 96500 \text{ C/(mole } e^-) = 0.168 \text{ F} = 0.168 \text{ moli di elettroni};$

(al polo -): $2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} (E^\circ = 0\text{V});$

(al polo +): o $2\text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} \uparrow + 2e^- (E^\circ = +1,36\text{V});$

o $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + 1/2\text{O}_{2(g)} \uparrow + 2e^- (E^\circ = 1,23\text{V});$

poiché richiede un potenziale più basso si scarica O_2 e non Cl_2 .

La reazione complessiva è quindi: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$

Volume di $\text{O}_2 = 0.168/4 \cdot 0.082 \cdot 298 = 1.026$ litri

Volume di $\text{H}_2 = 2 \cdot \text{vol. di } \text{O}_2 = 2.052$ litri.

Le moli di H_3O^+ restano invariate: se ne consumano tante quante se ne formano.

La tensione da applicare è un po' maggiore di $E^+ - E^-$. Visto che $[\text{H}_3\text{O}^+]$ resta invariata e 1.00M, entrambe le semireazioni si mantengono in condizioni standard ed è $E^{o+} - E^{o-} = (1.23 - 0.0)\text{V}$. Quindi la tensione da applicare è $\geq 1.23 \text{ V}$.

4] La reazione $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaO}$ a 800°C ha una K_p di 1.23: ricavare dai dati forniti quanto vale ΔG° a 800°C per la reazione in esame. Discutere con un opportuno diagramma come possiamo aspettarci che vari ΔG° con la temperatura. Valutare inoltre se può

essere raggiunto l'equilibrio e determinare le quantità di prodotti ottenuti e la pressione totale che si raggiunge in un reattore altrimenti vuoto di 100.0L a 800°C, in cui sono stati posti inizialmente 100.0g di CaCO_3 . (14 punti)

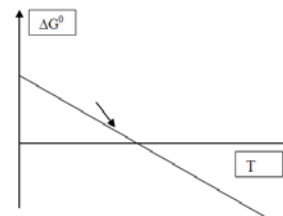
R: La reazione $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{CaO}(s)$ è la decomposizione di un solido ad un solido ed un gas. E' una decomposizione termica e quindi è endotermica (richiede calore per avvenire) ed ha quindi $\Delta H^\circ > 0$. Poiché inoltre il numero di moli gassose aumenta, ha anche $\Delta S^\circ > 0$ ed il diagramma della dipendenza di ΔG° da T è quello riportato qui a destra.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8.314 \cdot 1073 \cdot \ln 1.23 = -1.85 \text{ kJ}$$

$$n(\text{CaCO}_3)_{\text{iniz}} = 100.0 \text{ g} / 100 \text{ g mol}^{-1} = 1.00 \text{ mol};$$

Poiché CaCO_3 e CaO sono dei solidi, si ha $h = K_p = p(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$ e quindi, se si raggiunge l'equilibrio $p(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = K_p$

$n(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$ sarebbe $= (100.0 \text{ L} \cdot 1.23 \text{ atm}) / (0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1073 \text{ K}) = 1.40 \text{ mol}$. L'equilibrio non viene quindi raggiunto: la reazione si deve spostare totalmente a destra, producendo 1.00 mole di CO_2 e altrettante di CaO . Trascurando il volume dei solidi, P_{tot} sarà $= n(\text{CO}_2) RT/V = 0.88 \text{ atm}$

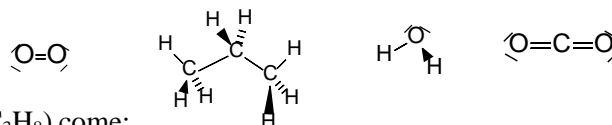
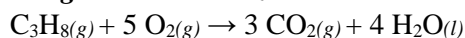


5A] Per quale ragione molte reazioni che coinvolgono radicali chimici hanno velocità che dipendono solo dalle probabilità di urto, cioè tutti gli urti sono efficaci? In questi casi, come per la reazione $\text{F}_{(g)} + \text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{CH}_3(g) + \text{HF}_{(g)}$, che valori avrà l'energia di attivazione della reazione? Identificare i radicali liberi nella reazione proposta. Quale equazione ci può permettere di discutere quantitativamente questo problema? La temperatura influenzerà la velocità di tali reazioni? (10 punti)

Svolgimento: I radicali chimici sono specie con uno (o più) elettroni spaiati, molto reattive in quanto formano facilmente nuovi legami covalenti, stabilizzandosi in modo importante. I radicali nella reazione proposta sono quindi $\text{F}_{(g)}$ e $\text{CH}_3(g)$. Dire che tutti gli urti sono efficaci equivale a dire che l'energia di attivazione, cioè l'energia che è necessario fornire ai reagenti affinché la reazione possa avvenire, è molto vicina a 0. Questo è il risultato del fatto che o non si devono rompere legami affinché la reazione possa avvenire, oppure i legami che si formano più che compensano quelli rotti contestualmente. L'equazione di Arrhenius $k_{\text{cin}} = A \cdot \exp(-E_a/RT)$, dove E_a è l'energia di attivazione, ci permette di affermare che se l'energia di attivazione è prossima 0 velocità di reazione varia (cresce) molto moderatamente con la temperatura.

6A] Scrivere la reazione di combustione completa del propano (formula molecolare C_3H_8). Tracciate anche le formule di Lewis di reagenti e prodotti. Utilizzate poi i valori delle energie di legame per stimare l'entalpia molare di combustione del propano a 25°C. Confrontate il valore determinato con il valore determinato sperimentalmente di -2220 kJ/mol. Perché i due valori sono diversi? [Entalpie di legame (kJ/mol): $E_{\text{C-C}} = 348$, $E_{\text{C-H}} = 412$, $E_{\text{O=O}} = 497$, $E_{\text{C=O}} = 840$, $E_{\text{O-H}} = 463$ (12 punti)

Svolgimento: La reazione di combustione del propano è:



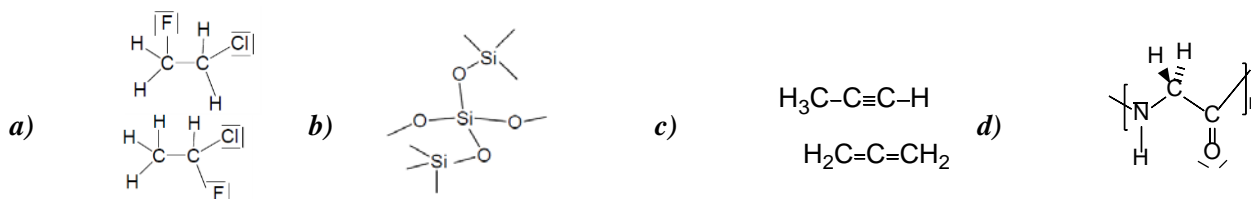
Utilizzando le energie di legame, possiamo calcolare il $\Delta H^\circ_{\text{comb}} (\text{C}_3\text{H}_8)$ come:

$-6 (E_{\text{C=O}}) - 8 (E_{\text{O-H}}) + 2 (E_{\text{C-C}}) + 8 (E_{\text{C-H}}) + 5 (E_{\text{O=O}}) = -8744 + 6477 \text{ kJ/mol} = -2267 \text{ kJ/mol}$ che differisce dal valore sperimentale per il 2% (47 kJ/mol). Sembra un risultato straordinariamente buone, considerato che nel calcolo con le energie di legame in realtà si calcola qualcosa di più vicino al $\Delta H_{\text{comb}} (\text{C}_3\text{H}_8)$ della reazione:

$\text{C}_3\text{H}_{8(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 3 \text{CO}_{2(g)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ perché si trascurano le interazioni molecolari, che nell'acqua liquida sono molto importanti. Tenuto conto che $\Delta H_{\text{evap}} (\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ/mol}$ ci aspetteremmo un valore calcolato meno esotermico per 100-200 kJ/mol rispetto al valore sperimentale. D'altra parte bisogna considerare che le energie di legame dovrebbero essere energie medie: quindi il buon accordo può risultare soltanto da errori che casualmente si cancellano l'un con l'altro.

7A] Dite, motivando, in quale stato di aggregazione si trovano a temperatura ambiente le seguenti sostanze, dopo averne tracciata la formula di struttura, indicando anche gli eventuali doppietti solitari e l'ibridazione (ove la cosa abbia rilevanza): a) $\text{C}_2\text{H}_4\text{FCl}$, b) SiO_2 , c) C_3H_4 (lineare, non ciclico), d) $-(\text{CH}_2\text{CONH})_n-$ (cioè la poliglicina, la più semplice delle poliammidi). Disegnate le formule di Lewis, identificando, eccetto che per il polimero d) gli isomeri compatibili, specificando anche se sono chirali. Se alcune sostanze danno luogo a legami a idrogeno, descriveteli e rappresentateli opportunamente. (20 punti)

Svolgimento:



a) la prima formula corrisponde a due derivati alogenati dell'etano, l'alcano con due atomi di C. Essendo tutti gli atomi non-metallici si tratta di composti di tipo organico, molecolare, caratterizzati da legami covalenti più o meno polari. Sono composti con 1 legame carbonio-carbonio semplice (2 C ibridizzati sp^3), e si possono avere due isomeri. Sono rispettivamente l'1-cloro-2-fluoroetano e l'1,1-clorofluoroetano. Questa ultima molecola è chirale in quanto ha un carbonio con quattro sostituenti diversi. Ne esistono quindi due enantiomeri che sono l'uno l'immagine speculare dell'altro. Questi composti sono di piccole dimensioni e più o meno polari e possiamo aspettarci che a T ambiente siano gassose. Le forze intermolecolari sono infatti, oltre alle forze dispersive, forze dipolo-dipolo ma certamente non si hanno veri legami a H, in quanto gli H sono tutti legati a dei C.

b) 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.

c) Esistono due isomeri di C_3H_4 lineare: in entrambe il carbonio centrale è ibridizzato sp e quindi ha angolo di legame $\text{C}-\text{C}-\text{C} = 180^\circ$. Sono entrambe molecole o poco polari per l'elettronegatività molto simile di C e H, e gli stessi legami covalenti C-H hanno una polarità molto limitata. Essendo i C centrali coinvolti in due legami π , l'ibridizzazione dei C centrali è sp perché devono mantenere due elettroni in orbitali p non ibridizzati. I due C terminali sono ibridizzati uno sp e l'altro sp^3 nel butino (con il legame triplo), mentre sono entrambi ibridizzati sp^2 nel caso della specie con i due doppi legami adiacenti. Le forze intermolecolari per C_3H_4 sono conseguentemente solo interazioni di London (dipolo istantaneo – dipolo indotto).

d) La poliglicina è una poliammide risultante dalla policondensazione dell'amminoacido glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). 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 $\text{C}=\text{O}$. 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.

8A] A 2000 cm^3 di soluzione 0.18 M di NH_4Cl vengono aggiunte 0.40 mol di NaOH solido (il volume della soluzione è invariante). Scrivere le reazioni che si hanno, calcolare le concentrazioni di NH_3 , OH^- e NH_4^+ all'equilibrio ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e, conseguentemente, anche il pH. **(10 punti)**

R: (a) $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$; (b) $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, (c) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;

$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}$.

Tutte e tre le reazioni sono completamente spostate a destra. La prima perché NH_4Cl è un sale solubile in H_2O , la seconda in quanto NaOH è una base forte, e la terza in quanto la sua K è $1/K_b(\text{NH}_3) = 5,6 \cdot 10^4$;

quindi $n_{\text{OH}^-} \cong 0.40 - 2.0 \cdot 0.18 = 0.04 \text{ moli}$, e $[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 0.04 \text{ mol} / 2 = 0.02 \text{ mol/L}$ $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 1.7$
 $\text{pH} = 14.0 - \text{pOH} = 12.3$.