

# RISPOSTE AGLI ESERCIZI

## PROVE DI AUTOESAME B

### I fondamentali

- A.1B**  $250 \text{ g} \times 1,000 \text{ lb}/453,6 \text{ g} \times 16 \text{ oz}/1 \text{ lb} = 8,82 \text{ oz}$ .
- A.2B**  $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2} \times 1 \text{ km}/10^3 \text{ m} \times (3600 \text{ s}/1 \text{ h})^2 = 1,27 \times 10^5 \text{ km}\cdot\text{h}^{-2}$ .
- A.3B**  $V = m/d = (10,0 \text{ g})/(0,176 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}) = 56,5 \text{ L}$ .
- A.4B**  $E_k = mv^2/2 = 1/2 \times (1,5 \text{ kg}) \times (3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})^2 = 6,8 \text{ J}$ .
- A.5B**  $E_k = mgb = (0,350 \text{ kg}) \times (9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}) \times (443 \text{ m}) \times (10^{-3} \text{ kJ/J}) = 1,52 \text{ kJ}$ .
- B.1B** Numero di atomi Au =  $m(\text{campione})/m(\text{un atomo}) = (0,0123 \text{ kg})/(3,27 \times 10^{-25} \text{ kg}) = 3,76 \times 10^{22}$  atomi di Au.
- B.2B** (a) 8, 8, 8; (b) 92, 144, 92.
- C.1B** (a) Il potassio è un metallo del gruppo 1. Catione, +1; quindi  $\text{K}^+$ . (b) lo zolfo è un non metallo del gruppo 16/VI. Anione,  $16 - 18 = -2$ ; quindi  $\text{S}^{2-}$ .
- C.2B** (a)  $\text{Li}_3\text{N}$ ; (b)  $\text{SrBr}_2$ .
- D.1B** (a) Diidrogenoarseniato; (b)  $\text{ClO}_3^-$ .
- D.2B** (a) Cloruro di oro(III); (b) solfuro di calcio; (c) ossido di manganese(III).
- D.3B** (a) Tricloruro di fosforo; (b) triossido di zolfo; (c) acido bromidrico.
- D.4B** (a)  $\text{Cs}_2\text{S}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; (c)  $\text{HCN}$ ; (d)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .
- D.5B** (a) Pentano; (b) acido carbossilico.
- E.1B** Atomi H =  $(3,14 \text{ mol H}_2\text{O}) \times (2 \text{ mol H})/(1 \text{ mol H}_2\text{O}) \times (6,022 \times 10^{23} \text{ atomi H/mol H}) = 3,78 \times 10^{24}$  atomi H.
- E.2B** (a)  $n = m/M = (5,4 \times 10^3 \text{ g})/(26,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 2,0 \times 10^2 \text{ mol}$ ; (b)  $N = N_A \times n = (6,022 \times 10^{23} \text{ atomi Al/mol}) \times (2,0 \times 10^2 \text{ mol}) = 1,2 \times 10^{26}$  atomi Al.
- E.3B** Rame-63:  $(62,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \times 0,6917 = 43,536 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; rame-65:  $(64,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \times 0,3083 = 20,018 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $43,536 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} + 20,018 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- E.4B** (a) Fenolo: 6 C, 6 H, 1 O;  $6(12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 6(1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + (16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 94,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 2 Na, 1 C, 13 O, 20 H;  $2(22,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + (12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 13(16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 20(1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 286,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- E.5B**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : 1 Ca, 2 O, 2 H;  $(40,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 2(16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 2(1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 74,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $(1,0 \times 10^3 \text{ g calce})/(74,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 13,5 \text{ mol calce}$ .
- E.6B**  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 2 C, 4 H, 2 O;  $2(12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 4(1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 2(16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $(60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})(1,5 \text{ mol}) = 90 \text{ g}$ .
- F.1B** % C =  $(6,61 \text{ g}/7,50 \text{ g}) \times 100\% = 88,1\%$ ; % H =  $(0,89 \text{ g}/7,50 \text{ g}) \times 100\% = 11,9\%$ .
- F.2B**  $\text{AgNO}_3$ :  $(107,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + (14,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 3(16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 169,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; % Ag =  $(107,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(169,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \times 100\% = 63,50\%$ .
- F.3B** Carbonio:  $0,778 \times (100 \text{ g eucaliptolo}) = 77,8 \text{ g C}$ ,  $(77,8 \text{ g C})/(12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 6,48 \text{ mol C}$ ; idrogeno:  $(11,8 \text{ g H})/(1,0079 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 11,7 \text{ mol H}$ ; ossigeno:  $(10,4 \text{ g O})/(16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 0,650 \text{ mol O}$ . 6,48 C:11,7 H:0,650 O.
- F.4B**  $n(\text{O}) = (18,59 \text{ g})/(16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1,162 \text{ mol O}$ ;  $n(\text{S}) = (37,25 \text{ g})/(32,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1,162 \text{ mol S}$ ;  $n(\text{F}) = (44,16 \text{ g})/(19,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 2,324 \text{ mol F}$ ; proporzione 1:1:2; la formula è  $\text{SOF}_2$ .
- F.5B**  $M(\text{CHO}_2) = 45,012 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $(90,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(45,012 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 2,00$ ;  $2 \times (\text{CHO}_2) = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .
- G.1B**  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $(15,5 \text{ g})/(142,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 0,109 \text{ mol}$ .  $(0,109 \text{ mol})/(0,350 \text{ L}) = \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  0,312 M.
- G.2B**  $(0,125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (0,05000 \text{ L}) = 0,00625 \text{ mol}$  acido ossalico.  $M(\text{acido ossalico}) = 90,036 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $(0,00625 \text{ mol}) \times (90,036 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 0,563 \text{ g}$  di acido ossalico.
- G.3B**  $(2,55 \times 10^{-3} \text{ mol HCl})/(0,358 \text{ mol/L HCl}) = 7,12 \text{ mL HCl}$ .
- G.4B**  $V_{\text{iniziale}} = (c_{\text{finale}} \times V_{\text{finale}})/c_{\text{iniziale}} = (1,59 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (0,025 \text{ L})/(0,152 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 2,62 \times 10^{-3} \text{ mL}$ .
- H.1B**  $\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s}) + 4 \text{ H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{ MgSO}_4(\text{aq}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$ .
- I.1B** (a) Composto molecolare non acido, quindi non elettrolito, non conduce la corrente elettrica; (b) composto ionico elettrolito forte, conduce l'elettricità.
- I.2B**  $3 \text{ Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ PO}_4^{3-}(\text{aq}) \rightarrow (\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ .
- I.3B**  $\text{SrCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{SrSO}_4(\text{s})$ .
- J.1B** (a) Né l'uno né l'altro; (b) acido; (c) acido; (d) libera la base  $\text{OH}^-$ .
- J.2B**  $3 \text{ Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{ H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ .
- K.1B**  $\text{Cu}^+(\text{aq})$  si ossida;  $\text{I}_2(\text{s})$  si riduce.
- K.2B** (a)  $x + 3(-2) = -2$ ;  $x = +4$  per S; (b)  $x + 2(-2) = -1$ ;  $x = +3$  per N; (c)  $x + 1 + 3(-2) = 0$ ;  $x = +5$  per Cl.
- K.3B** L'ossidante è  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S si riduce da +6 a +4); NaI è il riducente (I si ossida da -1 a +5).
- K.4B**  $2 \text{ Ce}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{ I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ Ce}^{3+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s})$ .
- L.1B**  $(2 \text{ mol Fe})/(1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3) \times 25 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 = 50 \text{ mol Fe}$ .
- L.2B**  $2 \text{ mol CO}_2/1 \text{ mol CaSiO}_3$ ;  $\text{mol CO}_2 = (3,00 \times 10^2 \text{ g})/(44,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 6,82 \text{ mol}$ .  $(1 \text{ mol CaSiO}_3/2 \text{ mol CO}_2) \times (6,82 \text{ mol CO}_2) = 3,41 \text{ mol CaSiO}_3$ ;  $(3,41 \text{ mol CaSiO}_3) \times (116,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ CaSiO}_3) = 396 \text{ g CaSiO}_3$ .
- L.3B**  $2 \text{ KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $2 \text{ mol KOH} \approx 1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ ;  $(0,255 \text{ mol KOH}\cdot\text{L}^{-1}) \times (0,025 \text{ L}) = 6,375 \times 10^{-3} \text{ mol KOH}$ ;  $(6,375 \times 10^{-3} \text{ mol KOH}) \times (1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4)/(2 \text{ mol KOH}) = 3,19 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ ;  $(3,19 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{SO}_4)/(0,016 \text{ L}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  0,194 M.
- L.4B**  $(0,100 \times 0,02815) \text{ mol KMnO}_4 \times (5 \text{ mol As}_4\text{O}_6)/(8 \text{ mol KMnO}_4) \times 395,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 6,96 \times 10^{-2} \text{ g As}_4\text{O}_6$ .
- M.1B**  $2 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 4 \text{ Fe}(\text{s}) + 3 \text{ O}_2(\text{g})$ ;  $(15 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3)/(159,69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (2 \text{ mol Fe})/(1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3) \times (55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 10,5 \text{ kg Fe}$ ;  $8,8 \text{ kg}/10,5 \text{ kg} \times 100\% = \text{resa } 84\%$ .
- M.2B**  $2 \text{ NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OC}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $n(\text{NH}_3) = (14,5 \times 10^3 \text{ g})/(17,034 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 851 \text{ mol NH}_3$ ;  $n(\text{CO}_2) = (22,1 \times 10^3 \text{ g})/(44,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 502 \text{ mol CO}_2$ ;  $2 \text{ mol NH}_3 \approx 1 \text{ mol CO}_2$ . (a) Il reagente limitante è  $\text{NH}_3$ .  $(851 \text{ mol NH}_3/2) < 502 \text{ mol CO}_2$ . (b)  $2 \text{ mol NH}_3/1 \text{ mol}$  di urea. Si possono produrre 426 mol di urea (pari a 25,6 kg di urea). (c)  $(502 - 426) \text{ mol} = 76 \text{ mol CO}_2$  in eccesso = 3,3 kg  $\text{CO}_2$ .
- M.3B**  $3 \text{ NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{ HNO}_3(\text{l}) + \text{NO}(\text{g})$ . Ci sono 0,61 mol di  $\text{NO}_2$  e 1,0 mol di  $\text{H}_2\text{O}$ .  $1 \text{ mol H}_2\text{O} \approx 3 \text{ mol NO}_2$ ; pertanto, l' $\text{HNO}_3$  non essendo sufficiente, è il reagente limitante. Si formano 22 g di  $\text{HNO}_3$  (pari a 0,35 mol  $\text{HNO}_3$ ). La resa teorica è  $(0,61 \text{ mol NO}_2) \times (2 \text{ mol HNO}_3)/(3 \text{ mol NO}_2) = 0,407 \text{ mol HNO}_3$ . Resa percentuale =  $(0,35 \text{ mol})/(0,407) \times 100\% = 86\%$ .
- M.4B** Il campione contiene 0,0118 mol C (0,142 g C) e 0,0105 mol H (0,0106 g H). Massa di O =  $0,236 \text{ g} - (0,142 + 0,0105) \text{ g} = 0,0834 \text{ g O}$  (0,00521 mol O). I rapporti molari C:H:O sono 0,0118:0,0105:0,00521, ossia 2,26:2,02:1. Moltiplicando queste cifre per 4 si ha 9:8:4, e la formula empirica sarà  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ .

## Capitolo 1

- 1.1B**  $\lambda = ch\nu = (2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})/(98,4 \times 10^6 \text{ Hz}) = 3,05 \text{ m}$ .
- 1.2B**  $\nu = R(1/2^2 - 1/5^2) = 21R/100$ ;  $\lambda = ch\nu = 100c/21R = (100 \times 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})/(21 \times 3,29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) = 434 \text{ nm}$ , riga violetta.
- 1.3B**  $T = \text{costante}/\lambda_{\text{max}} = (2,9 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{K})/(700 \times 10^{-9} \text{ m}) = 4,1 \times 10^3 \text{ K}$ .
- 1.4B**  $E = h\nu = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \times (4,8 \times 10^{14} \text{ Hz}) = 3,2 \times 10^{-19} \text{ J}$ .
- 1.5B** (a)  $E_k = \frac{1}{2} \times (9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (7,85 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})^2 = 2,81 \times 10^{-19} \text{ J}$ ; (b)  $3,63 \text{ eV} \times (1,602 \times 10^{-19} \text{ J}\cdot\text{eV}^{-1}) = 5,82 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $\lambda = [(3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) \times (6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})]/(5,82 \times 10^{-19} \text{ J}) = 342 \text{ nm}$ .
- 1.6B**  $\lambda = h/mv = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})/(0,0050 \text{ kg} \times 2 \times 331 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) = 2,0 \times 10^{-34} \text{ m}$ .
- 1.7B**  $\Delta\nu = \hbar/2m\Delta x = (1,054 \times 10^{-34} \text{ J})/(2 \times 2,0 \times 10^3 \text{ kg} \times 1 \text{ m}) = 3 \times 10^{-38} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- 1.8B**  $E_3 - E_2 = 5h^2/8m_eL^2 = h\nu$ ;  $\nu = 5h/8m_eL^2$ ;  $\lambda = ch\nu = 8m_eL^2/5h = [8 \times (9,10939 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) \times (1,50 \times 10^{-10} \text{ m})^2]/(5 \times 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) = 14,8 \times 10^{-9} \text{ m}$ , ossia  $14,8 \text{ nm}$ .
- 1.9B** rapporto  $= (e^{-60/10}/\pi a_0^3)/(1/\pi a_0^3) = e^{-6} = 0,0025$ .
- 1.10B**  $3p$
- 1.11B**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  ossia  $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$ .
- 1.12B**  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$ .
- 1.13B** (a)  $r(\text{Ca}^{2+}) < r(\text{K}^+)$ ; (b)  $r(\text{Cl}^-) < r(\text{S}^{2-})$ .
- 1.14B** La formazione di  $\text{Be}^{3+}$  esige che si allontanino un elettrone dal nocciolo del gas nobile, laddove, per formare  $\text{B}^{3+}$ , si allontana un elettrone solo dallo strato di valenza. Gli elettroni del nocciolo sono più vicini al nucleo, per questo la loro rimozione richiede un maggior apporto energetico.
- 1.15B** Nel fluoro, appartenente al gruppo 17/VII, l'unica lacuna dello strato di valenza viene colmata da un elettrone; ora lo strato mostra la configurazione tipo gas nobile del neon, ed è completo. Nel neon l'aggiunta di un elettrone dovrebbe inaugurare un nuovo strato, dove si troverebbe meno soggetto, per la maggiore distanza, all'attrazione del nucleo.

## Capitolo 2

- 2.1B** (a)  $[\text{Ar}]3d^7$ ; (b)  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$ .
- 2.2B**  $\text{I}^-$ ,  $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$ .
- 2.3B**  $\text{KCl}$ , perché  $\text{Cl}^-$  ha raggio minore di  $\text{Br}^-$ .
- 2.4B**  $\text{H}-\ddot{\text{Br}}:$ ; H non possiede coppie solitarie, Br ne ha tre.
- 2.5B**  $\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$   
|  
H
- 2.6B**  $\text{H}-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$   
| |  
H H
- 2.7B**  $[\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}]^- \leftrightarrow [\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:]^-$
- 2.8B**  $\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{F}}:$   
0 0 0
- 2.9B**  $\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:]^-$
- 2.10B**  $:\ddot{\text{I}}-\ddot{\text{I}}-\ddot{\text{I}}:$ ; 10 elettroni
- 2.11B**  $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}:$   
0 +1 -1
- 2.12B** (a)  $\text{CO}_2$ .
- 2.13B**  $\text{CaS}$ .

## Capitolo 3

- 3.1B** Triangolare.
- 3.2B** (a) Triangolare; (b) angolare.
- 3.3B** (a)  $\text{AX}_2\text{E}_2$ ; (b) tetraedrico; (c) angolare.
- 3.4B** Quadrata.
- 3.5B** (a) Apolare; (b) polare.
- 3.6B** (a) Tre  $\sigma$ , nessun  $\pi$ ; (b) due  $\sigma$ , due  $\pi$ .
- 3.7B** Tre legami  $\sigma$  formati da due orbitali ibridi  $\text{C}2sp$ , un legame tra due atomi C e due che collegano ciascun atomo C a un atomo H secondo una disposizione lineare; due legami  $\pi$ , uno tra due orbitali  $\text{C}2p_x$  e l'altro tra due orbitali  $\text{C}2p_y$ .

- 3.8B** (a) Ottaedrico; (b) quadrata; (c)  $sp^3d^2$ .
- 3.9B** Il carbonio del gruppo  $\text{CH}_3$  è ibridizzato  $sp^3$  e dà vita a quattro legami  $\sigma$  con angoli di legame di circa  $109,5^\circ$ . Gli altri due atomi di carbonio sono entrambi ibridizzati  $sp^2$ , e ciascuno dà vita a tre legami  $\sigma$  e a un legame  $\pi$ ; gli angoli di legame sono di circa  $120^\circ$ .
- 3.10B**  $\text{O}_2^+$ :  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^* \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^* 1$ ; ordine di legame  $= (8 - 3)/2 = 2,5$ .
- 3.11B**  $\text{CN}^-$ :  $1\sigma^2 2\sigma^* 2\pi^4 3\sigma^2$ .

## Capitolo 4

- 4.1B**  $h = P/dg = (1,01 \times 10^5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2})/[(998 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}) \times (9,806 \text{ 65 m}\cdot\text{s}^{-2})] = 10,3 \text{ m}$ .
- 4.2B**  $P = (10 \text{ cm Hg}) \times (10 \text{ mm Hg})/(1 \text{ cm Hg}) \times (1,01325 \times 10^5 \text{ Pa})/(760 \text{ mm Hg}) = 1,3 \times 10^4 \text{ Pa}$ .
- 4.3B**  $(630 \text{ Torr}) \times (133,3 \text{ Pa}/1 \text{ Torr}) = 8,40 \times 10^4 \text{ Pa}$ , ossia  $84,0 \text{ kPa}$ .
- 4.4B**  $V_2 = P_1 V_1/P_2 = (1,00 \text{ bar}) \times (750 \text{ L})/(5,00 \text{ bar}) = 150 \text{ L}$ .
- 4.5B**  $P_2 = P_1 T_2/T_1 = (760 \text{ mmHg}) \times (573 \text{ K})/(293 \text{ K}) = 1,49 \times 10^3 \text{ mmHg}$ .
- 4.6B**  $P_2 = P_1 n_2/n_1 = (1,20 \text{ atm}) \times (300 \text{ mol})/(200 \text{ mol}) = 1,80 \text{ atm}$ .
- 4.7B**  $V/\text{min} = (n/\text{min}) \times (RT)/P = (1,00 \text{ mol}/\text{min}) \times (8,206 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})/(1,00 \text{ atm}) = 24,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- 4.8B**  $V_2 = P_1 V_1/P_2 = (1,00 \text{ atm}) \times (80 \text{ cm}^3)/(3,20 \text{ atm}) = 25 \text{ cm}^3$ .
- 4.9B**  $P_2 = P_1 V_1 T_2/V_2 T_1 = [(1,00 \text{ atm}) \times (250 \text{ L}) \times (243 \text{ K})]/[(800 \text{ L}) \times (293 \text{ K})] = 0,259 \text{ atm}$ .
- 4.10B**  $n = (1 \text{ mol He}/4,003 \text{ g He}) \times (2,0 \text{ g He}) = 0,50 \text{ mol He}$ ;  $V = nRT/P = (0,50 \text{ mol}) \times (24,47 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}) = 12 \text{ L}$ .
- 4.11B**  $M = dRT/P = (1,04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}) \times (62,364 \text{ L}\cdot\text{Torr}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (450 \text{ K})/(200 \text{ Torr}) = 146 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- 4.12B**  $2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ , e così  $2 \text{ mol H}_2\text{O} \approx 1 \text{ mol O}_2$ ;  $n(\text{O}_2) = PV/RT = [(1,00 \text{ atm}) (100,0 \text{ L})]/[(8,206 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})] = 4,09 \text{ mol O}_2$ ;  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2(4,09 \text{ mol O}_2) = 8,18 \text{ mol H}_2\text{O}$ ;  $m(\text{H}_2\text{O}) = (8,18 \text{ mol}) \times (18,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 147 \text{ g H}_2\text{O}$ .
- 4.13B**  $2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ;  $(2 \text{ mol H}_2/3 \text{ mol gas}) \times (720 \text{ Torr}) = 480 \text{ Torr H}_2$ ;  $(1 \text{ mol O}_2/3 \text{ mol gas}) \times (720 \text{ Torr}) = 240 \text{ Torr H}_2$ .
- 4.14B**  $n(\text{O}_2) = (141,2 \text{ g O}_2)/(32,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 4,412 \text{ mol O}_2$ ;  $n(\text{Ne}) = (335,0 \text{ g Ne})/(20,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 16,60 \text{ mol Ne}$ ;  $P_{\text{O}_2} = (4,412 \text{ mol O}_2/21,01 \text{ mol totali}) \times (50,0 \text{ atm}) = 10,5 \text{ atm}$ .
- 4.15B**  $(10 \text{ s}) \times [(16,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(4,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})]^{1/2} = 20 \text{ s}$ .
- 4.16B**  $v_{\text{rms}} = (3RT/M)^{1/2} = [3 \times (8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})]/(16,04 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{1/2} = 681 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- 4.17B**  $P = [nRT/(V - nb)] - a n^2/V^2 = \{(20 \text{ mol CO}_2) \times (8,206 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (293 \text{ K})\}/[100 - (20 \times 4,29 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1})] - (3,610 \text{ L}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}) \times 20^2/100^2 = 4,7 \text{ atm}$ .

## Capitolo 5

- 5.1B** 1,1-Dicloroetano, perché possiede momento di dipolo.
- 5.2B** A differenza di  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  ha un netto momento di dipolo. Le interazioni dipolo-dipolo che ne discendono giustificano il punto di ebollizione più elevato di  $\text{CHF}_3$ , pur potendo attendersi che la molecola  $\text{CF}_4$  (con più elettroni) manifesti interazioni di London più intense.
- 5.3B** (a)  $\text{CH}_3\text{OH}$  e (c)  $\text{HClO}$  (in soluzione).
- 5.4B**  $8(1/8) + 2(1/2) + 2(1) = 4$  atomi.
- 5.5B**  $d_{\text{fcc}} = (4M)/(8^{3/2}N_A r^3) = (4 \times 55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/[8^{3/2} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (1,24 \times 10^{-8} \text{ cm})^3] = 8,60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $d_{\text{bcc}} = (3^{3/2}M)/(32N_A r^3) = (3^{3/2} \times 55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/[32 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (1,24 \times 10^{-8} \text{ cm})^3] = 7,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . La densità osservata è più prossima a quella prevedibile per una struttura cubica a corpo centrato.
- 5.6B**  $\rho = (100 \text{ pm})/(184 \text{ pm}) = 0,54$  struttura tipo salgemma.
- 5.7B**  $\rho = (167 \text{ pm})/(220 \text{ pm}) = 0,76$  struttura tipo cloruro di cesio

$$d = \frac{M}{N_A \left(\frac{b}{3^{1/2}}\right)^3} = \frac{(132,91 + 126,90) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \left(\frac{7,74 \times 10^{-8} \text{ cm}}{3^{1/2}}\right)^3} = 4,83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

## Tecniche principali 3

- TP3.1B**  $d = (152 \text{ pm})/(\sin 12,1^\circ) = 363 \text{ pm}$ .

## Capitolo 6

$$6.1B \quad E = \frac{ch}{\lambda} = \frac{(2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}) \times (6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})}{4,20 \times 10^{-7} \text{ m}} =$$

$$4,7 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$6.2B \quad d(\text{ottone})/d(\text{Cu}) = \frac{0,5000 \times 65,41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,5000 \times 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,015$$

$$6.3B \quad 1,0 \text{ t} \times \frac{10^6 \text{ g ghisa}}{1 \text{ t}} \times \frac{(4,5 - 1,0) \text{ g C rimosso}}{100 \text{ g ghisa}} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12,01 \text{ g C}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}} \times \frac{32,00 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} = 93 \text{ kg}$$

$$6.4B \quad x_{\text{Ag}} = 0,63, x_{\text{Ni}} = 0,37 \text{ (dalla figura 6.8); } m(\text{Ag}) = 1,0 \text{ mol miscela} \times [(0,63 \text{ mol Ag})/(1,0 \text{ mol miscela})] \times [(107,87 \text{ g Ag})/(1 \text{ mol Ag})] = 68 \text{ g Ag;}$$

$$m(\text{Ni}) = 1,0 \text{ mol miscela} \times [(0,37 \text{ mol Ni})/(1,0 \text{ mol miscela})] \times [(58,69 \text{ g Ni})/(1 \text{ mol Ni})] = 22 \text{ g Ni; massa}(\text{Ag}) = 68 \text{ g}/(68 + 22) \text{ g} \times 100\% = 24\%.$$

$$6.5B \quad \text{(a) } [(710 \text{ nm} \times 1 \text{ cm}/10^7 \text{ nm}) \times (10 \text{ cm}) \times (0,5 \text{ mm} \times 1 \text{ cm}/10 \text{ mm})] \times (2,27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 8 \times 10^{-5} \text{ g; } (8 \times 10^{-5} \text{ g})/(12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 7 \times 10^{-6} \text{ mol;}$$

$$\text{(b) } (1,3 \times 10^{-6} \text{ mol}) \times (6,022 \times 10^{23} \text{ atomi} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4 \times 10^{18} \text{ atomi.}$$

$$6.6B \quad (1,0 \text{ cm}^3 \text{ diamante}) \times [(3,51 \text{ g diamante})/(1 \text{ cm}^3 \text{ diamante})] \times [(1 \text{ cm}^3 \text{ grafite})/(2,27 \text{ g grafite})] = 1,6 \text{ cm}^3; (1 + x)^3 = 1,6 \text{ cm}^3, x = +0,170 \text{ cm.}$$

$$6.7B \quad (1,0 \text{ cm}^3 \text{ idrato}) \times [(10^3 \text{ g idrato})/(1 \text{ kg idrato})] \times [(1 \text{ mol idrato})/(228,33 \text{ g idrato})] \times [(18 \text{ mol acqua})/(6 \text{ mol idrato})] \times [(18,02 \text{ g acqua})/(1 \text{ mol acqua})] \times [(1 \text{ kg acqua})/(10^3 \text{ g acqua})] = 0,24 \text{ kg.}$$

$$6.8B \quad \text{(a) } sp^2; \text{(b) } sp^3.$$

$$6.9B \quad c'_{\text{blu}} = dn_x = (2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})/1,35 = 2,22 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}; c'_{\text{rosso}} = dn_x = (2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})/1,33 = 2,25 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$d_{\text{blu}} = 1,0 \text{ ns} \times (1 \text{ s})/(10^9 \text{ ns}) \times (2,22 \times 10^8 \text{ m})/1 \text{ s} = 0,222 \text{ m}; d_{\text{rosso}} = 1,0 \text{ ns} \times (1 \text{ s})/(10^9 \text{ ns}) \times (2,25 \times 10^8 \text{ m})/1 \text{ s} = 0,225 \text{ m; separazione} = 0,225 - 0,222 = 0,003 \text{ m} = 3 \text{ nm.}$$

$$6.10B \quad \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HSiO}_3^-(\text{aq})$$

$$6.11B \quad 10 \text{ kg SiO}_2 \times [(10^3 \text{ g SiO}_2)/(1 \text{ kg SiO}_2)] \times [(1 \text{ mol SiO}_2)/(60,09 \text{ g SiO}_2)] \times [(30 \text{ mol e}^-)/(1 \text{ mol SiO}_2)] \times [(6,022 \times 10^{23} \text{ e}^-)/(1 \text{ mol e}^-)] \times [(9,10939 \times 10^{-30} \text{ kg})/(1 \text{ e}^-)] \times [(10^3 \text{ g e}^-)/(1 \text{ kg e}^-)] = 0,27 \text{ g.}$$

$$6.12B \quad R = \frac{l}{A \times \kappa} = \frac{0,10 \text{ mm} \times \frac{1 \text{ m}}{10^3 \text{ mm}}}{\left(1,0 \text{ cm}^2 \times \frac{1 \text{ m}^2}{(100 \text{ cm}^2)^2}\right) \left(0,2 \text{ m} \cdot \text{S}^{-1} \times \frac{1 \text{ S}}{10^3 \text{ mS}}\right)}$$

$$= 5 \times 10^3 \text{ S}^{-1} \times \frac{1 \Omega}{1 \text{ S}^{-1}} = 5 \times 10^3 \Omega$$

$$6.13B \quad 1,0 \text{ cm} \times \frac{10^{12} \text{ pm}}{10^2 \text{ cm}} \times \frac{1 \text{ atomo Ca}}{(2 \times 197 \text{ pm})} \times \frac{2 \text{ e}^- \text{ valenza}}{1 \text{ atomo Ca}} \times \frac{1 \text{ orbitale}}{2 \text{ e}^- \text{ valenza}} = 2,5 \times 10^7$$

$$6.14B \quad \text{Tipo p.}$$

$$6.15B \quad \text{Nella chemiluminescenza, la luce è emessa nel corso di una reazione chimica in seguito dell'eccitazione molecolare. Nella fosforescenza, la luce è emessa quando, dopo aver interrotto la stimolazione esterna, le molecole restano nello stato eccitato.}$$

$$6.16B \quad \text{(a) } 6,0 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \times \frac{0,0012 \text{ mol Pb}^{2+}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol PbSe}}{1 \text{ mol Pb}^{2+}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ u.f.}}{1 \text{ mol PbSe}} \times \frac{1 \text{ p.q.}}{165 \text{ u.f.}} \times \frac{1 \text{ mol p.q.}}{6,022 \times 10^{23} \text{ p.q.}} \times \frac{1}{2 \times 6,0 \text{ mL}} \times \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 3,6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{(b) } 165 \times (207,2 + 78,96) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1 \text{ kg})/(1000 \text{ g}) = 47,2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{(c) } d = 2r = 2 \times \left(\frac{3h\lambda}{8m_e c}\right)^{1/2} = 2 \times \left(\frac{3 \times (6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (601 \times 10^{-9} \text{ m})}{8 \times (9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}\right)^{1/2} =$$

$$1,48 \text{ mm}$$

## Capitolo 7

$$7.1B \quad w = -PAV = -(9,60 \text{ atm}) \times (2,2 \text{ L} - 0,22 \text{ L}) \times (101,325 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) = -1926 \text{ J} = -1,9 \text{ kJ.}$$

$$7.2B \quad w = -PAV = -(1,00 \text{ atm}) \times (4,00 \text{ L} - 2,00 \text{ L}) \times (101,325 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) = -202 \text{ J; } w = -nRT \ln(V_{\text{finale}}/V_{\text{iniziale}}) = -(1,00 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (303 \text{ K}) \times \ln(4,00 \text{ L}/2,00 \text{ L}) = -1,75 \text{ kJ; l'espansione isotermica reversibile compie più lavoro.}$$

$$7.3B \quad q = nC_m \Delta T = (3,00 \text{ mol}) \times (111 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times [15^\circ \text{C} \times (1 \text{ K}/1^\circ \text{C})] = 5,0 \text{ kJ.}$$

$$7.4B \quad C_{\text{cal}} = q_{\text{cal}}/\Delta T = (4,16 \text{ kJ})/(3,24^\circ \text{C}) = 1,28 \text{ kJ} \cdot (\text{C}^\circ)^{-1}.$$

$$7.5B \quad w = \Delta U - q = -150 \text{ J} - (+300 \text{ J}) = -450 \text{ J; } w < 0 \text{ (cioè il sistema compie lavoro).}$$

$$7.6B \quad q = +1,00 \text{ kJ; } w = -(2,00 \text{ atm}) \times (3,00 \text{ L} - 1,00 \text{ L}) \times (101,325 \text{ J}/1 \text{ L} \cdot \text{atm}) = -405 \text{ J; } \Delta U = q + w = 1,00 \text{ kJ} + (-0,405 \text{ kJ}) = +0,60 \text{ kJ.}$$

$$7.7B \quad \text{(a) } \Delta H = +30 \text{ kJ; } \Delta U = q + w = 30 \text{ kJ} + 40 \text{ kJ} = 70 \text{ kJ.}$$

$$7.8B \quad \text{(a) } \Delta T = q/(nC_p) = [(1,20 \text{ kJ}) \times (10^3 \text{ J/kJ})]/[(1 \text{ mol}) \times (5/2) \times (8,3145 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})] = 57,7 \text{ K; } T_f = 298 + 57,7 = 356 \text{ K; } \Delta U = q + w = 1,20 \text{ kJ} + 0 = 1,20 \text{ kJ; (b) (fase 1) volume costante, si trova la temperatura finale: } \Delta T = q/(nC_p) = [(1,20 \text{ kJ}) \times (10^3 \text{ J/kJ})]/[(1,0 \text{ mol}) \times (7/2) \times (8,3145 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})] = 41,2 \text{ K; } T_f = 298 \text{ K} + 41,2 \text{ K} = 339 \text{ K; } \Delta U = q + w = q + 0 = nC_v \Delta T = (1 \text{ mol}) \times (5/2) \times (8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (41,2 \text{ K}) = 856 \text{ J. (Fase 2) isoteramico, } \Delta T = 0, \text{ perciò } \Delta U = 0. \text{ Di conseguenza dopo tutti e due i processi, } \Delta U = +856 \text{ J, } T_f = 339 \text{ K.}$$

$$7.9B \quad \Delta H = [(22 \text{ kJ})/(23 \text{ g})] \times 46,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$7.10B \quad \Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}} = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$7.11B \quad q_r = -q_{\text{cal}} = -(216 \text{ J} \cdot (\text{C}^\circ)^{-1})(76,7^\circ \text{C}) = -1,66 \times 10^3 \text{ J; } \Delta H_f = [(-1,66 \times 10^4 \text{ J})/(0,338 \text{ g})] \times (72,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times [(1 \text{ kJ})/(10^3 \text{ J})] = -3,54 \times 10^3 \text{ kJ. } C_5H_{12}(\text{l}) + 8 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 5 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta H = -3,54 \times 10^3 \text{ kJ.}$$

$$7.12B \quad \Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{gas}} RT = -3378 \text{ kJ} - (-3/4 \text{ mol})(8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(1273 \text{ K})(1 \text{ kJ}/10^3 \text{ J}) = -3,37 \times 10^3 \text{ kJ.}$$

$$7.13B \quad \text{CH}_4(\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \Delta H^\circ = +206,10 \text{ kJ} + (-128,33 \text{ kJ}) + 1/2(-483,64 \text{ kJ}) = -164,05 \text{ kJ.}$$

$$7.14B \quad -350 \text{ kJ} \times [(1 \text{ mol } C_2H_5OH)/(1368 \text{ kJ})] \times [(46,07 \text{ g } C_2H_5OH)/(1 \text{ mol } C_2H_5OH)] = 11,8 \text{ g } C_2H_5OH.$$

$$7.15B \quad \text{C(diamante)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{C, diamante}) - \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (+1,895 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -395,41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$7.16B \quad \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g}); \Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{N}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{NH}_2)_2); -632 \text{ kJ} = -393,51 \text{ kJ} + 2(-285,83 \text{ kJ}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{NH}_2)_2); \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = -333 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$7.17B \quad [524,3 + 147,70 + 2(111,88) + 736 + 1451 - 2(325)] \text{ kJ} - \Delta H_L = 0; \Delta H_L = +2433 \text{ kJ.}$$

$$7.18B \quad \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{ F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CF}_4(\text{g}) + 2 \text{ HF}(\text{g}); \text{legami scissi } [2(\text{C}-\text{H}), 2(\text{F}-\text{F})]; 2(412 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2(158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{legami formati } [2(\text{C}-\text{F}), 2(\text{H}-\text{F})]; 2(484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2(565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2098 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H^\circ = 1140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2098 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$7.19B \quad \Delta H_{r,298\text{K}} = \Delta H_{r,298\text{K}} + \Delta C_p \Delta T = -365,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + [84,1 - 3/2(29,36) - 2(28,82) - (29,12)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (523 \text{ K} - 298 \text{ K}) \times [(1 \text{ kJ})/(10^3 \text{ J})] = -376,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## Capitolo 8

$$8.1B \quad \Delta S = -50 \text{ J}/1373 \text{ K} = -0,036 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$8.2B \quad \Delta S = (5,5 \text{ g})(0,51 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) \ln(373/293) = +0,68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$8.3B \quad \Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = (8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \ln(10/1) = +19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$8.4B \quad \Delta S = nR \ln(P_1/P_2) = 70,9 \text{ g} \times (1 \text{ mol}/70,9 \text{ g}) \times (8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \ln(3,00 \text{ kPa}/24,00 \text{ kPa}) = -17,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$8.5B \quad (1) \Delta S = (23,5 \text{ g})(1 \text{ mol}/32,00 \text{ g})(8,2145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times \ln(2,00 \text{ kPa}/8,00 \text{ kPa}) = -8,46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; (2) \Delta S = (23,5 \text{ g})(1 \text{ mol}/32,00 \text{ g})(20,786 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times \ln(360 \text{ K}/240 \text{ K}) = +6,19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; \Delta S = -8,46 + 6,19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -2,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$8.6B \quad \Delta S_{\text{vap}}^\circ = \Delta H_{\text{vap}}^\circ/T_b = (40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})/(373,2 \text{ K}) \times (10^3 \text{ J}/1 \text{ kJ}) = 109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$8.7B \quad \Delta H_{\text{vap}}^\circ = (85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(273,2 + 24,5 \text{ K}) \times (1 \text{ kJ}/10^3 \text{ J}) = 26,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$8.8B \quad \Delta S_{\text{fus}}^\circ = (\Delta H_{\text{fus}}^\circ)/(T_f) = (10,59 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})/(278,6 \text{ K}) = 38,01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$8.9B \quad \Delta S = \Delta n W = (1,380 \text{ mol}) \times (10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(1,0 \text{ mol})(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \ln(6) = +15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

**8.10B** Il fatto che a  $T = 0$  K l'entropia non sia nulla è indizio di disordine; esso discende dalla possibilità che la molecola si orienti nel cristallo in più modi. Nel ghiaccio ogni atomo O è attorniato da quattro atomi H, in due condizioni differenti. Due di essi sono congiunti da legame covalente con l'atomo O, gli altri due interagiscono con lo stesso atomo O tramite legami a idrogeno. Ciò rende possibile nel cristallo più di una orientazione, e a  $T = 0$  K l'entropia risulta diversa da zero.

**8.11B** (a)  $\Delta S = S_{\text{grigio}} - S_{\text{bianco}} = (44,14 - 51,55) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -7,41 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la forma grigia; (b)  $\Delta S = S_{\text{grafite}} - S_{\text{diamante}} = (5,7 - 2,4) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = +3,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , diamante.

**8.12B** Positivo, perché un gas si forma a partire da un solido.

**8.13B**  $\Delta S_{\text{f}}^{\circ} = 229,60 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - 219,56 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - 130,68 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -120,64 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**8.14B**  $\Delta S_{\text{amb}} = -\Delta H/T = -[(2,00 \text{ mol})(-46,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})/298 \text{ K}] \times (10^3 \text{ J/kJ}) = +309 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**8.15B**  $\Delta S_{\text{amb}} = -(\Delta H/T) = -(49,0 \text{ kJ}/298 \text{ K}) \times (10^3 \text{ J/kJ}) = -164 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{\text{tot}} = -164 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} + (-253,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) = -417 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , no.

**8.16B**  $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = (2,00 \text{ mol})(8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \ln(0,200 \text{ L}/4,00 \text{ L}) = -49,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_{\text{amb}} = +49,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ .

**8.17B**  $\Delta S_{\text{amb}} = -(\Delta H_{\text{vap}}/T) = -[(30,8 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})/353,3 \text{ K}] = -87,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $\Delta S = +87,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} = +87,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} + (-87,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) = 0$  a 353,2 K.

**8.18B** Sì.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Quando  $\Delta S > 0$ ,  $T\Delta S > 0$ . Di conseguenza, con l'aumentare della temperatura  $-T\Delta S$  diviene più negativo; alla fine  $\Delta G < 0$  e il processo si rende spontaneo.

**8.19B** (a)  $\Delta G_{\text{m}} = \Delta H_{\text{m}} - T\Delta S_{\text{m}} = 59,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (623 \text{ K})(0,0942 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = +0,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; la vaporizzazione non è spontanea; (b)  $\Delta G_{\text{m}} = \Delta H_{\text{m}} - T\Delta S_{\text{m}} = 59,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (643 \text{ K})(0,0942 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -1,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; la vaporizzazione è spontanea.

**8.20B**  $3 \text{ H}_2(\text{g}) + 3 \text{ C}(\text{s, grafite}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ ;  $\Delta S_{\text{f}}^{\circ} = 237,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - [3(130,68 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) + 3(5,740 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})] = -171,86 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{f}}^{\circ} = +53,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (298 \text{ K})(-171,86 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (1 \text{ kJ}/10^3 \text{ J}) = +104,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**8.21B** Dall'Appendice 2A,  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{g}) = +32,16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298 K. Poiché  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} > 0$ , nelle condizioni indicate  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  è meno stabile degli elementi costituenti.

**8.22B**  $\Delta G = [-910 + (6 \text{ mol})(0)] \times [(6 \text{ mol})(-394,36) + (6 \text{ mol})(-237,13)] = 2879 \text{ kJ}$ .

**8.23B**  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ;  $\Delta H^{\circ} = -601,70 + (-393,51) - (-1095,8) = +100,6 \text{ kJ}$ ;  $\Delta S^{\circ} = 26,94 + 213,74 - 65,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = +175,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $T = \Delta H^{\circ}/\Delta S^{\circ} = (100,6 \text{ kJ}/175,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) \times (10^3 \text{ J/kJ}) = 574,9 \text{ K}$ .

## Capitolo 9

**9.1B**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; le molecole delle due sostanze hanno la stessa massa molare, quindi lo stesso numero di elettroni e forze di London comparabili; tuttavia  $\text{CH}_3\text{CHO}$  è polare e sperimenta le forze dipolo-dipolo.

**9.2B**  $\ln(P_2/94,6 \text{ Torr}) = (30,8 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}) / (8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(1/298 \text{ K} - 1/308 \text{ K})$ ;  $P_2 = 142 \text{ Torr}$ .

**9.3B**  $\ln(760 \text{ Torr}/400 \text{ Torr}) = (35,3 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}) / (8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(1/323 \text{ K} - 1/T_2)$ ;  $T_2 = 339 \text{ K}$ .

**9.4B** La pendenza (coefficiente angolare) positiva della curva limite solido-liquido mostra che lo zolfo monoclinico è più denso dello zolfo liquido per tutto il campo di temperature nel quale è stabile il monoclinico; il solido è più stabile a pressione elevata.

**9.5B** A 60 atm e 25 °C il biossido di carbonio è liquido. Quando viene liberato in un ambiente a 1 atm e a 25 °C, con l'abbassarsi della pressione il sistema raggiunge la curva limite liquido-vapore, in corrispondenza della quale il liquido muta in vapore. La vaporizzazione assorbe abbastanza calore da raffreddare il  $\text{CO}_2$  al di sotto della temperatura di sublimazione a 1 atm, e il risultato è che si producono minuscole particelle di  $\text{CO}_2$  solido (ghiaccio secco).

**9.6B** La temperatura critica aumenta con l'intensificarsi delle forze intermolecolari. Ad esempio,  $\text{CH}_4$  non è capace di intrattenere legami a idrogeno, e la sua temperatura critica è inferiore sia a quella di  $\text{NH}_3$  sia a quella di  $\text{H}_2\text{O}$ , che i legami a idrogeno sono in grado di formarli.

**9.7B**  $s = (2,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1})(1,00 \text{ atm}) = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $n(\text{CO}_2) = 0,900 \text{ L} \times 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,021 \text{ mol}$ .

**9.8B** Molalità =  $(7,36 \text{ g KClO}_3/0,200 \text{ kg H}_2\text{O}) \times (1 \text{ mol KClO}_3/122,55 \text{ g KClO}_3) = 0,300 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

**9.9B**  $x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0,250 = 0,750 \text{ mol}$ ;  $0,750 \text{ mol H}_2\text{O} \times 18,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times (1 \text{ kg}/10^3 \text{ g}) = 0,0135 \text{ kg}$ ;  $b(\text{H}_2\text{O}) = 0,0135 \text{ kg H}_2\text{O}$ ; molalità =  $0,250 \text{ mol CH}_3\text{OH}/0,0135 \text{ kg H}_2\text{O} = 18,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

**9.10B** Si supponga 1 L di soluzione.  $m(\text{NaCl}) = 1 \text{ L} \times (1,83 \text{ mol NaCl}/1 \text{ L sol}) \times 58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 106,9 \text{ g NaCl}$ ;  $m(\text{soluzione}) = 1 \text{ L sol} \times (10^3 \text{ mL}/1 \text{ L}) \times (1,07 \text{ g}/1 \text{ mL}) = 1,07 \times 10^3 \text{ g}$ ;  $m(\text{H}_2\text{O}) = 1070 \text{ g} - 107 \text{ g} = 9,6 \times 10^2 \text{ g}$ ;  $1,83 \text{ mol}/0,96 \text{ kg} = 1,9 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

**9.11B**  $n_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} = 2,00 \text{ g} \times (1 \text{ mol})/(132,16 \text{ g}) = 0,0151 \text{ mol}$ ;  $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 50,0 \text{ g} \times (1 \text{ mol})/(46,07 \text{ g}) = 1,09 \text{ mol}$ ;  $x_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} = 1,09 \text{ mol}/(1,09 + 0,0151) \text{ mol} = 0,986$ ;  $P = (0,986)(5,3 \text{ kPa}) = 5,2 \text{ kPa}$ .

**9.12B**  $\Delta T_{\text{f}} = K_{\text{f}}m = (39,7 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(0,050 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 1,99 \text{ K} = 1,99 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{f}} = 179,8 \text{ }^{\circ}\text{C} - 1,99 \text{ }^{\circ}\text{C} = 177,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**9.13B**  $i = 1$  perché il saccarosio è un non elettrolito e non si dissocia;  $\Pi = (1)(0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})(298 \text{ K}) = 2,39 \text{ atm}$ .

**9.14B**  $b = 0,51 \text{ K}/39,7 \text{ kg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,0128 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $n_{\text{finalo}} = 0,100 \text{ kg} \times (0,0128 \text{ mol}/1 \text{ kg}) = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ;  $M = 0,200 \text{ g}/(1,28 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 156 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**9.15B**  $n = cV = [2,11 \text{ kPa}/(1)(8,3145 \text{ L}\cdot\text{kPa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(293 \text{ K})] \times 0,175 \text{ L} = 1,52 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ;  $M = 1,50 \text{ g}/(1,52 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 9,87 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ossia 9,87 kg·mol<sup>-1</sup>.

**9.16B** Masse uguali, quindi si ammettano 50,00 g di ciascuno.  $n(\text{C}_6\text{H}_6) = 50,00 \text{ g} \times 1 \text{ mol}/(78,11 \text{ g}) = 0,6401 \text{ mol}$ ;  $n(\text{C}_6\text{H}_8) = 50,00 \text{ g} \times 1 \text{ mol}/(92,13 \text{ g}) = 0,5427 \text{ mol}$ ;  $x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,6401 \text{ mol}/(0,6401 + 0,5427) \text{ mol} = 0,5412$ ;  $x_{\text{C}_6\text{H}_8} = 0,5427 \text{ mol}/(0,6401 + 0,5427) \text{ mol} = 0,4588$ ;  $P_{\text{totale}} = (0,5412) \times (94,6 \text{ Torr}) + (0,459)(29,1 \text{ Torr}) = 64,5 \text{ Torr}$ .

**9.17B** (a)  $P = (0,500)(94,6 \text{ Torr}) + (0,500)(29,1 \text{ Torr}) = 61,8 \text{ Torr}$ ; (b)  $x_{\text{C}_6\text{H}_6\text{,vap}} = [(0,500)(94,6 \text{ Torr})/61,8 \text{ Torr}] = 0,765$ ;  $x_{\text{C}_6\text{H}_8\text{,vap}} = 1 - 0,765 = 0,235$ .

**TP4.1B** HCl è la fase mobile; l'ordine di eluizione dei composti rispecchia quello della solubilità in HCl:  $\text{CuCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2$ .

## Capitolo 10

**10.1B**  $K = (P_{\text{SO}_2})^2(P_{\text{H}_2\text{O}})^2/(P_{\text{H}_2\text{S}})^2(P_{\text{O}_2})^3$ .

**10.2B**  $K = [\text{ZnCl}_2](P_{\text{H}_2})/[[\text{HCl}]]^2$ .

**10.3B**  $K = 1/(P_{\text{O}_2})^5$ .

**10.4B**  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} = 4,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298 \text{ K}) \times \ln[(2,10)^2/0,80] \times (1 \text{ kJ}/10^3 \text{ J}) = +8,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G > 0$ . Pertanto la reazione procede nel verso dei reagenti.

**10.5B**  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} = 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{NO}_2(\text{g})) - [\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) + 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{NO}(\text{g}))] = 2(51,31) - [0 + 2(86,55)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -70,48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\ln K = -(-70,48 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})/(8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 28,45$ ;  $K = 2,3 \times 10^{12}$ .

**10.6B**  $52 \text{ kPa} \times (1 \text{ bar})/(10^2 \text{ kPa}) = 0,52 \text{ bar}$ ;  $P_{\text{NO}} = [K \times P_{\text{N}_2} \times P_{\text{O}_2}]^{1/2} = [(3,4 \times 10^{-21}) \times (0,52 \text{ bar}) \times (0,52 \text{ bar})]^{1/2} = 3,0 \times 10^{-11} \text{ bar}$ , ossia  $3,0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ .

**10.7B**  $Q = (1,2)^2/2,4 = 0,60$ ;  $K = 0,15$ , quindi  $Q > K$  e la pressione parziale di  $\text{N}_2\text{O}_4$  aumenterà.

**10.8B**  $K_{\text{c}} = K(T/12,03 \text{ K})^{-\Delta n}$ ,  $\Delta n = 2 - 1 = +1$ ;  $K_{\text{c}} = (47,9)/[(12,03 \text{ K})/(400 \text{ K})] = 1,44$ .

**10.9B**  $K_{\text{c}} = (7,3 \times 10^{-13})^{1/2} = 8,5 \times 10^{-7}$ .

**10.10B**  $K = (2x)^2/(x)/(0,012 - 2x)^2 \approx 4x^3/(0,012)^2 = 3,5 \times 10^{-32}$ ;  $x = 1,1 \times 10^{-12}$ . All'equilibrio:  $P_{\text{HCl}} = 0,012 \text{ bar}$ ;  $P_{\text{HI}} = 2,2 \times 10^{-12} \text{ bar}$ ;  $P_{\text{Cl}_2} = 1,1 \times 10^{-12} \text{ bar}$ ; è presente anche un po' di  $\text{I}_2$  solido.

**10.11B**  $Q = (0,100)^2/[(0,200)(0,100)] = 0,5$ , quindi  $Q < K$ ;  $K = 20 = (0,100 + 2x)^2/[(0,200 - x)(0,100 - x)]$ ;  $x = 0,0750 \text{ bar}$ ;  $P_{\text{Cl}_2} = 0,100 + 2x = 0,250 \text{ bar}$ .

**10.12B** L'equilibrio tende a spostarsi verso (a) i prodotti; (b) i prodotti; (c) i reagenti.

**10.13B**  $Q = (1,30)^2/[(0,080)(0,050)^2] = 1,7 \times 10^5$ ;  $Q < K$ .  $K = (1,30 + 2x)^2/[(0,080 - x)(0,050 - x)^2] = 6,8 \times 10^5$ ;  $x = 5,86 \times 10^{-3} \text{ bar}$ ;  $P_{\text{N}_2} = 0,074 \text{ bar}$ ;  $P_{\text{NH}_3} = 1,31 \text{ bar}$ ;  $P_{\text{H}_2} = 0,032 \text{ bar}$ .

**10.14B** La compressione ha effetto solamente sulle specie gassose. Nella reazione diretta 1 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  si combina a formare una specie acquosa, quindi la compressione favorirà la formazione di  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ .

**10.15B**  $\Delta H_{\text{f}}^{\circ} = 2(-393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 2(-110,53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 0 = -565,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La reazione è esotermica, quindi l'abbassamento della temperatura è destinato a spostarla in direzione dei prodotti. È favorito  $\text{CO}_2$ .

**10.16B**  $\Delta H_{\text{f}}^{\circ} = 0 + (-287,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-374,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = +87,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\ln(K_2/K_1) = [(87,9 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})/(8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})][1/(523 \text{ K}) - 1/(800 \text{ K})] = 7,0$ ;  $K_2 = K_1 e^{7,0} = (78,3)e^{7,0} = 8,6 \times 10^4$ .

## Capitolo 11

**110.1B** (a)  $\text{H}_3\text{O}^+$  ha un  $\text{H}^+$  in più di  $\text{H}_2\text{O}$ , quindi l'acido coniugato di  $\text{H}_3\text{O}^+$  è  $\text{H}_2\text{O}$ . (b)  $\text{NH}_2^-$  ha un  $\text{H}^+$  in meno di  $\text{NH}_3$ , quindi la base coniugata di  $\text{NH}_3$  è  $\text{NH}_2^-$ .

**11.2B** (a) Acidi di Brønsted,  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ; basi di Brønsted,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ; (b) acido di Lewis,  $\text{H}^+(\text{aq})$ ; basi di Lewis,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .

**11.3B** (a)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = (1,0 \times 10^{-14}) / (2,2 \times 10^{-3}) = 4,5 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{iniziale}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**11.4B**  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{iniziale}} = 0,077 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = (1,0 \times 10^{-14}) / (0,077) = 1,30 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = -\log(1,3 \times 10^{-13}) = 12,89$ .

**11.5B**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,2} = 6,3 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**11.6B** La base coniugata di  $\text{HIO}_3$  è  $\text{IO}_3^-$ ;  $\text{p}K_b = \text{p}K_w - \text{p}K_a = 14,00 - 0,77 = 13,23$ .

**11.7B** (a)  $1,8 \times 10^{-9} = K_b(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) < K_b(\text{NH}_2\text{NH}_2) = 1,7 \times 10^{-6}$ ; pertanto la base più forte è  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ . (b) Dalla parte (a)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  è la base più debole, per cui  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$  è l'acido più forte. (c)  $1,7 \times 10^{-1} = K_a(\text{HIO}_3) > K_a(\text{HClO}_2) = 1,0 \times 10^{-2}$ ; perciò  $\text{HIO}_3$  è l'acido più forte. (d)  $K_b(\text{HSO}_3^-) = 1,0 \times 10^{-14} / 1,5 \times 10^{-2} = 6,7 \times 10^{-13}$ ;  $K_b(\text{ClO}_2^-) = 1,0 \times 10^{-14} / 1,0 \times 10^{-2} = 1,0 \times 10^{-12} = K_b(\text{HSO}_3^-) < K_b(\text{ClO}_2^-)$ ; quindi la base più forte è  $\text{ClO}_2^-$ .

**11.8B**  $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{ClCOOH} < \text{CHCl}_2\text{COOH}$ . (L'elettro-negatività di Cl è maggiore di quella di H, quindi l'acidità aumenta con l'aumentare del numero di atomi di cloro legati.)

**11.9B** Si verifica l'approssimazione:  $K_a = 1,4 \times 10^{-3} = x^2 / (0,22 - x)$ ;  $x = 0,018 > 5\%$ , si deve applicare l'equazione di secondo grado:  $x^2 + (1,4 \times 10^{-3})x - 3,1 \times 10^{-4} = 0$ ;  $x = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ;  $\text{pH} = 1,77$ ; percentuale di deprotonazione =  $[(1,7 \times 10^{-2}) / (0,22)] \times 100\% = 7,7\%$ .

**11.10B**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,35} = 4,5 \times 10^{-3}$ ;  $K_a = (4,5 \times 10^{-3})^2 / (0,50 - 4,5 \times 10^{-3}) = 4,1 \times 10^{-5}$ .

**11.11B**  $K_b = 1,0 \times 10^{-6} = x^2 / (0,012 - x) \approx x^2 / 0,012$ ;  $x = 1,1 \times 10^{-4} = [\text{OH}^-]$ ;  $\text{pOH} = 3,96$ ;  $\text{pH} = 14,00 - 3,96 = 10,04$ . Percentuale di protonazione =  $[(1,1 \times 10^{-4}) / 0,012] \times 100\% = 0,92\%$ .

**11.12B** (a)  $\text{CO}_3^{2-}$  è la base coniugata di  $\text{HCO}_3^-$ , che è un acido debole; la soluzione acquosa, pertanto, è basica. (b)  $K_a(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}) = 1,4 \times 10^{-5}$ ; di conseguenza la soluzione è acida. (c)  $\text{K}^+$  è un «catione neutro», mentre  $\text{NO}_3^-$  è la base coniugata di un acido forte; in ultima analisi la soluzione acquosa è neutra.

**11.13B**  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{NH}_4^+) = (1,0 \times 10^{-14}) / (1,8 \times 10^{-5}) = 5,6 \times 10^{-10}$ ;  $K_a = 5,6 \times 10^{-10} = x^2 / (0,10 - x) \approx x^2 / 0,10$ ;  $x = 7,5 \times 10^{-6}$ ;  $\text{pH} = -\log(7,5 \times 10^{-6}) = 5,12$ .

**11.14B**  $\text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ;  $K_b(\text{HF}) = 3,5 \times 10^{-4}$ ;  $K_b(\text{F}^-) = (1,0 \times 10^{-14}) / (3,5 \times 10^{-4}) = 2,9 \times 10^{-11}$ ;  $K_b = 2,9 \times 10^{-11} = x^2 / (0,020 - x) \approx x^2 / 0,020$ ;  $x = 7,56 \times 10^{-7}$ ;  $\text{pOH} = 6,12$ ;  $\text{pH} = 14,00 - 6,12 = 7,88$ .

**11.15B**  $0,012 = (0,10 + x) / (0,10 - x)$ ;  $x^2 + 0,11x - 0,0012 = 0$ ; risolvendo l'equazione di secondo grado,  $x = 0,0098$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 + 0,0098 = 0,11$ ;  $\text{pH} = 0,96$ .

**11.16B**  $\text{p}K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,12$ ;  $\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$ ;  $\text{pH} = \frac{1}{2}(2,12 + 7,21) = 4,66$ .

**11.17B**  $[\text{Cl}^-] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons ^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ,  $K_a = 4,5 \times 10^{-3}$ ; ma la ionizzazione è  $> 5\%$  per cui non è lecito approssimare,  $x^2 + (4,5 \times 10^{-3})x - 0,00225 = 0$ ;  $x = 0,045 = [\text{H}_3\text{O}^+] = [^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]$ ;  $[^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = (0,50 - 0,045) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ,  $K_a = 1,7 \times 10^{-10} = 0,045x / (0,045 - x)$ ;  $x = 1,7 \times 10^{-10} = [\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-]$  ( $< 5\%$  per cui l'approssimazione è valida);  $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = (1,0 \times 10^{-14}) / 0,045 = 2,2 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**11.18B**  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = x(x + [\text{NaOH}]_{\text{iniziale}})$ ,  $x^2 + (2,0 \times 10^{-7})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 4,1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = -\log(4,1 \times 10^{-8}) = 7,39$ .

**11.19B**  $K_a(\text{HIO}) = 2,3 \times 10^{-11}$ ;  $x^3 + (2,3 \times 10^{-11})x^2 - [1,0 \times 10^{-14} + (2,3 \times 10^{-11})(1,0 \times 10^{-2})]x - (2,3 \times 10^{-11})(1,0 \times 10^{-14}) = 0$ ,  $x^3 + (2,3 \times 10^{-11})x^2 - (2,4 \times 10^{-13})x - (2,3 \times 10^{-25}) = 0$ ,  $x = 4,9 \times 10^{-7} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ;  $\text{pH} = -\log(4,9 \times 10^{-7}) = 6,31$ .

## Capitolo 12

**12.1B**  $K_a = 5,6 \times 10^{-10}$ ;  $\text{pH} = -\log(5,6 \times 10^{-10}) + \log(0,030/0,040) = 9,13$ .

**12.2B**  $n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{finale}} = [(0,500 \text{ L}) \times (0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})] - 0,0100 \text{ mol} = 0,0100 \text{ mol}$ ,  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{finale}} = (0,0100 \text{ mol}) / (0,500 \text{ L}) = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{finale}} = [(0,500 \text{ L}) \times (0,080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})] + 0,0100 \text{ mol} = 0,0500 \text{ mol}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{finale}} = (0,0500 \text{ mol}) / (0,500 \text{ L}) = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 4,75 + \log(0,020/0,100) = 4,05$ ;  $\text{pH}_{\text{finale}} - \text{pH}_{\text{iniziale}} = 4,05 - 4,45 = -0,4$  (decremento 0,4).

**12.3B**  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ / (\text{CH}_3)_3\text{N}$  perché il  $\text{p}K_a = 9,81$ , che si approssima a 10.

**12.4B**  $\text{pH} - \text{p}K_a = 3,50 - 4,19 = -0,69$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 10^{-0,69} = 0,20$ .

**12.5B** Quantità di  $\text{H}_3\text{O}^+$  aggiunta =  $0,012 \text{ L} \times (0,340 \text{ mol}) / (1 \text{ L}) = 0,00408 \text{ mol}$ ; quantità di  $\text{OH}^-$  residua =  $0,00625 - 0,00408 \text{ mol} = 0,00217 \text{ mol}$ ;  $[\text{OH}^-] = 0,00217 \text{ mol} / (0,0370 \text{ L}) = 0,0586 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pOH} = 1,232$ ;  $\text{pH} = 14,00 - 1,232 = 12,77$ .

**12.6B** Quantità iniziale di  $\text{NH}_3 = 0,025 \text{ L} \times (0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ; volume di  $\text{HCl}$  aggiunto =  $(5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}) / (0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 0,0333 \text{ L}$ ;  $[\text{NH}_4^+] = (5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}) / (0,0333 + 0,02500) \text{ L} = 0,0086 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = 5,6 \times 10^{-10} = (x)^2 / (0,0086 - x) \approx x^2 / 0,0086$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,2 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5,66$ .

**12.7B** Volume finale della soluzione =  $25,00 + 15,00 \text{ mL} = 40,00 \text{ mL}$ ; quantità di  $\text{HCO}_2^-$  formata = quantità di  $\text{OH}^-$  aggiunta =  $(0,150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (15,00 \text{ mL}) = 2,25 \text{ mmol}$ ; quantità di  $\text{HCOOH}$  rimasta =  $2,50 - 2,25 \text{ mmol} = 0,25 \text{ mmol}$ ;  $[\text{HCOOH}] = (0,25 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (0,04000 \text{ L}) = 0,062 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{HCO}_2^-] = (2,25 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (0,04000 \text{ L}) = 0,0562 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3,75 + \log(0,0562/0,062) = 4,71$ .

**12.8B** (a) Quantità di  $\text{H}_3\text{PO}_4 = (0,030 \text{ L})(0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ; al primo punto stechiometrico quantità iniziale di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = quantità di  $\text{NaOH}$  aggiunta; volume di  $\text{NaOH} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol} / 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,015 \text{ L}$ , ossia  $15 \text{ mL}$ ; (b)  $2 \times 15 \text{ mL} = 30 \text{ mL}$ .

**12.9B**  $(0,020 \text{ L})(0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 0,0020 \text{ mol H}_2\text{S}$ ;  $(0,0020 \text{ mol}) / (0,300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 0,0067 \text{ L}$ , ossia  $6,7 \text{ mL NaOH}$  per il primo punto stechiometrico, e  $2 \times 6,7 \text{ mL} = 13,4 \text{ mL}$  per il secondo punto stechiometrico. (a) Prima del primo punto stechiometrico; le specie principali sono  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HS}^-$ . (b) Al secondo punto stechiometrico le specie presenti sono  $\text{Na}^+$  e  $\text{S}^{2-}$  (anche  $\text{HS}^-$  e  $\text{OH}^-$ , perché  $\text{S}^{2-}$  possiede  $K_b$  relativamente grande).

**12.10B**  $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (8,8 \times 10^{-7})^2 = 7,7 \times 10^{-13}$ .

**12.11B**  $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$ ;  $3,7 \times 10^{-8} = 4s^3$ ;  $s = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**12.12B** In  $\text{CaBr}_2(\text{aq})$ ,  $0,10 \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 2 \times (0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $s = [\text{Ag}^+] = K / [\text{Br}^-] = 7,7 \times 10^{-13} / (0,20) = 3,8 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**12.13B**  $[\text{Ba}^{2+}]_{ps} = [(1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (100 \text{ mL})] / 300 \text{ mL} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{F}^-] = [(1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (200 \text{ mL})] / 300 \text{ mL} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  $Q_{ps} = (3,3 \times 10^{-4})(6,7 \times 10^{-4})^2 = 1,5 \times 10^{-10} < K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$ ; quindi non si forma alcun precipitato di  $\text{BaF}_2$ .

**12.14B** (a) Affinché precipiti  $\text{PbCl}_2$ ,  $[\text{Cl}^-] = (K_{ps} / [\text{Pb}^{2+}])^{1/2} = (1,6 \times 10^{-5} / 0,020)^{1/2} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Perché precipiti  $\text{AgCl}$ ,  $[\text{Cl}^-] = (K_{ps} / [\text{Ag}^+])^{1/2} = 1,6 \times 10^{-10} / 0,0010 = 1,6 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . In definitiva  $\text{AgCl}$  precipita per primo quando  $[\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; successivamente precipita  $\text{PbCl}_2$  quando  $[\text{Cl}^-] = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . (b) Quando  $\text{PbCl}_2$  precipita,  $[\text{Ag}^+] = (K_{ps} / [\text{Cl}^-]) = (1,6 \times 10^{-10}) / (2,8 \times 10^{-2}) = 5,7 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**12.15B**  $\text{CuS}(\text{s}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ ;  $K = (1,3 \times 10^{-36}) \times (1,2 \times 10^{13}) = 1,6 \times 10^{-23}$ ;  $K = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{S}^{2-}] / [\text{NH}_3]^4 = 1,6 \times 10^{-23} = x^2 / (1,2 - 4x)^4 \approx x^2 / (1,2)^4$ ;  $x / (1,2)^2 = 4,0 \times 10^{-12}$ ;  $x = [\text{S}^{2-}] = 5,8 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## Capitolo 13

**13.1B** Riduzione:  $(8 \text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}) \times 2$ ; ossidazione:  $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^- + 2 \text{e}^- + 3 \text{H}^+) \times 5$ ; reazione risultante:  $\text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

**13.2B** Ossidazione:  $(3 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2 \text{e}^-) \times 8$ ; riduzione:  $9 \text{H}_2\text{O} + 16 \text{e}^- + 3 \text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_3^- + 18 \text{OH}^-$ ; reazione risultante:  $3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 8 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{I}_3^-(\text{aq}) + 6 \text{OH}^-(\text{aq})$ .

**13.3B** Le semireazioni relative alla batteria ad argento si leggono sulla tabella 13.2. Da tali semireazioni si ha  $n = 2$ .  $G = -(2 \text{ mol})(9,6485 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1})(1,6 \text{ V}) = -3,09 \times 10^5 \text{ C}\cdot\text{V}\cdot\text{mol}^{-1} = -3,1 \times 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**13.4B**  $\text{Mn}(\text{s}) | \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}), \text{Cu}^+(\text{aq}) | \text{Pt}(\text{s})$ .

**13.5B** (a) A sinistra:  $2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^-$ ; a destra:  $2 \text{e}^- + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$ ; reazione:  $2 \text{HCl}(\text{aq}) + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{HNO}_3(\text{aq})$ . (b) Sì.

**13.6B**  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = E^\circ_{\text{cella}} + E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,31 \text{ V} + (-0,44 \text{ V}) = -0,13 \text{ V}$ .

**13.7B**  $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ,  $E_1^\circ = +1,51 \text{ V}$ ;  $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$ ,  $E_2^\circ = -1,18 \text{ V}$ ; semireazione netta:  $\text{Mn}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$ ,  $E_3^\circ = [(n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ) / (n_3)] = [(1 \text{ mol})(1,51 \text{ V}) + (2 \text{ mol})(-1,18 \text{ V})] / (3 \text{ mol}) = -0,28 \text{ V}$ .

**13.8B**  $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ ,  $E^\circ = +0,40 \text{ V}$ ;  $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ ,  $E^\circ = +1,36 \text{ V}$ . Sì, in soluzione basica  $\text{Cl}_2(\text{g})$  è in grado di ossidare  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2(\text{g})$ , perché la semireazione di riduzione di  $\text{Cl}_2$  manifesta potenziale standard più positivo di quello della semireazione di riduzione di  $\text{O}_2$ .

**13.9B** Semireazione di ossidazione:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ ,  $E^\circ = +0,34 \text{ V}$ ; semireazione di riduzione:  $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ ,  $E^\circ = +0,80 \text{ V}$ ; reazione risultante:  $\text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$ ,  $E^\circ = +0,46 \text{ V}$ . Pertanto  $\text{Ag}^+$  è l'ossidante più forte. Diagramma di cella:  $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag(s)}$ .

**13.10B**  $\text{Cd(OH)}_2 + 2 e^- \rightarrow \text{Cd} + 2 \text{OH}^-$ ,  $E^\circ = -0,81 \text{ V}$ ;  $\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd}$ ,  $E^\circ = -0,40 \text{ V}$ ; risultante:  $\text{Cd(OH)}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ = -0,41 \text{ V}$ .  $\ln K_{\text{ps}} = (2)(-0,41 \text{ V})/(0,025 \text{ 693 V}) = -31,92$ ;  $K_{\text{ps}} = 1,4 \times 10^{-14}$ .

**13.11B** Reazione di cella:  $\text{Ag}^+(\text{aq}, 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}, 0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ,  $E^\circ = 0,0 \text{ V}$ ,  $n = 1$ .  $E = 0,0 \text{ V} - 0,025 \text{ 693 V} \ln(0,0010/0,010) = +0,059 \text{ V}$ .

**13.12B** A  $\text{pH} = 12,5$ ,  $\text{pOH} = 1,5$   $[\text{OH}^-] = 10^{-1,5} = 0,032 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Ag}^+] = (K_{\text{ps}}/[\text{OH}^-]) = (1,5 \times 10^{-8})/(0,032) = 4,7 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  $E = -(0,025 \text{ 693 V}/1) \ln(4,7 \times 10^{-7}/1,0) = 0,37 \text{ V}$ .

**13.13B** Le semireazioni di riduzione sono:  $\text{Br}_2(\text{l}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ = +1,09 \text{ V}$ ;  $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $E^\circ = +0,82 \text{ V}$  a  $\text{pH} = 7$ ;  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{g})$ ,  $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ . Prodotto al catodo:  $\text{H}_2$ ; prodotti all'anodo:  $\text{O}_2$  e  $\text{Br}_2$ . (Si deve prevedere che si ossidi  $\text{H}_2\text{O}$  piuttosto che  $\text{Br}^-$ ; però, grazie all'elevato sovrapotenziale dell'ossigeno, può essere prodotto anche il bromo.)

**13.14B**  $12,0 \text{ mol } e^- \times (1 \text{ mol Cr})/(6 \text{ mol } e^-) = 2 \text{ mol Cr}$ .

$$\mathbf{13.15B} \quad m_{\text{Cr}} = \frac{(6,20 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1})(6,00 \text{ h} \times 3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1})}{9,6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \times$$

$$\frac{1 \text{ mol Cr}}{6 \text{ mol } e^-} \times \frac{52,00 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} = 12,0 \text{ g Cr}$$

$$\mathbf{13.16B} \quad 12,00 \text{ g Cr} \times \frac{1 \text{ mol Cr}}{52,00 \text{ g Cr}} \times \frac{6 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cr}} = 1,385 \text{ mol } e^-;$$

$$t = \frac{(1,385 \text{ mol } e^-)(9,6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})}{6,20 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 5,99 \text{ h}$$

**13.17B** (b) L'alluminio. È l'unico dei metalli a potenziale standard ( $-1,66 \text{ V}$ ) inferiore a quello del ferro ( $+0,44 \text{ V}$ ), quindi è l'unico a ossidarsi più facilmente del ferro.

## Capitolo 14

**14.1B** (a) Velocità media di scomparsa di  $\text{Hb} = \{-(8,0 \times 10^{-7}) - (1,2 \times 10^{-6})\} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}/0,10 \text{ }\mu\text{s} = 4 \times 10^{-6} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\mu\text{s}^{-1}$ .

**14.2B** (a)  $\frac{1}{2}[(5,0 \times 10^{-3}) \text{ (mmol HI)}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ (mmol H}_2\text{)}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b) velocità media unica =  $\Delta[\text{H}_2]/\Delta t = \Delta[\text{I}_2]/\Delta t = -1/2(\Delta[\text{HI}]/\Delta t) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**14.3B** (a) Primo ordine in  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ; ordine zero in  $\text{OH}^-$ ; (b) complessivamente primo ordine; (c)  $\text{s}^{-1}$ .

**14.4B** Velocità =  $k[\text{CO}]^m[\text{Cl}_2]^n$ . Velocità (2)/velocità (1) =  $0,241/0,121 = (0,24/0,12)^m(0,20/0,20)^n$ ;  $2 = 2^m$ ;  $m = 1$ . Velocità (3)/velocità (2) =  $0,682/0,241 = (0,24/0,24)^m(0,40/0,20)^n$ ;  $2,8 = 2^n$ ;  $n = \log 2,8/\log 2 = 1,5$ . Pertanto velocità =  $k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$ . Dall'esperimento 1 si ha  $k = (0,121 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})/[(0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})(0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^{3/2}] = 11 \text{ L}^{3/2}\cdot\text{mol}^{-3/2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**14.5B**  $[\text{C}_3\text{H}_6]_t = [\text{C}_3\text{H}_6]_0 e^{-kt} = (0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) e^{-(6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(200 \text{ s})} = 0,087 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**14.6B** Il grafico di  $\ln[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]$  in funzione del tempo è lineare, provando che la reazione dev'essere del primo ordine;  $k = 3,60 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**14.7B** La reazione è del primo ordine con  $k = 6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]_t} = \frac{1}{6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \left( \frac{1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) = 7,9 \times 10^3 \text{ s} = 2,2 \text{ h}$$

**14.8B**  $k = \ln 2/(2,4 \times 10^4 \text{ a})$ ;  $t = [(2,4 \times 10^4 \text{ a})/\ln 2] \ln(1,0/0,20) = 5,6 \times 10^4 \text{ a}$ .

**14.9B** (a) Sono necessari quattro tempi di dimezzamento affinché la concentrazione si riduca a un sedicesimo del suo valore iniziale:  $(1/2)^4 = 1/16$ . (b) La reazione è del primo ordine con  $k = 5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $973 \text{ K}$ .  $t_{1/2} = (\ln 2)/k = (\ln 2)/(5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) = 1,3 \times 10^3 \text{ s} = 21 \text{ min}$ .  $t = 4t_{1/2} = 4 \times 21 \text{ min} = 84 \text{ min}$ .

**14.10B** (a) Bimolecolare (due reagenti); (b) unimolecolare (un reagente).

**14.11B** Velocità netta  $\text{scomparsa di B} = k_1[\text{H}_2\text{A}][\text{B}] + k_2[\text{HA}^-][\text{B}] - k_1'[\text{HA}^-][\text{BH}^+]$ ; velocità netta  $\text{formazione di HA}^- = k_1[\text{H}_2\text{A}][\text{B}] - k_1'[\text{HA}^-][\text{BH}^+] - k_2[\text{HA}^-][\text{B}] = 0$ ;  $[\text{HA}^-] = k_1[\text{H}_2\text{A}][\text{B}]/(k_1'[\text{BH}^+] + k_2[\text{B}])$ ;

$$\text{Si sostituisce } [\text{HA}^-]: \text{velocità netta } \text{scomparsa di B} = \frac{(k_2 k_1 [\text{H}_2\text{A}][\text{B}]^2)}{k_1' [\text{BH}^+] + k_2 [\text{B}]} - \frac{k_1' k_1 [\text{H}_2\text{A}][\text{B}][\text{BH}^+]}{k_1' [\text{BH}^+] + k_2 [\text{B}]};$$

ponendo  $k_2[\text{B}] \ll k_1'[\text{BH}^+]$ .

Velocità netta  $\text{scomparsa di B} = k[\text{H}_2\text{A}][\text{B}]^2[\text{BH}^+]^{-1}$ ;  $k = 2k_2 k_1/k_1'$ ;  $\text{H}_2\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow 2 \text{BH}^+ + \text{A}^{2-}$ .

**14.12B**  $\ln(k'/k) = E_a/R[1/T - 1/T']$ ;  $\ln(4,35/3,00) = E_a/(8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})[1/291 \text{ K} - 1/303 \text{ K}]$ ;  $E_a = 2,3 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**14.13B**  $\ln(k'/k) = E_a/R[1/T - 1/T']$ ;  $\ln(k'/k) = (2,72 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})/(8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})[1/773 \text{ K} - 1/573 \text{ K}] = -14,77 \text{ kJ}/k' = e^{-14,77}$ ;  $k' = (6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(e^{-14,77}) = 2,6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ .

**14.14B** (a) Il catalizzatore omogeneo modifica il percorso di reazione, quindi anche la legge cinetica. (b) Dato che non muta la termodinamica della reazione, il catalizzatore omogeneo non altera la costante di equilibrio.

## Capitolo 15

**15.1B** L'ossigeno. Nella tavola periodica si colloca al di sopra sia del gallio sia il tellurio e alla destra del gallio.

**15.2B** L'alluminio dà luogo a un ossido anfotero nel quale presenta numero di ossidazione +3; perciò l'elemento è l'alluminio.

**15.3B** L'idrogeno è un non metallo e a temperatura ambiente è gassoso. Ha elettronegatività intermedia ( $\chi = 2,2$ ), quindi si combina con i non metalli mediante legami covalenti, mentre con i metalli forma anioni. Al contrario, gli elementi del gruppo 1 sono metalli solidi a bassa elettronegatività che, combinandosi con i non metalli, formano cationi.

**15.4B**  $\text{K(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{KO}_2(\text{s})$ .

**15.5B** La massa molare del potassio è minore di quella del cesio; di conseguenza da una massa inferiore di  $\text{KO}_2$  si può ricavare la stessa massa di ossigeno che dalla maggior massa di  $\text{CsO}_2$ .

**15.6B**  $2 \text{Ba(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{BaO(s)}$ .

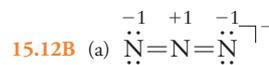
**15.7B** Una reazione acido-base di Lewis;  $\text{CaO}$  è la base,  $\text{SiO}_2$  l'acido.

**15.8B** L'acido borico agisce da acido di Lewis. In  $\text{B(OH)}_3$  l'atomo di boro ha otetto incompleto e instaura un legame accettando una coppia solitaria da una molecola di acqua (che agisce da base di Lewis). Il complesso formato è un debole acido di Brønsted che può perdere un protone acido da una molecola di  $\text{H}_2\text{O}$ .

**15.9B** (a) +3, perché il numero di ossidazione di H nell'idruro è uguale a -1; (b) +3.

**15.10B** Una reazione acido-base di Lewis,  $\text{CO}$  è l'acido di Lewis,  $\text{OH}^-$  la base.

**15.11B**  $\text{SiH}_4$  è un acido di Lewis capace di reagire con la base di Lewis  $\text{OH}^-$ .  $\text{CH}_4$  non è acido di Lewis, in quanto l'atomo C è molto più minuscolo di quello Si e non dispone di orbitali *d* accessibili per far posto a eventuali coppie di elettroni aggiunte.



(b) Altre strutture di risonanza violano la regola dell'ottetto, per cui quella riportata in (a) apporta il maggior contributo all'ibrido. (c) Lo ione azide è lineare e apolare.

**15.13B** Si suppone 1 L di soluzione; 1 L sol  $\times (10^3 \text{ mL}/1 \text{ L}) \times (1,7 \text{ g sol}/1 \text{ mL sol}) \times (85 \text{ g H}_3\text{PO}_4/100 \text{ g sol}) \times (1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4/97,99 \text{ g H}_3\text{PO}_4) = \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) 15 \text{ m}$ .

**15.14B** Riduzione:  $2(2 e^- + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{F}^-)$ ; ossidazione:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$ ; reazione complessiva:  $2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{F}^-(\text{aq})$ ;  $E^\circ = 2,87 - 1,23 \text{ V} = 1,64 \text{ V}$  e  $\Delta G^\circ = -(4 \text{ mol})(96,485 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1})(1,64 \text{ V}) = -633 \text{ kJ}$ .

**15.15B** (a) +1; (b) +6.

**15.16B** I punti di fusione e di ebollizione degli alogeni aumentano scendendo lungo il gruppo perché le attrazioni intermolecolari divengono via via più forti; le forze di London diventano più intense e aumenta il numero degli elettroni presenti.

**15.17B** Nella riduzione di  $\text{HClO}_3$  un acido funge da reagente, per cui l'aumento del pH riduce il potere ossidante di  $\text{HClO}_3$ .

**15.18B** Piramidale quadrata.

## Capitolo 16

**16.1B** Ciascun atomo metallico perderà un elettrone  $4s$ .  $\text{V}^+$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Co}^+$  e  $\text{Ni}^+$  presenteranno un elettrone nell'orbitale  $4s$ , mentre  $\text{Cr}^+$  e  $\text{Cu}^+$  non avranno elettroni in tale orbitale. Poiché i loro elettroni più esterni dello strato di valenza occuperanno orbitali  $3d$  invece dell'orbitale  $4s$ , il loro raggio sarà più piccolo rispetto a quelli degli altri cationi.

**16.2B** Ossidazione:  $2 \text{Hg(l)} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$ ; riduzione:  $4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 3 e^- \rightarrow \text{NO}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$ ; Netta:  $6 \text{Hg(l)} + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O(l)}$ ;  $E^\circ = 0,96 \text{ V} - 0,79 \text{ V} = +0,17 \text{ V}$ .

**16.3B** (a) Solfato di pentamminbromocobalto(III); (b)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2] \text{Br}_3$ .

**16.4B** Il rapporto tra  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cl}$  è 1:3; perciò è presente l'isomero  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ .

**16.5B** (a)  $\text{NCS}^-$  è sostituito da  $\text{SCN}^-$ ; i composti sono isomeri di legame. (b) Si scambia  $\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{Cl}^-$ , dunque i composti sono isomeri di idratazione.

**16.6B** (a) Achirale; (b) chirale; (c) achirale; (d) chirale; non coppie enantiomere.

**16.7B**  $\Delta_o = hc\lambda = [(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) / (305 \times 10^{-9} \text{ m})] \times 1 \text{ kJ}/10^3 \text{ J} = 392 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**16.8B** (a) I ligandi a campo forte presentano  $\Delta_o$  elevata. La configurazione è  $t_{2g}^6 e_g^1$  e vi è un elettrone spaiato. (b) I ligandi a campo debole hanno  $\Delta_o$  piccola. La configurazione è  $t_{2g}^5 e_g^2$  e vi sono tre elettroni spaiati.

**16.9B** Il ligando  $\text{en}$  è a campo forte, e  $\text{H}_2\text{O}$  a campo debole. Dato, però, che  $\text{Ni}^{2+}$  ha otto elettroni  $d$ , si tratta di un complesso  $d^8$  e non vi sono orbitali  $e_g$  vuoti. In definitiva sia  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  sia  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  hanno configurazione  $t_{2g}^6 e_g^2$  e sono paramagnetici.

## Capitolo 17

**17.1B** (a)  ${}^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^A_Z E + {}^4_2\alpha$ ; si produce  ${}^{228}_{88}\text{Ra}$ . (b)  ${}^{228}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^A_Z E + {}^0_{-1}e$ ; si produce  ${}^{228}_{89}\text{Ac}$ .

**17.2B** (a)  ${}^{55}_{26}\text{Fe} + {}^0_{-1}e \rightarrow {}^A_Z E$ ; si produce  ${}^{55}_{25}\text{Mn}$ . (b)  ${}^{11}_6\text{C} \rightarrow {}^A_Z E + {}^0_{+1}e$ ; si produce  ${}^{11}_5\text{B}$ .

**17.3B** c;  ${}^{148}_{58}\text{Cs}$  è ricco di neutroni (fascia blu) e perciò potrebbe subire l'emissione  $\beta$ , che trasforma il neutrone in protone, conseguendo in tal modo stabilità.

**17.4B** (a) Bilanciare il numero di massa:  $250 + A = 257 + 4(1)$ ,  $A = 11$ ; bilanciare numero atomico:  $98 + Z = 103 + 4(0)$ ,  $Z = 5$ ; il nuclide mancante è  ${}^{11}_5\text{B}$ . (b) Equilibrare il numero di massa:  $A + 12 = 254 + 4(1)$ ,  $A = 246$ ; bilanciare il numero atomico:  $Z + 6 = 102 + 4(0)$ ,  $Z = 96$ ; il nuclide mancante è  ${}^{246}_{96}\text{Cm}$ .

**17.5B**  $m = m_0 e^{-kt} = (5,0 \mu\text{g}) e^{-(3,3 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1})(1,0 \times 10^6 \text{ a})} = 3,6 \mu\text{g}$ .

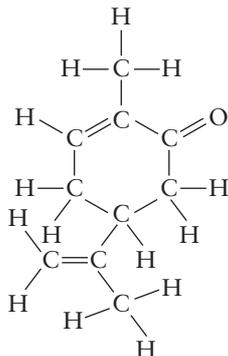
**17.6B**  $t = -[(5,73 \times 10^3 \text{ a})/\ln 2] \times \ln [(1,4 \times 10^4)/(18\,400)] = 2,3 \times 10^3 \text{ a}$ .

**17.7B**  $\Delta m = [(235,0439 m_u) - 92(1,0078 m_u) - 143(1,0087 m_u)] \times (1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}) = -3,1845 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ;  $E_{\text{legame}} = |-3,1845 \times 10^{-27} \text{ kg}| \times (3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})^2 \times [1 \text{ eV}/(1,602\,18 \times 10^{-19} \text{ J})] = 1,79 \times 10^9 \text{ eV}$ .

**17.8B**  $\Delta m = [137,91 m_u + 85,91 m_u + 12(1,0087 m_u) - (235,04 m_u) + (1,0087 m_u)] \times (1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}) = -2,06 \times 10^{-28} \text{ kg}$  a nucleo;  $\Delta E = (1,0 \times 10^{-3} \text{ kg}) / (235,0 \times 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (-2,06 \times 10^{-28} \text{ kg}) \times (3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})^2 = -4,8 \times 10^{10} \text{ J}$ .

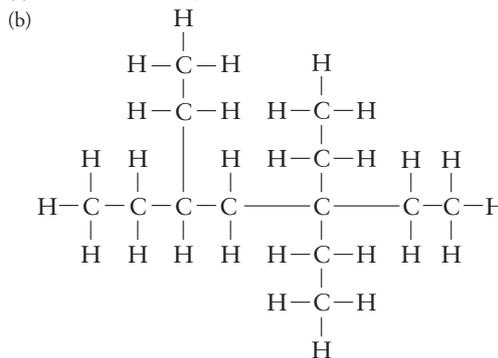
## Capitolo 18

**18.1B** (a)

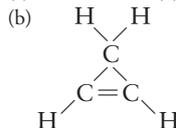


(b)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

**18.2B** (a) 4-Etil-2-metilesano;



**18.3B** (a) 4-Etil-2-esene (b)



**18.4B**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$ ;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ .

**18.5B** 27a e 27b sono entrambi trans.

**18.6B** (c) è chirale, perché il secondo atomo C è legato a quattro gruppi differenti.

**18.7B** (a) presenta il punto di ebollizione maggiore perché ha catena più lunga di (b), e quindi gode di forze di London più robuste.

**18.8B**  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ .

**18.9B** 1-Etil-3,5-dimetil-2-propilbenzene.

## Capitolo 19

**19.1B** (a)  $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ .

**19.2B** C: ibridizzazione  $sp^2$ ; N: ibridizzazione  $sp^3$ .

**19.3B** (a) 3-pentanololo; (b) 3-pentanone; (c) etilmetilammina.

**19.4B** (a)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ;

(b)  $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ .

**19.5B** I monomeri A e B si alternano, quindi  $-\text{ABABABAB}-$  è un copolimero alterno.

## ESERCIZI DI NUMERO DISPARI

### I fondamentali

- A.1** (a) Chimica; (b) fisica; (c) fisica.  
**A.3** Temperatura, umidità ed evaporazione dell'acqua sono proprietà fisiche. L'accensione dell'acetone è una trasformazione chimica.  
**A.5** (a) Fisica; (b) chimica; (c) chimica.  
**A.7** (a) Intensiva; (b) intensiva; (c) estensiva; (d) estensiva.  
**A.9** (a) 1 kilogrammo; (b) 1 centibatman; (c) 1 megamutckkin.  
**A.11** 236 mL.  
**A.13**  $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .  
**A.15**  $0,0427 \text{ cm}^3$ .  
**A.17**  $0,8589 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .  
**A.19** 7,41 cm.  
**A.21** 3 (0,989)  
**A.23** (a)  $4,82 \times 10^3 \text{ pm}$ ; (b)  $30,5 \text{ mm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c)  $1,88 \times 10^{-12} \text{ kg}$ ; (d)  $2,66 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; (e)  $0,044 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ .  
**A.25** (a)  $1,72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (più preciso); (b)  $1,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .  
**A.27** (a) Formula:  $X = 50 + 2^\circ\text{C}$ ; (b)  $94^\circ\text{X}$ .  
**A.29** 32 J.  
**A.31**  $4,0 \times 10^3 \text{ kJ}$ ; 150 m.  
**A.33** 6,0 J.  
**A.35** Poiché  $R = R_E + h$ ,

$$E_P = \Delta E_P = \frac{-Gm_E m}{R_E + h} - \left( \frac{-Gm_E m}{R_E} \right) \\ = \frac{-Gm_E m}{R_E} \left( \frac{1}{1 + \frac{h}{R_E}} - 1 \right) = \frac{Gm_E m}{R_E} \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{h}{R_E}} \right)$$

se  $x = h/R_E$ , allora

$$\frac{1}{1 + \frac{h}{R_E}} \approx 1 - \frac{h}{R_E}$$

dall'espansione in  $x$ . Poi

$$E_P = \frac{Gm_E m}{R_E} \left( 1 - \left( 1 - \frac{h}{R_E} \right) \right) = \frac{Gm_E m h}{R_E^2} = mgh$$

dove  $g = Gm_E/R_E^2$ .

- B.1**  $1,40 \times 10^{22}$  atomi.  
**B.3** (a) 5 p, 6 n, 5 e; (b) 5 p, 5 n, 5 e; (c) 15 p, 16 n, 15 e; (d) 92 p, 146 n, 92 e.  
**B.5** (a)  $^{194}\text{Ir}$ ; (b)  $^{22}\text{Ne}$ ; (c)  $^{51}\text{V}$ .  
**B.7** Cloro,  $^{36}\text{Cl}$ , 17, 19, 17, 36; zinco,  $^{65}\text{Zn}$ , 30, 35, 30, 65; calcio,  $^{40}\text{Ca}$ , 20, 20, 20, 40; lantanio,  $^{137}\text{La}$ , 57, 80, 57, 137.  
**B.9** (a) Hanno tutti la stessa massa. (b) Hanno diverso numero di protoni, di neutroni e di elettroni.  
**B.11** (a) 0,5519; (b) 0,4479; (c)  $2,459 \times 10^{-4}$ ; (d) 551,9 kg.  
**B.13** (a) Lo scandio è un metallo del gruppo 3; (b) lo stronzio è un metallo del gruppo 2; (c) lo zolfo è un non metallo del gruppo 16/VI; (d) l'antimonio è un metalloide del gruppo 15/V.  
**B.15** (a) Sr, metallo; (b) Xe, non metallo; (c) Si, metalloide.  
**B.17** (a) Fluoro, F,  $Z = 9$ , gas; cloro, Cl,  $Z = 17$ , gas; bromo, Br,  $Z = 35$ , liquido; iodio, I,  $Z = 53$ , solido.  
**B.19** (a) Blocco  $d$ ; (b) blocco  $p$ ; (c) blocco  $d$ ; (d) blocco  $s$ ; (e) blocco  $p$ ; (f) blocco  $d$ .  
**B.21** L'elemento è Pb. Si colloca nel gruppo 14/IV e nel periodo 6. È un metallo.  
**C.1** (a) Miscela, un composto e un elemento; (b) elemento unico.  
**C.3**  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ .  
**C.5** (a)  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$ .  
**C.7** (a) Catione,  $\text{Cs}^+$ ; (b) anione,  $\text{I}^-$ ; (c)  $\text{Se}^{2-}$ ; (d)  $\text{Ca}^{2+}$   
**C.9** (a) 4 p, 6 n, 2 e; (b) 8 p, 9 n, 10 e; (c) 35 p, 45 n, 36 e; (d) 33 p, 42 n, 36 e.  
**C.11** (a)  $^{19}\text{F}^-$ ; (b)  $^{24}\text{Mg}^{2+}$ ; (c)  $^{128}\text{Te}^{2-}$ ; (d)  $^{86}\text{Rb}^+$ .  
**C.13** (a)  $\text{Al}_2\text{Te}_3$ ; (b)  $\text{MgO}$ ; (c)  $\text{Na}_2\text{S}$ ; (d)  $\text{RbI}$ .  
**C.15** (a) Gruppo 13; (b) alluminio, Al.  
**C.17** (a) 0,542; (b) 0,458; (c)  $2,49 \times 10^{-4}$ ; (d) 14 kg.  
**C.19** (a)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; (b)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; (c) +2; (d) +2.  
**C.21** (a) Composto molecolare; (b) elemento; (c) composto ionico; (d) elemento; (e) composto molecolare; (f) composto ionico.

- D.1** (a)  $\text{MnCl}_2$ ; (b)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; (c)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; (d)  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ .  
**D.3** (a) Fosfato di calcio; (b) solfuro di stagno(IV), solfuro stannico; (c) ossido di vanadio(V); (d) ossido di rame(I), ossido rameoso.  
**D.5** (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{SiCl}_4$ ; (c)  $\text{CS}_2$ ; (d)  $\text{SF}_4$ ; (e)  $\text{Li}_2\text{S}$ ; (f)  $\text{SbF}_5$ ; (g)  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; (h)  $\text{IF}_7$ .  
**D.7** (a) Esafluoruro di zolfo; (b) pentossido di diazoto; (c) triioduro di azoto; (d) tetrafluoruro di xenon; (e) tribromuro di arsenico; (f) biossido di cloro.  
**D.9** (a) Acido cloridrico; (b) acido solforico; (c) acido nitrico; (d) acido acetico; (e) acido solforoso; (f) acido fosforico.  
**D.11** (a)  $\text{ZnF}_2$ ; (b)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; (c)  $\text{AgI}$ ; (d)  $\text{Li}_3\text{N}$ ; (e)  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ .  
**D.13** (a)  $\text{BaCl}_2$ ; (b) ionico.  
**D.15** (a) Solfito di sodio; (b) ossido di ferro(III) o ferrico; (c) ossido di ferro(II) o ferroso; (d) idrossido di magnesio; (e) solfato di nichel(II) esaidrato; (f) pentacloruro di fosforo; (g) diidrogenofosfato di cromo(III); (h) triossido di diarsenico; (i) cloruro di rutenio(II).  
**D.17** (a)  $\text{CuCO}_3$ , carbonato di rame(II); (b)  $\text{K}_2\text{SO}_3$ , solfito di potassio; (c)  $\text{LiCl}$ , cloruro di litio.  
**D.19** (a) Eptano; (b) propano; (c) pentano; (d) butano.  
**D.21** (a) Ossido di cobalto(III) monoidrato; (b)  $\text{Co}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; (b) idrossido di cobalto(II);  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .  
**D.23**  $\text{E} = \text{Si}$ ;  $\text{SiH}_4$ ; tetraidruo di silicio;  $\text{Na}_4\text{Si}$ , silicuro di sodio.  
**D.25** (a) Idruro di litio e alluminio, ionico (con un anione molecolare); (b) idruo di sodio, ionico.  
**D.27** (a) Acido selenico; (b) arseniato di sodio; (c) tellurito di calcio; (d) arseniato di bario; (e) acido antimomonico; (f) seleniato di nichel(III).  
**D.29** (a) Alcol; (b) acido carbossilico; (c) aloalcano.  
**E.1**  $8,67 \times 10^{10} \text{ km}$ .  
**E.3** 18 atomi Ca.  
**E.5** (a)  $1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}$ ; (b)  $3,2 \times 10^6 \text{ anni}$ .  
**E.7** (a)  $1,38 \times 10^{23}$  atomi O; (b)  $1,26 \times 10^{22}$  unità formula; (c) 0,146 mol  $\text{H}_2\text{O}$ .  
**E.9** (a)  $6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $6,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
**E.11**  $^{11}\text{B} = 73,8\%$ ;  $^{10}\text{B} = 26,2\%$ .  
**E.13** (a) 75 g di indio. (b) 15,0 g di P; (c) nessuno, i due campioni contengono lo stesso numero di moli.  
**E.15** (a)  $20,027 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (b)  $1,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . (c) Il volume del serbatoio sferico è  $905 \text{ m}^3$ ; il volume calcolato a partire dalla densità è  $901 \text{ m}^3$ . (d) No. (e) L'ipotesi in (b) è ragionevole perché i nuclei sono molto piccoli e la differenza di volume tra una molecola  $\text{D}_2\text{O}$  e una molecola  $\text{H}_2\text{O}$  è trascurabile.  
**E.17** (a) 0,0981 mol,  $5,91 \times 10^{22}$  molecole; (b)  $1,30 \times 10^{-3}$  mol,  $7,83 \times 10^{20}$  molecole; (c)  $4,56 \times 10^{-5}$  mol,  $2,79 \times 10^{19}$  molecole; (d) 6,94 mol,  $4,18 \times 10^{24}$  molecole; (e) atomi N: 0,312 mol;  $1,88 \times 10^{23}$  atomi; molecole  $\text{N}_2$ : 0,156 mol; 9,39  $\times 10^{22}$  molecole.  
**E.19** (a) 0,0134 mol; (b)  $8,74 \times 10^{-3}$  mol (c) 430 mol; (d) 0,0699 mol.  
**E.21** (a)  $4,52 \times 10^{23}$  unità formula; (b) 124 mg; (c)  $3,036 \times 10^{22}$  unità formula.  
**E.23** (a)  $2,992 \times 10^{-23} \text{ g}\cdot\text{molecola}^{-1}$ ; (b)  $3,34 \times 10^{25}$  molecole.  
**E.25** (a) 0,0417 mol; (b) 0,0834 mol; (c)  $1,00 \times 10^{23}$  molecole; (d) 0,3099.  
**E.27** (a) € 109,28 a litro  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) € 70,20.  
**E.29** (a)  $12,013 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $197,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
**E.31** 3,18 mol.  
**E.33** 0,39%.  
**F.1** 78,90% C, 10,59% H, 10,51% O.  
**F.3** 52,15% C, 9,3787% H, 8,691% N, 29,78% O.  
**F.5** (a)  $63,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b) ossido di rame(I).  
**F.7** (a)  $\text{Na}_4\text{AlF}_6$ ; (b)  $\text{KClO}_3$ ; (c)  $\text{NH}_4\text{PO}_4$  o  $[\text{NH}_4][\text{H}_2\text{PO}_4]$ .  
**F.9** (a)  $\text{PCl}_5$ ; (b) pentacloruro di fosforo.  
**F.11**  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ .  
**F.13** (a)  $\text{OsC}_4\text{O}_4$ ; (b)  $\text{Os}_3\text{C}_{12}\text{O}_{12}$ .  
**F.15**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ .  
**F.17**  $\text{C}_{49}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_{13}$ .  
**F.19** Etene (85,63%) > eptano (83,91%) > propanolo (59,96%).  
**F.21** (a) Formula empirica:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , formula molecolare:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ ; (b) formula empirica:  $\text{CH}_4\text{N}$ , formula molecolare:  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ .  
**E.23** 45,1%.  
**G.1** (a) Falso, si possono separare solo con metodi chimici; (b) vero; (c) falso, le proprietà di un composto sono diverse da quelle degli elementi che lo costituiscono.  
**G.3** (a) Eterogenea, decantazione; (b) eterogenea, dissoluzione seguita da filtrazione e distillazione; (c) omogenea, distillazione.  
**G.5** Si misurano 482,2 g di  $\text{H}_2\text{O}$  su una bilancia e si versano in un becher. Poi si pesano 27,8 g di  $\text{K}_2\text{NO}_3$  e si mescolano con l'acqua fino a completa dissoluzione.

**G.7** 15,2 g.

**G.9** (a) 13,5 mL; (b) 62,5 mL; (c) 5,92 mL.

**G.11** (a) Si pesano 1,6 g (0,010 mol, massa molare di  $\text{KMnO}_4 = 158,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) versandoli in un pallone tarato da 1,0 L e si aggiunge acqua fino al volume totale di 1,0 L. Si possono preparare volumi minori (o maggiori) usando una massa minore (o maggiore) di  $\text{KMnO}_4$ . (b) Partendo da  $\text{KMnO}_4$  0,050 mol·L<sup>-1</sup> si aggiungono 4 volumi di acqua a uno di soluzione iniziale, giacché la concentrazione desiderata è un quinto di quella iniziale. Questa relazione si può dedurre dall'espressione

$$V_i \times \text{molarità}_i = V_f \times \text{molarità}_f$$

dove «i» rappresenta la soluzione iniziale e «f» quella finale. Ad esempio, per preparare 50 mL di soluzione si dovrebbero aggiungere 40 mL di acqua a 10 mL di  $\text{KMnO}_4$  0,050 mol·L<sup>-1</sup>.

**G.13** (a) 4,51 mL. (b) Si aggiungono 48,0 mL di acqua a 12,0 mL di soluzione di NaOH 2,5 mol·L<sup>-1</sup>.

**G.15** (a) 8,0 g; (b) 12 g.

**G.17** (a)  $4,58 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $9,07 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**G.19** (a) 21,8 g; (b) 0,24 g; (c) 60 g.

**G.21** Cl<sup>-</sup>(aq) 0,13 M.

**G.23** In capo a 69 raddoppi rimarrà meno di 1 molecola: nessun beneficio.

**G.25** 600,0 mL.

**G.27** Il livello che lo strumento è in grado di rilevare: 2,07 ppb < 10 ppb. Lo strumento può rilevare livelli più bassi di 10 ppm, per cui è idoneo allo scopo.

**H.1** (a) In un'equazione chimica non si può aggiungere un composto o un elemento non coinvolto nella reazione chimica. Nella fattispecie, la reazione non porta alla formazione di atomi O.

(b)  $2 \text{Cu} + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{CuO} + \text{S}$ .

**H.3**  $2 \text{SiH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SiO}_2 + 8 \text{H}_2$

**H.5** (a)  $\text{NaBH}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NaBO}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$

(b)  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq})$

(c)  $2 \text{NaCl}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{HCl}(\text{aq})$

(d)  $4 \text{Fe}_2\text{P}(\text{s}) + 18 \text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{P}_4\text{S}_{10}(\text{g}) + 8 \text{FeS}(\text{s})$

**H.7** (a)  $\text{Ca}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$

(b)  $\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaOH}(\text{aq})$

(c)  $3 \text{Mg}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s})$

(d)  $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 4 \text{NO}_2(\text{g})$

**H.9** (I)  $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

(II)  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g}) \rightarrow 3 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{CO}_2(\text{g})$

**H.11** (I)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$

(II)  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$

**H.13**  $4 \text{HF}(\text{aq}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

**H.15**  $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l}) + 11 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 7 \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

**H.17**  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5(\text{s}) + 16 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 14 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g})$

**H.19**  $2 \text{C}_{10}\text{H}_{15}(\text{s}) + 26 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 19 \text{CO}_2(\text{g}) + 13 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}(\text{aq})$

**H.21** (I)  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2 \text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(II)  $4 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{alc}) \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_5(\text{alc}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$

(III)  $2 \text{Na}_2\text{S}_5(\text{alc}) + 9 \text{O}_2(\text{g}) + 10 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 6 \text{SO}_2(\text{g})$

**H.23** (a)  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (ossido di fosforo(V)),  $\text{P}_4\text{O}_6$  (ossido di fosforo(III)); (c)  $\text{P}_4(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6(\text{s})$ ;  $\text{P}_4(\text{s}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$ .

**I.1** La figura mostra un precipitato,  $\text{CaSO}_4(\text{s})$ , sul fondo del pallone composto da particelle rosse e rosa nel rapporto 1:1. Gli ioni sodio (nero) e cloruro (blu) restano in soluzione.

**I.3** (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluito,  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s})$

(b) Soluzione di  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{MgS}(\text{s})$

**I.5** (a) Non elettrolito; (b) elettrolito forte; (c) elettrolito forte.

**I.7** (a) Solubile; (b) leggermente solubile; (c) insolubile; (d) insolubile.

**I.9** (a)  $\text{Na}^+(\text{aq})$  e  $\text{I}^-(\text{aq})$ ; (b)  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  e  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ ;  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  è insolubile. (c)  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  e  $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ . (d)  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  e  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ .

**I.11** (a)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , precipitato. (b)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , si forma un precipitato. (c) Non si forma alcun precipitato.

**I.13** (a) Equazione ionica netta:  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeS}(\text{s})$ ; ioni spettatori:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ .

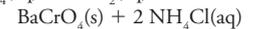
(b) Equazione ionica netta:  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{PbI}_2(\text{s})$ ; ioni spettatori:  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

(c) Equazione ionica netta:  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$ ; ioni spettatori:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ .

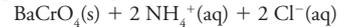
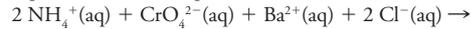
(d) Equazione ionica netta:  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbCrO}_4(\text{s})$ ; ioni spettatori:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

(e) Equazione ionica netta:  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$ ; ioni spettatori:  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

**I.15** (a) Equazione complessiva:  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + \text{BaCl}_2(\text{aq}) \rightarrow$



Equazione ionica completa:

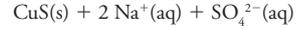


Equazione ionica netta:  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow$

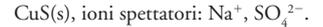


(b)  $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{CuS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$

Equazione ionica completa:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow$



Equazione ionica netta:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow$



(c)  $3 \text{FeCl}_2(\text{aq}) + 2 (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 6 \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$

Equazione ionica completa:

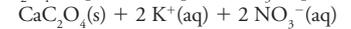


Equazione ionica netta:  $3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) \rightarrow$



(d)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2 \text{KNO}_3(\text{aq})$

Equazione ionica completa:  $2 \text{K}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow$



Equazione ionica netta:  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow$



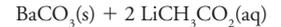
(e)  $\text{NiSO}_4(\text{aq}) + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$

Equazione ionica completa:  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow$

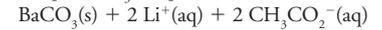


Equazione ionica netta:  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$ , ioni spettatori:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

**I.17** (a)  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{aq}) + \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow$



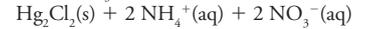
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + 2 \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow$



Equazione ionica netta:  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaCO}_3(\text{s})$

(b)  $2 \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

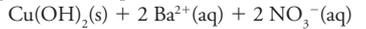
$2 \text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow$



Equazione ionica netta:  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

(c)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow$



Equazione ionica netta:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

**I.19** (a)  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ; (b)  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (c)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

**I.21** (a)  $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ ;

(b)  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{S}(\text{s})$ ;

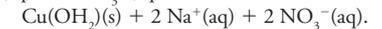
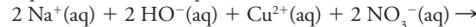
(c)  $3 \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$

(d)  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  e  $\text{Li}_2\text{S}$ ;  $\text{Li}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ;  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ .

**I.23** Precipitato bianco =  $\text{AgCl}(\text{s})$ ,  $\text{Ag}^+$ ; nessun precipitato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , niente  $\text{Ca}^{2+}$ ; precipitato nero =  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

**I.25** (a)  $2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{NaNO}_3(\text{aq})$

Equazione ionica completa:



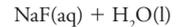
Equazione ionica netta:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$

(b) 0,0800 M.

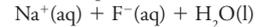
**I.27** (a) 0,357 M; (b) 2,091 g; (c)  $\text{MgCrO}_4$ .

**J.1** (a) Base; (b) acido; (c) base; (d) acido; (e) base.

**J.3** (a) Equazione generale:  $\text{HF}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow$



Equazione ionica completa:  $\text{HF}(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow$



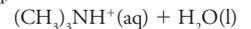
Equazione ionica netta:  $\text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(b) Equazione generale:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NHNO}_3(\text{aq})$

Equazione ionica completa:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow$

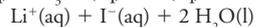


Equazione ionica netta:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow$



(c) Equazione generale:  $\text{LiOH}(\text{aq}) + \text{HI}(\text{aq}) \rightarrow \text{LiI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Equazione ionica completa:  $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow$



Equazione ionica netta:  $\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- J.5** (a)  $\text{HBr(aq)} + \text{KOH(aq)} \rightarrow \text{KBr(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$   
 (b)  $\text{Zn(OH)}_2\text{(aq)} + 2 \text{HNO}_3\text{(aq)} \rightarrow \text{Zn(NO}_3)_2\text{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$   
 (c)  $\text{Ca(OH)}_2\text{(aq)} + 2 \text{HCN(aq)} \rightarrow \text{Ca(CN)}_2\text{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$   
 (d)  $3 \text{KOH(aq)} + \text{H}_3\text{PO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4\text{(aq)} + 3 \text{H}_2\text{O(l)}$
- J.7** (a) Acido:  $\text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$ ; base:  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{(aq)}$ ; (b) acido:  $\text{HCl(aq)}$ ; base:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{(aq)}$ ; (c) acido:  $\text{HI(aq)}$ ; base:  $\text{CaO(s)}$ .
- J.9** (a)  $\text{CHO}_2$ ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ;  
 (c)  $\text{(COOH)}_2\text{(aq)} + 2 \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$ ;  
 equazione ionica netta:  $\text{(COOH)}_2\text{(aq)} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}\text{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$ .
- J.11** (a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$   
 (b)  $\text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{HClO(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$   
 (c)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$   
 (d)  $\text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NH}_3\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$
- J.13** (a)  $\text{AsO}_3^{3-}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-}\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$   
 $\text{HAsO}_4^{2-}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$   
 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$   
 In ciascuna reazione  $\text{H}_2\text{O}$  funge da acido. (b) 0,505 mol.
- J.15** (a)  $\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3\text{(aq)}$  (acido carbonico)  
 (b)  $\text{SO}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)}$  (acido solforico).
- K.1** (a)  $2 \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$   
 (b)  $\text{S}_8\text{(s)} + 16 \text{Na(s)} \rightarrow 8 \text{NaS(s)}$   
 (c)  $2 \text{Cr}^{2+}\text{(aq)} + \text{Sn}^{4+}\text{(aq)} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}\text{(aq)} + \text{Sn}^{2+}\text{(aq)}$   
 (d)  $2 \text{As(s)} + 3 \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{AsCl}_3\text{(l)}$
- K.3** (a)  $\text{Mg(s)} + \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}\text{(aq)} + \text{Cu(s)}$   
 (b)  $\text{Fe}^{2+}\text{(aq)} + \text{Ce}^{4+}\text{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{(aq)} + \text{Ce}^{3+}\text{(aq)}$   
 (c)  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{HCl(g)}$   
 (d)  $4 \text{Fe(s)} + 3 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$ .
- K.5** (a) +4; (b) +4; (c) -2; (d) +5; (e) +1; (f) 0.
- K.7** (a) +2; (b) +2; (c) +6; (d) +4; (e) +1.
- K.9** (a) Si ossida il metanolo, si riduce  $\text{O}_2$ (g). (b) Si riduce Mo, si ossida una certa quantità di zolfo. (c)  $\text{Ti}^+$  si ossida e, insieme, si riduce.
- K.11** (a)  $\text{Cl}_2$  si riduce con maggiore facilità e, perciò, è un ossidante più forte di  $\text{Cl}^-$ . (b)  $\text{N}_2\text{O}_5$  è l'ossidante più forte, perché si riduce facilmente.  $\text{N}^{5+}$  accetta e<sup>-</sup> più facilmente di  $\text{N}^+$ .
- K.13** (a) Ossidante:  $\text{H}^+$  in  $\text{HCl(aq)}$ ; riducente:  $\text{Zn(s)}$ . (b) Ossidante:  $\text{SO}_2\text{(g)}$ ; riducente:  $\text{H}_2\text{S(g)}$ . (c) Ossidante:  $\text{B}_2\text{O}_3\text{(s)}$ ; riducente:  $\text{Mg(s)}$ .
- K.15** (a) Cl passa da +5 a +4, riducente. (b) S passa da +6 a -2, riducente.
- K.17**  $\text{CO}_2\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$ ; reazione di ossidoriduzione.
- K.19** (a) Ossidante:  $\text{WO}_3\text{(s)}$ ; riducente:  $\text{H}_2\text{(g)}$ . (b) Ossidante:  $\text{HCl}$ ; riducente:  $\text{Mg(s)}$ . (c) Ossidante:  $\text{SnO}_2\text{(s)}$ ; riducente:  $\text{C(s)}$ ; (d) Ossidante:  $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$ ; riducente  $\text{N}_2\text{H}_4\text{(g)}$ .
- K.21** (a)  $3 \text{N}_2\text{H}_4\text{(l)} \rightarrow 4 \text{NH}_3\text{(g)} + \text{N}_2\text{(g)}$ ; (b) -2 in  $\text{N}_2\text{H}_4$ ; -3 in  $\text{NH}_3$  0 in  $\text{N}_2$ ; (c)  $\text{N}_2\text{H}_4$  è sia ossidante sia riducente; (d)  $2,5 \times 10^2$  L.
- K.23** (a)  $2 \text{Cr}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + \text{Cu(s)}$ ; (b) trasferiti 2 e<sup>-</sup>; (c)  $\text{NO}_3^-$  2,27 M;  $\text{SO}_4^{2-}$  1,50 M.
- K.25** (a)  $\text{SiCl}_4\text{(l)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Si(s)} + 4 \text{HCl(g)}$ ; tetracloruro di silicio;  $\text{Si}^{4+}$ .  
 (b)  $\text{SnO}_2\text{(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Sn(l)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ ; ossido di stagno(IV);  $\text{Sn}^{4+}$ .  
 (c)  $\text{V}_2\text{O}_5\text{(s)} + 5 \text{Ca(l)} \rightarrow 2 \text{V(s)} + 5 \text{CaO(s)}$ ; ossido di vanadio(V);  $\text{V}^{5+}$ .  
 (d)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{Mg(s)} \rightarrow 2 \text{B(s)} + 3 \text{MgO(s)}$ ; ossido di boro;  $\text{B}^{3+}$ .
- K.27** (a)  $\text{Cl}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{HClO(aq)} + \text{HCl(aq)}$ ;  
 agente ossidante:  $\text{Cl}_2\text{(g)}$ ; agente riducente:  $\text{Cl}_2\text{(g)}$   
 (b)  $2 \text{NaClO}_3\text{(aq)} + \text{SO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq, diluito)} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_4\text{(aq)} + 2 \text{ClO}_2\text{(g)}$ ; agente ossidante:  $\text{NaClO}_3\text{(aq)}$ ; agente riducente:  $\text{SO}_2\text{(g)}$   
 (c)  $2 \text{CuI(aq)} \rightarrow 2 \text{Cu(s)} + \text{I}_2\text{(s)}$ ; agente ossidante:  $\text{CuI(aq)}$ ; agente riducente:  $\text{CuI(aq)}$ .
- L.1** (a)  $8,6 \times 10^{-3}$  mol  $\text{H}_2$ ; (b) 11,3 g  $\text{Li}_3\text{N}$ .
- L.3** (a) 507,1 g Al; (b)  $6,613 \times 10^6$  kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- L.5** (a) 505 g; (b)  $1,33 \times 10^3$  g.
- L.7** 4,2 kg.
- L.9** 0,482 g.
- L.11** (a)  $0,271 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b) 0,163 g.
- L.13** (a)  $0,209 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b) 0,329 g.
- L.15**  $63,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- L.17**  $\text{AgNO}_3\text{(aq)}$  0,150 M.
- L.19** (a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(aq)} + 2 \text{HCl(aq)} \rightarrow 2 \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{CO}_3\text{(aq)}$ ; (b)  $12,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- L.21**  $\text{I}_3^-\text{(aq)} + \text{Sn}^{2+}\text{(aq)} \rightarrow \text{Sn}^{4+}\text{(aq)} + 3 \text{I}^-\text{(aq)}$ .
- L.23** (a)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  si ossida e, insieme, si riduce; (b) 11,1 g.
- L.25** Pt.
- L.27**  $x = 2$ ;  $\text{BaBr}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Br}_2$ .

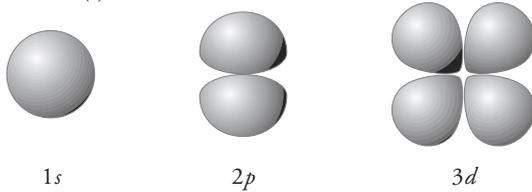
- L.29** 509 kg Fe.
- L.31** (a) Pipettare 31 mL di  $\text{HNO}_3\text{(aq)}$  16 M in un pallone tarato da 1,00 L contenente circa 800 mL di  $\text{H}_2\text{O}$ . Portare a volume con acqua. Agitare il pallone per mescolare la soluzione. (b)  $2,5 \times 10^2$  mL.
- L.33** (a)  $\text{SnO}_2$ ; (b) ossido di stagno(IV).
- L.35** (a) Nessun effetto; (b) sovrastima; (c) sovrastima; (c) sovrastima.
- M.1** 93,1%.
- M.3** (a)  $\text{B}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{Mg(s)} \rightarrow 3 \text{MgO(s)} + 2 \text{B(s)}$ ; (b)  $3,71 \times 10^4$  g.
- M.5** 6 atomi Cl.
- M.7** (a)  $\text{O}_2$ ; (b) 5,77 g; (c) 5,7 g.
- M.9** (a)  $\text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{OH}^-\text{(aq)} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2\text{(s)}$ ; (b) 2,44g.
- M.11**  $2 \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{(s)} + 19 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 16 \text{CO}_2\text{(g)} + 10 \text{H}_2\text{O(l)} + 4 \text{N}_2\text{(g)}$
- M.13**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ .
- M.15** (a)  $\text{Ca}_3\text{(PO}_4)_2$ ; (b) 130 g.
- M.17** 93,0%.
- M.19** (a)  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ; (b)  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6$ .
- M.21** Sia la formula empirica sia quella molecolare sono  $\text{CHOCl}$ .
- M.23** 81,2%.
- M.25** (a)  $2 \text{Al(s)} + 3 \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3\text{(s)}$ ; (b) 671 g; (c) 44,7%.

## Capitolo 1

- 1.1** (a) La radiazione può oltrepassare il foglio metallico. (b) Tutta la luce (tutte le radiazioni elettromagnetiche) viaggia alla stessa velocità; velocità più basse sono a sostegno del modello corpuscolare. (c) Questa osservazione è a sostegno del modello ondulatorio. (d) Questa osservazione è a favore del modello corpuscolare; la radiazione elettromagnetica è priva di massa e di carica.
- 1.3** Microonde < luce visibile < radiazione ultravioletta < raggi X. < raggi  $\gamma$ .
- 1.5** (a)  $8,7 \times 10^{14}$  Hz, 340 nm; (b)  $5,8 \times 10^{-19}$  J, lampada solare;  $5,0 \times 10^{14}$  Hz, 600 nm,  $3,3 \times 10^{-19}$  J, lettura; 300 MHz, 1 m,  $2 \times 10^{-25}$  J, popcorn al microonde;  $1,2 \times 10^{17}$  Hz, 2,5 m,  $7,9 \times 10^{-17}$  J, radiografia dentale.
- 1.7** (a) 486 nm; (b) serie di Balmer; (c) visibile, blu.
- 1.9** Per la serie di Lyman, il livello energetico più basso è  $n = 1$ ; per la serie di Balmer  $n = 2$ ; per la serie di Paschen  $n = 3$  e per la serie di Brackett  $n = 4$ .
- 1.11** 30,4 nm.
- 1.13** (a) Falso; (b) vero; (c) falso.
- 1.15** 1590 nm
- 1.17** 8,8237 pm.
- 1.19** (a)  $3,37 \times 10^{-19}$  J; (b) 44,1 J; (c) 203 kJ.
- 1.21**  $1,4 \times 10^{20}$  fotoni.
- 1.23** (a)  $2,02 \times 10^{-10}$  m; (b)  $1,66 \times 10^{-17}$  J; (c) 8,8 nm; (d) regione dello spettro raggi X/raggi  $\gamma$ .
- 1.25**  $1,10 \times 10^{-34}$  nm.
- 1.27**  $3,96 \times 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- 1.29**  $1,65 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- 1.31** Si,  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 2$  è degenerare con  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 1$ ;  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 3$  è degenerare con  $n_1 = 3$ ,  $n_2 = 1$ ; e  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 3$  è degenerare con  $n_1 = 3$ ,  $n_2 = 2$ .
- 1.33** (a)  $1,48 \times 10^{-8}$  m; (b)  $6,18 \times 10^{-9}$  m.
- 1.35** (a)
- 
- (b) un nodo a  $x = 0,500$  m. (c) due nodi a  $x = 0,333$  e  $0,667$  m. (d) Il numero dei nodi è uguale a  $n - 1$ . (e)  $x = 0,25$  m e  $x = 0,75$  m. (f)  $x = 0,17$ ,  $0,50$  e  $0,83$  m.
- 1.37** (b) No.
- 1.39** 0,33.
- 1.41** Con un elettrone in ciascun orbitale  $p$ , la distribuzione elettronica non è funzione di  $\theta$  e  $\phi$ , e quindi gode di simmetria sferica.

1.43 (a) 32,3%; (b) 76,1%.

1.45 (a)



(b) Il nodo è una regione dello spazio in cui la funzione d'onda  $\psi$  passa per lo zero. (c) L'orbitale  $s$  più semplice è privo di nodi; l'orbitale  $p$  più semplice possiede un piano nodale mentre l'orbitale  $d$  più semplice ne possiede due. (d) Tre piani nodali.

1.47 I due lobi dell'orbitale  $p_x$  giacciono lungo l'asse  $x$ , mentre i lobi degli orbitali  $p_y$  e  $p_z$  giacciono rispettivamente lungo gli assi  $y$  e  $z$ .

1.49 (a) 1; (b) 5; (c) 3; (d) 7.

1.51 (a) 7; (b) 5; (c) 3; (d) 4.

1.53 (a)  $n = 6, l = 1$ ; (b)  $n = 3, l = 2$ ; (c)  $n = 2, l = 1$ ; (d)  $n = 5, l = 3$ .

1.55 (a)  $-1, 0, +1$ ; (b)  $-2, -1, 0, +1, +2$ ; (c)  $-1, 0, +1$ ; (d)  $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ .

1.57 (a) 6; (b) 10; (c) 2; (d) 14.

1.59 (a)  $5d, 5$ ; (b)  $1s, 1$ ; (c)  $6f, 7$ ; (d)  $2p, 3$ .

1.61 (a) 6; (b) 2; (c) 8; (d) 2.

1.63 (a) e (c) non possono esistere; (b) e (d) possono esistere.

1.65 (a) 
$$V(r) = \left( \frac{-3e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right)$$

(b) I primi tre termini di questa equazione descrivono le interazioni attrattive tra ognuno dei tre elettroni e il nucleo; gli ultimi tre termini descrivono le interazioni di repulsive tra le coppie elettroniche.

1.67 (a) Falsa.  $Z_{\text{eff}}$  dipende fortemente dal numero complessivo degli elettroni presenti in un atomo poiché gli elettroni degli orbitali energetici più bassi schermano gli elettroni degli orbitali a energia superiore rispetto all'azione del nucleo. Questo effetto si verifica perché la repulsione e-e tende a compensare l'attrazione degli elettroni verso il nucleo. (b) Vera. (c) Falsa. Gli elettroni di  $l$  maggiore distano dal nucleo di più e quindi sono meno idonei a schermare il nucleo. (d) Vera.

1.69 (a) Stato eccitato; (b) stato eccitato; (c) stato eccitato; (d) stato fondamentale.

1.71 (a) Permessato; (b) vietato; (c) vietato.

1.73 (a)  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ ; (b)  $[\text{He}]2s^2$ ; (c)  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$ ; (d)  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$ ; (e)  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$ ;  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$ .

1.75 (a) Tellurio; (b) vanadio; (c) carbonio; (d) torio.

1.77 (a)  $4p$ ; (b)  $4s$ ; (c)  $6s$ ; (d)  $6s$ .

1.79 (a) 5; (b) 11; (c) 5; (d) 20.

1.81 (a) 3; (b) 2; (c) 3; (d) 2.

1.83 (a) Ga:  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1, 1$ ; Ge:  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2, 2$ ; As:  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3, 3$ ; Se:  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4, 2$ ; Br:  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5, 1$ .

1.85 (a)  $ns^1$ ; (b)  $ns^2np^1$ ; (c)  $(n-1)d^3ns^2$ ; (d)  $(n-1)d^{10}ns^1$ .

1.87 (a) silicio > zolfo > cloro; (b) titanio > cromo > cobalto; (c) mercurio > cadmio > zinco; (d) bismuto > antimonio > fosforo.

1.89  $\text{P}^{3-} > \text{S}^{2-} > \text{Cl}^-$ .

1.91 (a) Ca; (b) Na; (c) Na.

1.93 (a)  $\text{O} > \text{Se} > \text{Te}$ ; l'energia di ionizzazione diminuisce discendendo lungo il gruppo. (b)  $\text{Au} > \text{Os} > \text{Ta}$ ; l'energia di ionizzazione aumenta procedendo da sinistra verso destra lungo il periodo. (c)  $\text{Pb} > \text{Ba} > \text{Cs}$ ; l'energia di ionizzazione aumenta procedendo da sinistra verso destra lungo il periodo.

1.95 (a) Fluoro; (b) carbonio; (c) cloro; (d) litio.

1.97 (a) Con l'espressione «effetto della coppia inerte» si intende il fatto che gli elementi pesanti del blocco  $p$  (dal periodo 5 in poi) manifestano la tendenza a formare ioni con carica di due unità inferiore rispetto a quella prevedibile in base al numero del gruppo di appartenenza. (b) L'effetto della coppia inerte si osserva solo per gli elementi pesanti poiché lo scarso effetto schermante dei loro elettroni  $d$  esalta l'attitudine degli elettroni  $s$  a penetrare in prossimità del nucleo e quindi a essere trattenuti più saldamente del previsto.

1.99 (a) La relazione diagonale è una similitudine di proprietà chimiche tra un elemento della tavola periodica e l'elemento che si colloca un periodo sotto e un gruppo a destra. (b) Le rassomiglianze di reattività chimica sono dovute alla

rassomiglianza di dimensioni degli ioni risultanti. L'elemento della coppia in basso a destra è in genere più grande poiché appartiene a un periodo superiore, ma presenta anche uno stato di ossidazione maggiore e questo contribuisce a rendere lo ione più piccolo. (c) Tra gli esempi di elementi che manifestano la relazione diagonale si annoverano  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ge}^{4+}$ , così come  $\text{Li}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

1.101 (b) Li e Mg.

1.103 I metalli del blocco  $s$  presentano energia di ionizzazione bassa, ciò che ne rende reattiva la forma elementare.

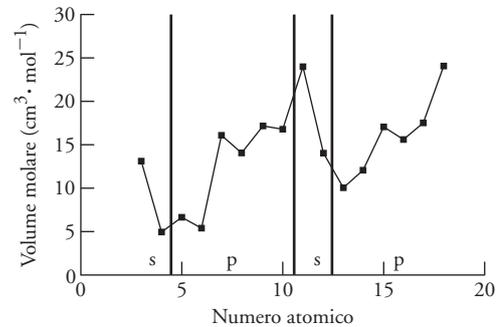
1.105 (a) Metallo; (b) non metallo; (c) metallo; (d) metalloide; (e) metalloide; (f) metallo.

1.107 (a) I valori osservati ( $7,30 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $0,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) corrispondono rispettivamente alla seconda ( $7300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e alla prima ( $519 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) energia di ionizzazione del litio ( $1s^22s^1$ ). (b) I valori di PES osservati ( $1,6 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $0,90 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) corrispondono rispettivamente alla seconda ( $1760 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e alla prima ( $900 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) energia di ionizzazione di Be ( $1s^22s^2$ ).

1.109 (a)  $1,1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ; (b)  $7,2 \times 10^{-20} \text{ J}$ ; (c)  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

1.111 L'atomo di ossigeno nello stato fondamentale ha quattro elettroni negli orbitali  $p$ . Questa configurazione implica che, spostandosi lungo il secondo periodo della tavola periodica, l'ossigeno è il primo elemento che si incontra ad avere elettroni  $p$  appaiati. Questa repulsione elettrone-elettrone in più fa sì che l'energia di ionizzazione sia più bassa.

1.113



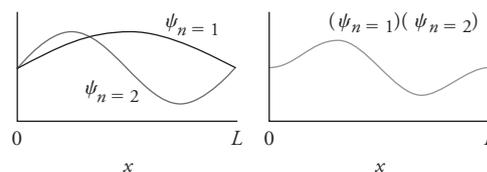
La massa molare segue grossomodo lo stesso andamento delle dimensioni (volume) che diminuiscono quando il sottostrato  $s$  inizia a riempirsi e conseguentemente aumenta col riempimento del sottostrato  $p$ . Nel grafico precedente, l'effetto si vede chiaramente nel passare da Ne(10) a Na(11) e Mg(12) e poi ad Al(13) e Si(14). Ne ha il sottostrato  $2p$  completo; il sottostrato  $3s$  si completa con Na e Mg, mentre il sottostrato  $3p$  inizia a riempirsi con Al.

1.115 In genere, con l'aumentare del numero quantico principale, la separazione energetica tra gli orbitali diviene più piccola. Questo andamento indica che per ristimare lo schema energetico comune degli orbitali non occorrono sostanziali cambiamenti a carico della struttura elettronica.

1.117 (a) 
$$\int_0^L \left( \sin \frac{\pi \cdot x}{L} \right) \cdot \left( \sin \frac{2\pi \cdot x}{L} \right) dx =$$

$$\frac{L}{2\pi} \left( \sin \frac{\pi \cdot x}{L} \right) - \frac{L}{6\pi} \left( \sin \frac{3\pi \cdot x}{L} \right) \Big|_0^L = 0$$

(b) Nel seguito si riportano i grafici delle prime due funzioni d'onda che descrivono la particella confinata in una scatola unidimensionale. Si noti che nel prodotto l'area al di sopra dello zero si elide esattamente con l'area sotto lo zero facendo sì che il prodotto sia nullo. Questo accade ogni volta che una funzione che resta inalterata per riflessione attraverso il centro della scatola (funzioni d'onda con  $n$  dispari) viene moltiplicata per una funzione d'onda che cambia segno per riflessione rispetto al centro della scatola (funzioni d'onda con  $n$  pari).



1.119 (a) No; (b) aumenta.

1.121 (a)  $9,33 \times 10^{-18} \text{ J}$ ; (b) raggi X; (c)  $9,35 \times 10^{-24} \text{ J}$ . (d) I singoli livelli energetici si avvicinano con il crescere della catena.

**1.123** Nel rame la promozione di un elettrone dall'orbitale  $4s$  a uno  $3d$  è energeticamente favorevole in quanto se ne ottiene il sottostrato  $3d$  completo. In Cr risulta energeticamente favorevole la promozione di un elettrone dall'orbitale  $4s$  a uno  $3d$  perché ne risulta un sottostrato  $3d$  semipieno. (b) In base a quanto riportato nell'Appendice 2C, gli altri elementi per i quali esistono configurazioni elettroniche anomale sono Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt e Au. Le spiegazioni fornite per il rame e il cromo sono valide anche per Mo, Pd, Ag e Au. (c) Poiché gli orbitali  $np$  hanno energia minore rispetto a quella dell'orbitale  $(n+1)s$ , non si conoscono elementi nei quali l'orbitale  $(n+1)s$  si riempie prima degli orbitali  $np$ .

**1.125** L'elemento può essere lo zinco o l'afnio.

**1.127** (a) 285 pm; (b) 194 pm; (c) 356  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**1.129** A = Na; B = Cl; C =  $\text{Na}^+$ ; D =  $\text{Cl}^-$ . Le assegnazioni sono possibili in base ai raggi atomici e ionici (figure 1.46 e 1.48).

**1.131** (a)  $[\text{Ne}]3s^23p^5$ ;  $[\text{Ne}]3s^23p^6$ ; argon; (b)  $[\text{Ne}]3s^23p^44s^1$ ; (c) 52,0 nm; (d)  $2,30 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ossia 23,8 eV; (e) 35,73  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (f)-(h)  $\text{ClO}_2$ , +4, biossido di cloro;  $\text{NaClO}$ , +1, ipoclorito di sodio;  $\text{KClO}_3$ , +5, clorato di potassio;  $\text{NaClO}_4$ , +7, perclorato di sodio.

## Capitolo 2

**2.1** (a) 5; (b) 4; (c) 7; (d) 3.

**2.3** (a) [Ar]; (b)  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ ; (c)  $[\text{Kr}]4d^5$ ; (d)  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ .

**2.5** (a)  $[\text{Ar}]3d^{10}$ ; (b)  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ; (c)  $[\text{Ar}]3d^{10}$ ; (d)  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$ .

**2.7** (a)  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ ; idem.  $\text{In}^+$  e  $\text{Sn}^{2+}$  hanno perso elettroni di valenza 5p. (b) Nessuno; (c)  $[\text{Kr}]4d^{10}$ ; Pd.

**2.9** (a)  $\text{Co}^{2+}$ ; (b)  $\text{Fe}^{2+}$ ; (c)  $\text{Mo}^{2+}$ ; (d)  $\text{Nb}^{2+}$ .

**2.11** (a)  $\text{Co}^{3+}$ ; (b)  $\text{Fe}^{3+}$ ; (c)  $\text{Ru}^{3+}$ ; (d)  $\text{Mo}^{3+}$ .

**2.13** (a) 4s; (b) 3p; (c) 3p; (d) 4s.

**2.15** (a) -2; (b) -2; (c) +1; (d) +3; (e) +2.

**2.17** (a) 3; (b) 6; (c) 6; (d) 2.

**2.19** (a)  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ , nessun elettrone spaiato; (b)  $[\text{Kr}]4d^{10}$ , nessun elettrone spaiato; (c)  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^4$ , quattro elettroni spaiati; (d) [Kr], nessun elettrone spaiato; (e)  $[\text{Ar}]3d^8$ , due elettroni spaiati.

**2.21** (a) [Ar], nessun elettrone spaiato; (b)  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ , nessun elettrone spaiato; (c) [Xe], nessun elettrone spaiato; (d)  $[\text{Kr}]4d^{10}$ , nessun elettrone spaiato.

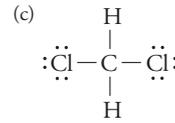
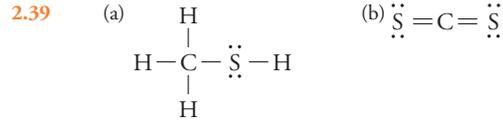
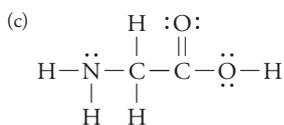
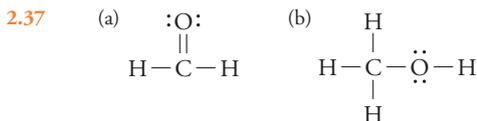
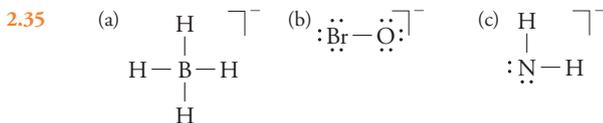
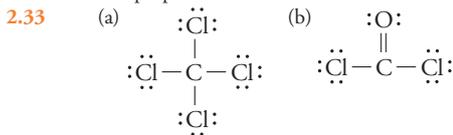
**2.23** (a) +7. (b) -1. (c) [Ne] per +7, [Ar] per -1. (d) Si eliminano o si acquistano elettroni per dare la configurazione tipo gas nobile.

**2.25** (a)  $\text{Mg}_3\text{As}_3$ ; (b)  $\text{In}_3\text{S}_3$ ; (c)  $\text{AlH}_3$ ; (d)  $\text{H}_2\text{Te}$ ; (e)  $\text{BiF}_3$ .

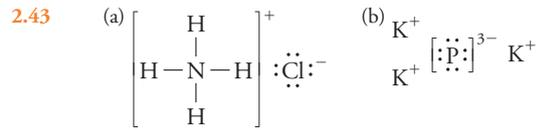
**2.27** (a)  $\text{TiCl}_3$ ; (b)  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ; (c)  $\text{MnO}_2$ .

**2.29** (b)  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ .

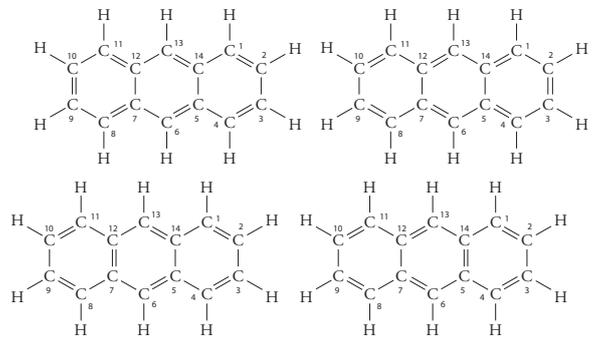
**2.31** Lo ione  $\text{Li}^+$  è più piccolo dello ione  $\text{Rb}^+$  (58 pm contro 149 pm). Poiché l'energia reticolare dipende dalle attrazioni coulombiane tra gli ioni, essa è inversamente proporzionale alla distanza interionica.



**2.41** P



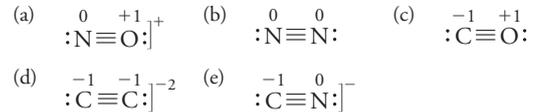
**2.45**



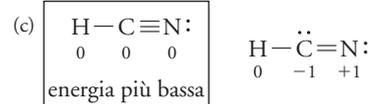
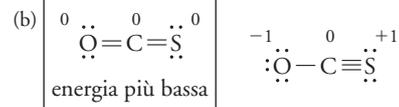
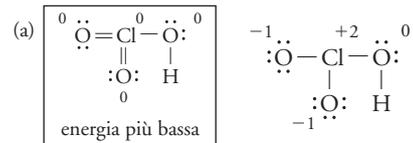
**2.47**



**2.49**

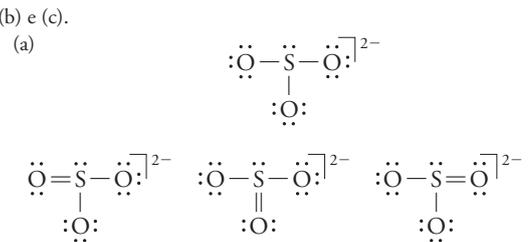


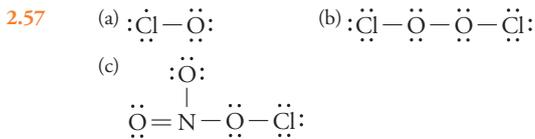
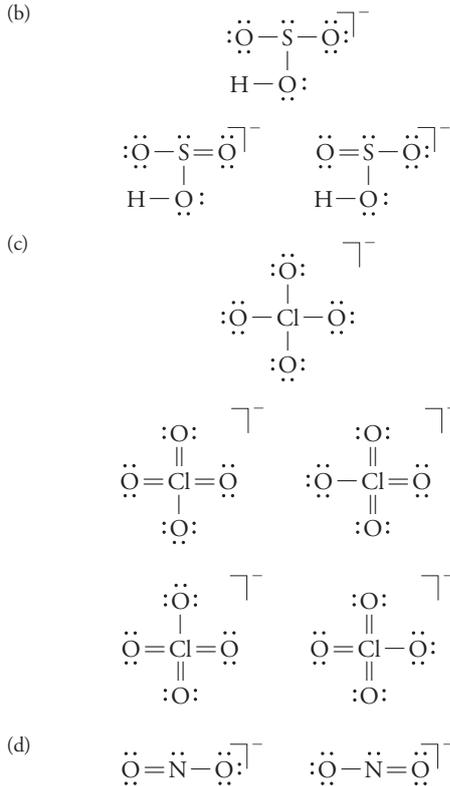
**2.51**



**2.53**

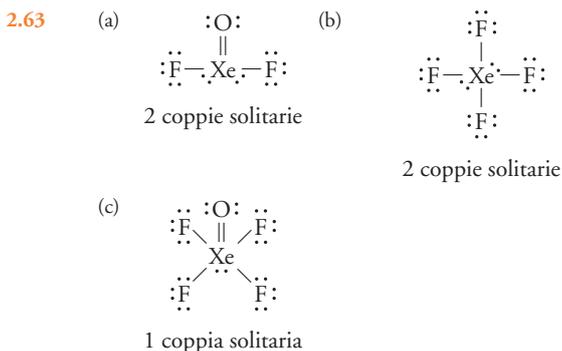
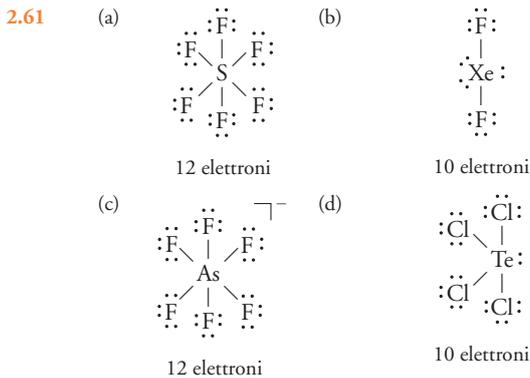
**2.55**



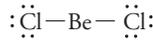


(a) è un radicale.

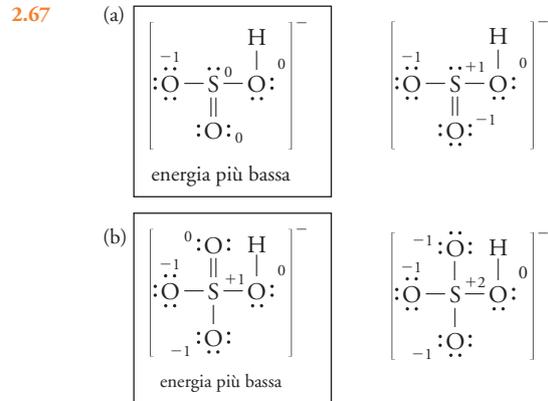
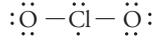
2.59 (a) 2 coppie di legame, 2 coppie solitarie; (b) 4 coppie di legame, 2 coppie solitarie; (c) 3 coppie di legame, 2 coppie solitarie; (d) 5 coppie di legame, 1 coppia solitaria.



2.65 (a) In  $\text{BeCl}_2$  ci sono 4 elettroni attorno all'atomo centrale del berillio:



(b) In  $\text{ClO}_2$  c'è un numero dispari di elettroni attorno all'atomo di cloro centrale:



2.69 (a) Nella prima struttura la carica formale di Xe e di F è 0, mentre nella seconda Xe è -1, un F è 0, l'altro +1. La prima struttura è favorita in base alla carica formale. (b) Nella prima struttura gli atomi hanno tutti carica formale 0, mentre nella seconda un atomo O ha carica formale +1 e l'altro -1. Si lascia preferire la prima struttura.

2.71 In  $(1,8) < \text{Sn}(2,0) < \text{Sb}(2,1) < \text{Se}(2,6)$ .

2.73 L'elettronegatività diminuisce scendendo lungo un gruppo per cui i metalli alcalini e alcalino terrosi più pesanti sono maggiormente elettropositivi.

2.75 (a) HCl; (b)  $\text{CF}_4$ ; (c)  $\text{CO}_2$ .

2.77 (a) KCl; (b) BaO.

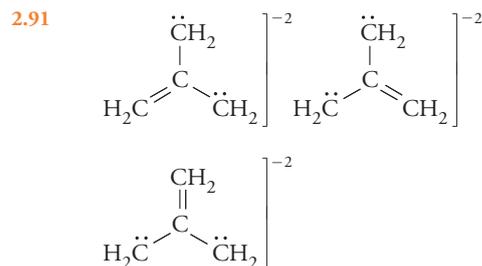
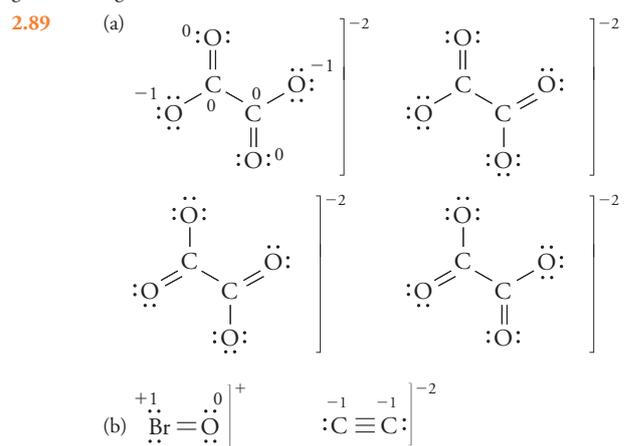
2.79  $\text{Rb}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{Be}^{2+}$ . I cationi più piccoli e di maggior carica manifestano maggior potere polarizzante.

2.81  $\text{O}^{2-} < \text{N}^{3-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ . La polarizzabilità aumenta con il raggio dello ione e con la diminuzione dell'elettronegatività.

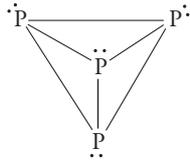
2.83 (a)  $\text{CO}_3^{2-} > \text{CO}_2 > \text{CO}$ ; (b)  $\text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_2 \approx \text{SO}_3$ ; (c)  $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{CH}_2\text{NH} > \text{HCN}$ .

2.85 (a) 150 pm; (b) 127 pm; (c) CO, 127 pm; CN, 142 pm; (d) 120 pm.

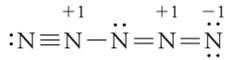
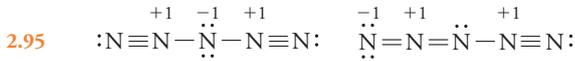
2.87 (a) 149 pm; (b) 183 pm. (c) 213 pm. Lungo il gruppo 14/IV la lunghezza del legame aumenta con le dimensioni.



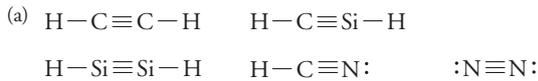
2.93



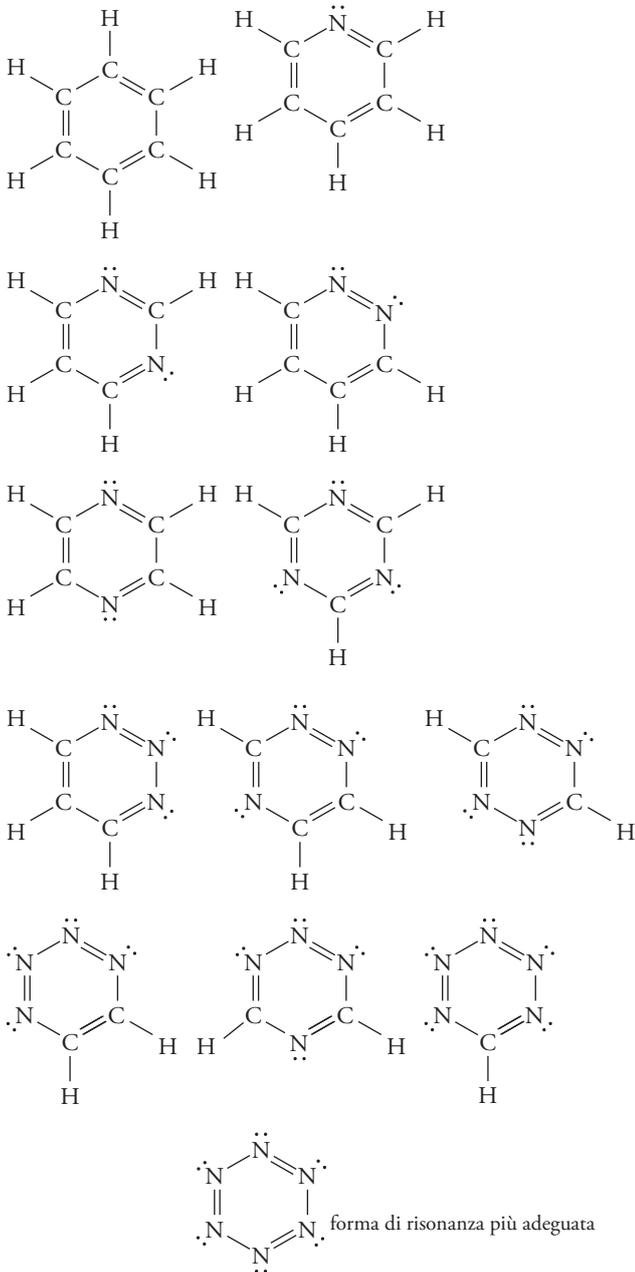
Si, la molecola rispetta la regola dell'ottetto.



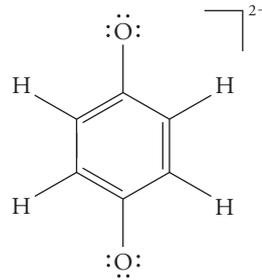
2.97



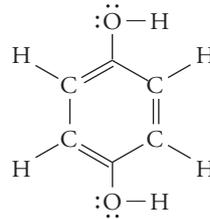
(b)



2.99 (a)



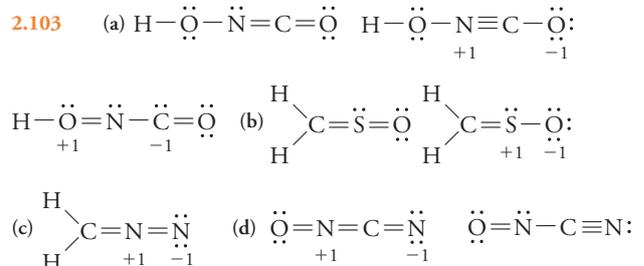
(b) Gli atomi hanno tutti carica formale 0, eccettuati i due di ossigeno, che sono  $-1$ . È probabile che la carica negativa si concentri soprattutto sugli atomi di ossigeno. (c) Poiché gli atomi di ossigeno coincidono con i siti maggiormente negativi e le coppie solitarie sopra di essi sono buone basi di Lewis, i protoni si legano agli atomi di ossigeno. Il composto è noto come idrochinone.



2.101

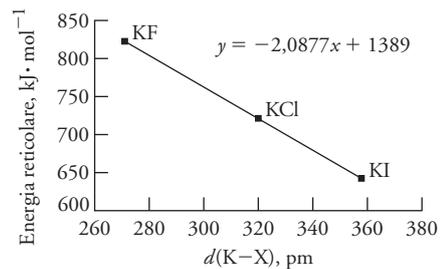
Z	Configurazione	Numero di e <sup>-</sup> spaiati	Elemento	Carica	Stato dell'energia
26	[Ar]3d <sup>6</sup>	4	Fe	+2	fondamentale
52	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup>	2	Te	-2	eccitato
16	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	0	S	-2	fondamentale
39	[Kr]4d <sup>1</sup>	1	Y	+2	fondamentale
30	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	2	Zn	+2	eccitato

2.103



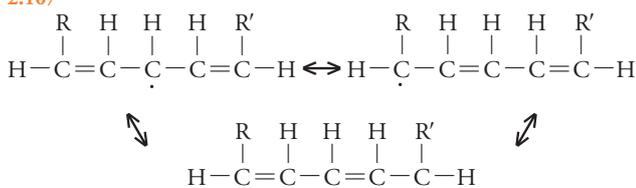
2.105

	d(K-X)	Energia reticolare (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Fluoruro	271 pm	826
Cloruro	319 pm	717
Ioduro	358 pm	645



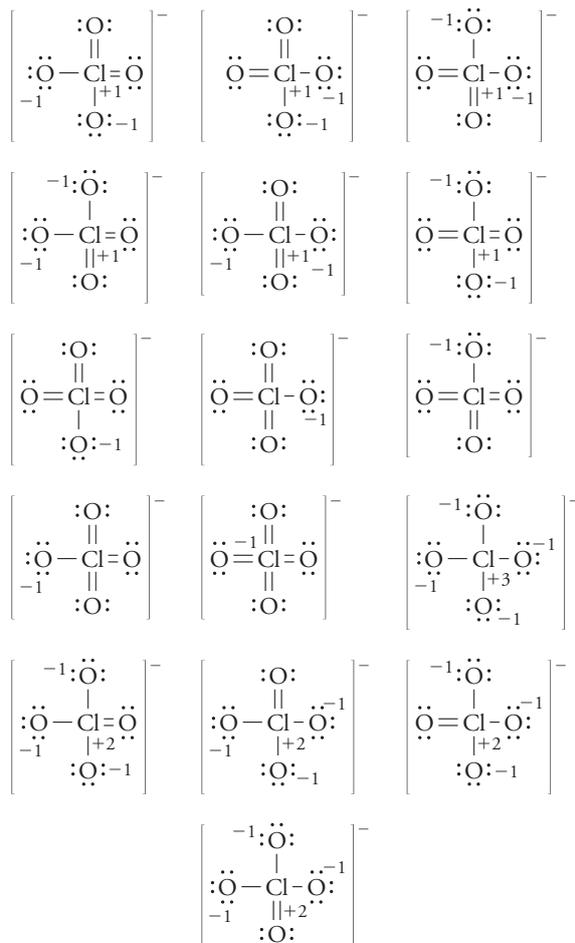
I dati disegnano una retta con coefficiente di correlazione maggiore del 99%.  
 (b) 693 kJ·mol<sup>-1</sup>. (c) 689 kJ·mol<sup>-1</sup>; l'accordo è molto buono.

## 2.107



2.109 (a) I:  $Tl_2O_3$ ; II:  $Tl_2O$ . (b) +3; +1. (c)  $[Xe]f^{14}5d^{10}$ ;  $[Xe]f^{14}5d^{10}6s^2$ . (d) Avendo punto di fusione inferiore, il composto II ha probabilmente carattere più accentuatamente covalente, il che si accorda con il fatto che lo ione +3 è più polarizzante.

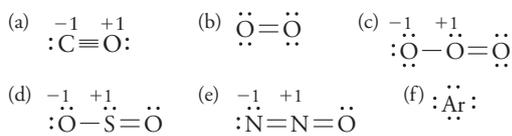
## 2.111 (a)



Le quattro strutture di Lewis con tre doppi legami e quella con quattro doppi legami sono le più plausibili in base ad argomentazioni inerenti la carica formale che in tali strutture viene minimizzata. (b) La struttura con quattro doppi legami si accorda meglio con i dati poiché, posto che i doppi legami siano delocalizzati per risonanza, si può stimare una lunghezza media di legame pari a  $\frac{1}{4}(170 \text{ pm}) + \frac{3}{4}(140 \text{ pm}) = 147,5 \text{ pm}$ , solo 3,5 ppm in più del valore osservato. (c) +7. La struttura che contiene solo legami semplici si accorda meglio con questo criterio. (d) Gli approcci in (a) e in (b) si accordano tra loro, contrariamente all'approccio. (e) Il risultato è ragionevole poiché i numeri di ossidazione presuppongono legami ionici.

2.113 Il gruppo alchino ha il legame C—H più rigido perché da una grande costante di forza discende l'assorbimento a frequenza superiore.

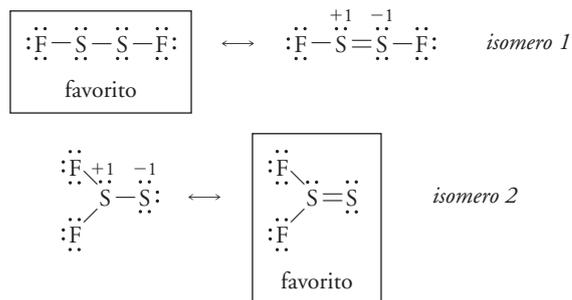
2.115 Si osservino le strutture di Lewis delle molecole:



(a), (c), (d) ed (e) agiscono da gas serra.

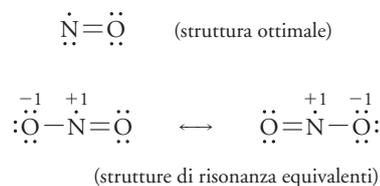
2.117 (a) Uno; (b) ozono.

2.119 (a) Hanno un certo carattere di doppio legame. (b) e (c) Le strutture di Lewis dei possibili isomeri di  $S_2F_2$  sono:

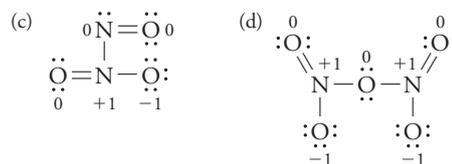


Se si verifica la risonanza, bisogna attendersi che il legame S—S abbia una lunghezza intermedia tra quella di un doppio legame e quella di un legame semplice.

2.121 (a) Le strutture di Lewis per NO e  $NO_2$  sono:



In base alla tabella 2.4, l'energia media di dissociazione di un legame N=O è  $630 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , esattamente in linea con la struttura di Lewis di NO. L'energia di dissociazione di ciascun legame NO in  $NO_2$  è  $469 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , un valore circa a metà strada tra il doppio legame di  $NO_2$  e il legame semplice di NO, a suggerire che la rappresentazione di  $NO_2$  fornita dalla risonanza è ragionevole. (b) La lunghezza di un legame semplice N—O è 149 pm, mentre quella di un doppio legame è pari a 120 pm (i valori si ottengono sommando i raggi covalenti riportati in figura 2.21). In base alla tabella 2.5, la lunghezza del triplo legame NO si può stimare compreso tra 105 e 110 pm. Poiché in NO la lunghezza di legame è 115 pm, si intuisce che l'ordine effettivo di legame è compreso tra due e tre.



(e)  $N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightarrow 2 HNO_3(aq)$ . Si forma acido nitrico. (f)  $7,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . (g) NO: +2;  $NO_2$ : +4;  $N_2O_3$ : +3;  $N_2O_5$ : +5.

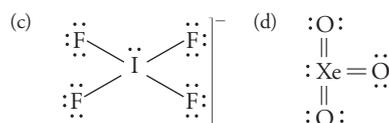
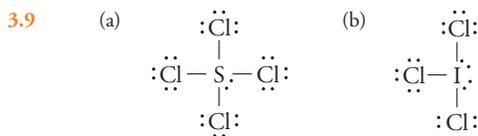
## Capitolo 3

3.1 (a) Deve avere coppie solitarie; (b) può avere coppie solitarie.

3.3 (a) Angolare; (b) poco meno di  $120^\circ$ .

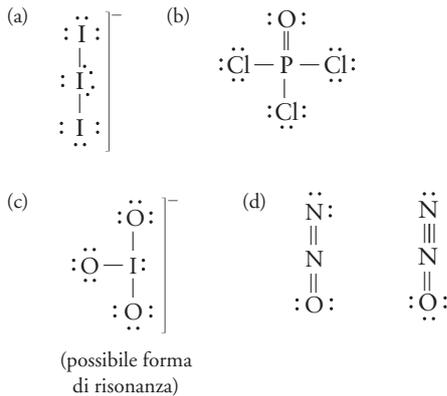
3.5 (a) triangolare piramidale; (b) tutti gli angoli di legame O—S—Cl sono uguali; (c) leggermente meno di  $109,5^\circ$ .

3.7 (a) Lineare; (b) poco meno di  $180^\circ$ .



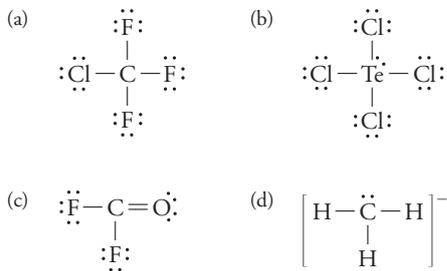
(a) cavalletto  $AX_4E$ ; (b) forma a T  $AX_3E_2$ ; (c) quadrata  $AX_4E_2$ ; (d) piramidale triangolare  $AX_3E$ .

3.11 Le strutture di Lewis sono



(a) Lineare,  $180^\circ$ ,  $AX_3E_3$ ; (b) tetraedrica,  $109,5^\circ$ ,  $AX_4$ ; (c) piramide triangolare, meno di  $109,5^\circ$ ,  $AX_3E_1$ ; (d) lineare,  $180^\circ$ ,  $AX_2$ .

3.13 Le strutture di Lewis sono

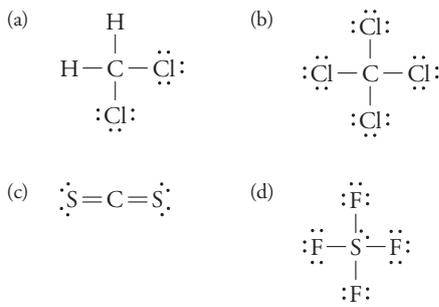


(a) tetraedrica,  $109,5^\circ$ ,  $AX_4$ ; (b) cavalletto,  $90^\circ$  e  $120^\circ$ ,  $AX_4E$ ; (c) triangolare,  $120^\circ$ ,  $AX_3$ ; (d) piramidale triangolare,  $109,5^\circ$ ,  $AX_3E$ .

3.15 (a) Nel 2,4-pentandione gli angoli a e b sono di  $120^\circ$ , l'angolo c è di  $109,5^\circ$ . Nello ione acetilacetato gli angoli sono tutti di circa  $120^\circ$ . (b) Le principali differenze insorgono nell'ibridizzazione del gruppo  $CH_2$ , originariamente ibridizzato  $sp^3$  che diviene  $sp^2$  quando cede lo ione idrogeno.

3.17 (a) Poco meno di  $120^\circ$ ; (b)  $180^\circ$ ; (c)  $180^\circ$ ; (d) poco meno di  $109,5^\circ$ .

3.19 Le strutture di Lewis sono

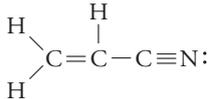


Le molecole (a) e (d) sono polari; (b) e (c) sono apolari.

3.21 (a) Polare; (b) apolare; (c) polare.

3.23 (a) 1 e 2; (b) 1.

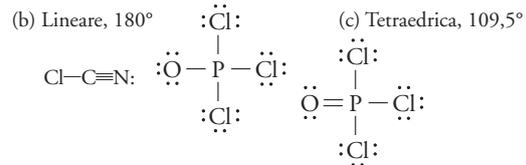
3.25



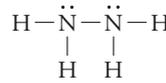
In  $CH_2$  e in  $CH$  gli atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^2$  con angoli di legame  $H-C-H$  e  $C-C-H$  di  $120^\circ$ . Il terzo atomo di carbonio (legato all'azoto) è ibridizzato  $sp$  con angolo di legame  $C-C-N$  di  $180^\circ$ .

3.27 (a) Tetraedrica,  $109,5^\circ$ ; (b) tetraedrica intorno agli atomi di carbonio,  $109,5^\circ$ , angolo  $C-Be-C$  di  $180^\circ$ ; (c) angolare, leggermente meno di  $120^\circ$ ; (d) angolare, poco meno di  $120^\circ$ .

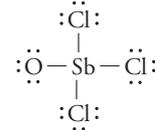
3.29 (a) Angoli  $H-C-H$  e  $H-C-C$  di  $120^\circ$

$$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$$


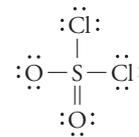
(d) La disposizione degli atomi attorno a ciascun atomo N è piramidale triangolare,  $107^\circ$ .



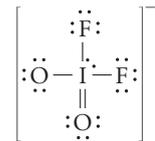
3.31 (a) Tetraedrica:



(b) tetraedrica:



(c) cavalletto:



3.33 (a) Verso i vertici di un tetraedro; (b) a  $180^\circ$ ; (c) verso i vertici di un ottaedro; (d) verso i vertici di un triangolo equilatero (triangolare).

3.35 (a)  $sp$ ; (b)  $sp^2$ ; (c)  $sp^3$ ; (d)  $sp^2$ .

3.37 (a)  $sp^2$ ; (b)  $sp^3$ ; (c)  $sp^3d$ ; (d)  $sp^3$ .

3.39 (a)  $sp^3$ ; (b)  $sp^3d^2$ ; (c)  $sp^3d$ ; (d)  $sp^3$ .

3.41 (a)  $sp^3$ ; (b) apolare.

3.43 Aumento.

3.45 Nella formaldeide, gli atomi C e O sono entrambi ibridizzati  $sp^2$ . L'angolo di legame  $H-C-O$  è di  $120^\circ$ ; la molecola ha tre legami sigma (ciascuno connette un H a O e uno a C) e un legame  $\pi$  (tra C e O).

3.47 Gli orbitali atomici a e b sono mutuamente perpendicolari se  $\int a \cdot b \, d\tau = 0$  (assumendo  $a \neq b$ ) dove l'integrale è esteso su tutto lo spazio.

Inoltre, un orbitale, a, è normalizzato se  $\int a^2 \, d\tau = 1$ . In questo problema i

due orbitali ibridi sono  $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$  e  $h_2 = s - p_x + p_y - p_z$ . Quindi, i due orbitali sono ortogonali se

$$\int h_1 h_2 \, d\tau = 0.$$

$$\begin{aligned} \int h_1 h_2 \, d\tau &= \int (s + p_x + p_y + p_z)(s - p_x + p_y - p_z) \, d\tau \\ &= \int (s^2 - sp_x + sp_y - sp_z + sp_x - p_x^2 + p_x p_y - p_x p_z + \\ &\quad sp_y - p_x p_y + p_y^2 - p_y p_z + sp_z - p_z p_x + p_z p_y - p_z^2) \, d\tau \end{aligned}$$

Questo integrale di una somma si può esprimere come somma di integrali:

$$\int s^2 \, d\tau - \int sp_x \, d\tau + \int sp_y \, d\tau - \int sp_z \, d\tau + \dots$$

Essendo le funzioni d'onda dell'idrogeno reciprocamente ortogonali, questa somma di integrali si semplifica in:

$$\int s^2 \, d\tau - \int p_x^2 \, d\tau + \int p_y^2 \, d\tau - \int p_z^2 \, d\tau = 1 - 1 + 1 - 1 = 0$$

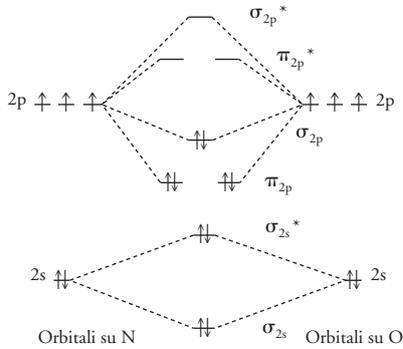
3.49  $\lambda = 0,67$ ,  $sp^{0,67}$ .

3.51 (a) Diamagnetica; (b) paramagnetica, uno; (c) paramagnetica, uno.

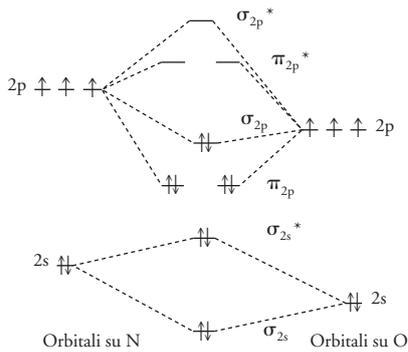
- 3.53 (a) (1)  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz}^*)^2(\pi_{2py}^*)^1$ ;  
 (2)  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz}^*)^2(\pi_{2py}^*)^1$ ;  
 (3)  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz}^*)^2(\pi_{2py}^*)^2(\sigma_{2p}^*)^2$ .  
 (b) (1) 0,5; (2) 1,5; (3) 0; (c) (1) e (2) sono paramagnetiche con un elettrone spaiato; (d) per (1) e (3)  $\sigma$  per (2)  $\pi$ .

3.55 -2, 3.

3.57 (a) Il diagramma dei livelli energetici per  $N_2$  è



(b) L'atomo di ossigeno è più elettronegativo, perciò i suoi orbitali sono meno energetici di quelli di N. In basso si riporta il diagramma energetico rivisitato. Tutti gli orbitali leganti sono più vicini a O in energia mentre tutti gli orbitali antileganti sono più vicini a N. Il diagramma energetico di  $NO^+$  è



(c) Gli elettroni degli orbitali leganti avranno maggiore probabilità di trovarsi su O, perché gli orbitali di questo hanno minore energia.

3.59 (a)  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2px})^1(\pi_{2py})^1$ , 1; (b)  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$ , 0; (c)  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz}^*)^2(\pi_{2py}^*)^2$ , 1.

3.61  $CO$   $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2p})^2$ , ordine di legame = 3.  $CO^+$   $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2p})^1$ , ordine di legame = 2,5. Essendo l'ordine di legame di  $CO$  più alto, il suo legame è più forte e quindi la sua entalpia di legame è maggiore.

3.63 Sono tutte paramagnetiche.  $B_2^-$  e  $B_2^+$  hanno un elettrone spaiato, mentre  $B_2$  ne ha due.

3.65 (a)  $F_2$  ha ordine di legame 1;  $F_2^-$  ha ordine di legame 1/2;  $F_2$  presenta il legame più forte. (b)  $B_2$  ha ordine di legame 1;  $B_2^+$  ha ordine di legame 1/2.  $B_2$  ha il legame più forte.

3.67  $C_2^-$ .

3.69 Dati l'integrale di sovrapposizione  $\int \psi_{A1s} \psi_{B1s} d\tau$  l'orbitale legante  $\psi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s}$  e il fatto che i singoli orbitali atomici sono normalizzati, ci si chiede di trovare la costante di normalizzazione  $N$  atta a normalizzare l'orbitale legante  $\psi$ , tale che

$$\int N^2 \psi^2 d\tau = N^2 \int (\psi_{A1s} + \psi_{B1s})^2 d\tau = 1$$

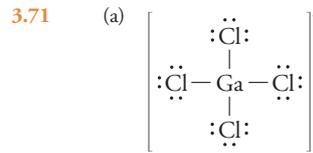
$$N^2 \int (\psi_{A1s} + \psi_{B1s})^2 d\tau = N^2 \int (\psi_{A1s}^2 + 2\psi_{A1s}\psi_{B1s} + \psi_{B1s}^2) d\tau$$

$$= N^2 \left( \int \psi_{A1s}^2 d\tau + 2 \int \psi_{A1s}\psi_{B1s} d\tau + \int \psi_{B1s}^2 d\tau \right)$$

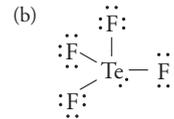
Data la precedente definizione dell'integrale di sovrapposizione e il fatto che i

singoli orbitali sono normalizzati, questa espressione si semplifica in  $N^2(1 + 2S + 1) = 1$ . Pertanto,

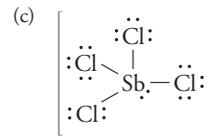
$$N = \sqrt{\frac{1}{2 + 2S}}$$



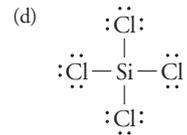
Forma: tetraedrica  
 Ibridizzazione:  $sp^3$   
 Angoli di legame:  $109,5^\circ$   
 Apolare



Forma: cavalletto  
 Ibridizzazione:  $dsp^3$   
 Angoli di legame:  $> 90^\circ$  e  $> 120^\circ$   
 Polare

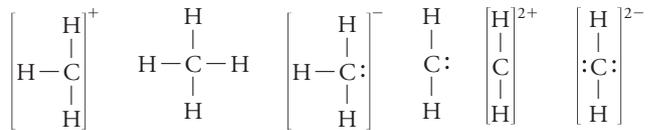


Forma: cavalletto  
 Ibridizzazione:  $dsp^3$   
 Angoli di legame:  $> 90^\circ$  e  $> 120^\circ$   
 Polare



Forma: tetraedrica  
 Ibridizzazione:  $sp^3$   
 Angoli di legame:  $109,5^\circ$   
 Apolare

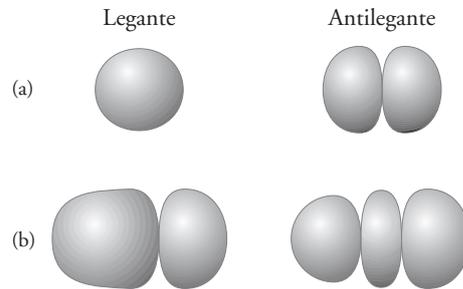
3.73 (a) Le strutture di Lewis sono:



(b) Nessuna a carattere radicalico; (c)  $CH_2^{2-} < CH_3^- < CH_4 < CH_2 < CH_3^+ < CH_2^{2+}$ .

3.75 (a) La composizione elementare porta alla formula empirica  $CH_4O$ , che si accorda con la massa polare. Vi è una sola struttura di Lewis ragionevole che corrisponde al composto metanolo. Tutti gli angoli di legame attorno al carbonio sono di  $109,5^\circ$ . Gli angoli di legami attorno all'ossigeno sono un po' meno di  $109,5^\circ$  per via delle repulsioni tra le coppie solitarie. (b) Il carbonio e l'ossigeno sono entrambi ibridizzati  $sp^3$ . (c) La molecola è polare.

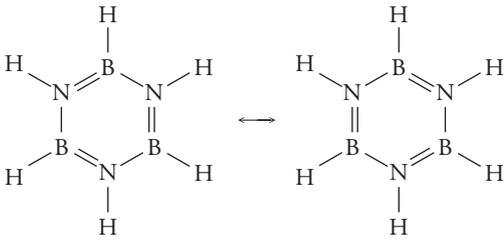
3.77



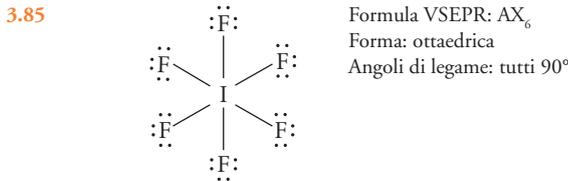
(c) Gli orbitali leganti e antileganti di  $HF$  appaiono differenti in virtù del fatto che per costruire gli orbitali leganti e antileganti si utilizza un orbitale  $p$  dell'atomo di F, laddove, nella molecola  $H_2$ , si utilizzano orbitali  $s$  da ciascun atomo.

3.79 (a)  $CF^- < CF < CF^+$ . (b)  $CF^+$ , perché non ha elettroni spaiati;  $CF$  ha un elettrone spaiato e  $CF^-$  ne ha due.

3.81 Gli orbitali sia di B sia di N sono ibridizzati  $sp^2$ .



3.83 L'orbitale molecolare antilegante si ottiene facendo la differenza dei due orbitali atomici che sono proporzionali a  $e^{-r/a_0}$ . A metà strada tra i due nuclei, la distanza dal primo nucleo,  $r_1$ , è uguale alla distanza dal secondo nucleo,  $r_2$ , e l'orbitale antilegante è proporzionale a  $\psi \propto e^{-r_1/a_0} - e^{-r_2/a_0} = 0$ .



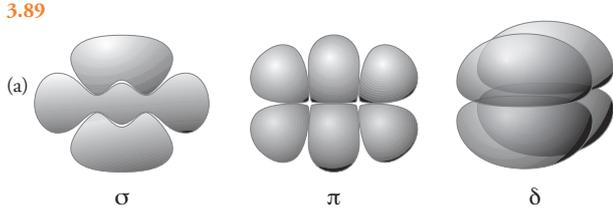
3.87

$$\Delta E = E_{LU} - E_{HO} = \frac{n_{LU}h^2}{8mN^2R^2} - \frac{n_{HO}h^2}{8mN^2R^2}$$

$$= \frac{h^2}{8mN^2R^2} \left[ \left( \frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left( \frac{N}{2} \right)^2 \right]$$

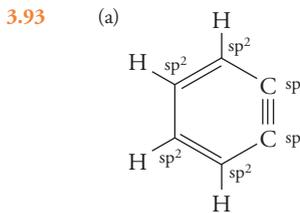
$$= \frac{h^2(N+1)}{8mN^2R^2}$$

Per spostare l'assorbimento verso le lunghezze d'onda superiori (energie inferiori) la lunghezza della catena carboniosa,  $N$ , deve aumentare.



(b)  $\sigma > \pi > \delta$ .

3.91 (a) L'ordine di legame netto diminuirebbe da tre a due. (b) L'ordine di legame netto diminuirebbe da tre a due. Sono entrambi paramagnetici.

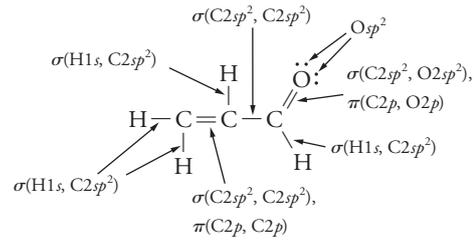


(b) Il benzino sarebbe altamente reattivo perché i due atomi di carbonio ibridizzati  $sp$  sono costretti in una struttura in forte tensione al confronto con la struttura lineare che corrisponderebbe alla loro ibridizzazione.

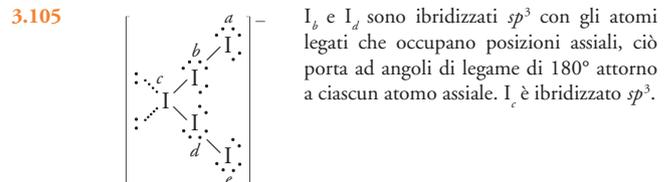
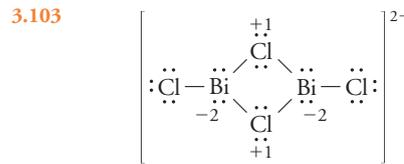
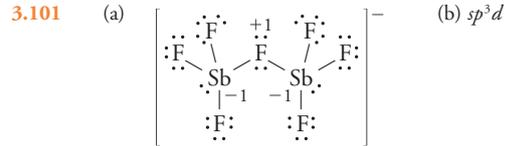
3.95 (a) Gli atomi di carbonio sono tutti ibridizzati  $sp^3$ . (b) Gli angoli di legame C—C—C, H—C—H e H—C—C dovrebbero essere di  $109,5^\circ$ . (c) A causa della struttura anulare, però, gli angoli C—C—C devono essere di  $60^\circ$ . (d) Il legame  $\sigma$  avrà la densità del legame situata sulla congiungente i due atomi uniti dal legame. (e) Se gli atomi di carbonio sono veramente ibridizzati  $sp^3$ , allora gli orbitali leganti non si allineeranno per forza direttamente lungo le congiungenti gli atomi di carbonio. (f) Gli orbitali ibridi  $sp^3$  possono ancora sovrapporsi pur non allineandosi direttamente tra gli atomi.

3.97 (a) e (d) possono ospitare la transizione da  $n$  a  $\pi^*$ , perché queste molecole possiedono entrambe un atomo con una coppia solitaria di elettroni e un legame  $\pi$  diretto verso tale atomo.

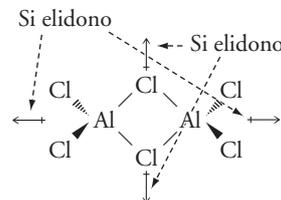
3.99



Tutti gli atomi della molecola hanno carica formale nulla.

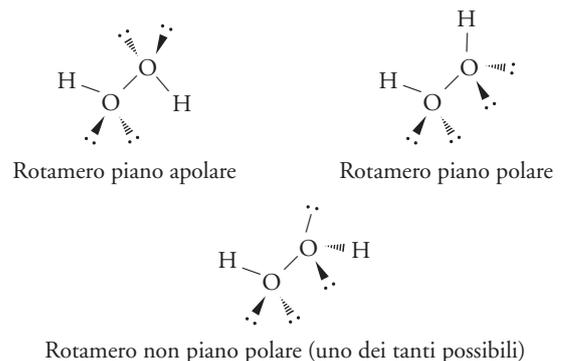


3.107  $Al_2Cl_6$  è apolare; tutti i dipoli della molecola (dovuti ai legami Al—Cl) si elidono:



3.109 (a)  $sp^3d^3$ ; (b)  $sp^3d^3f$ ; (c)  $sp^2d$ .

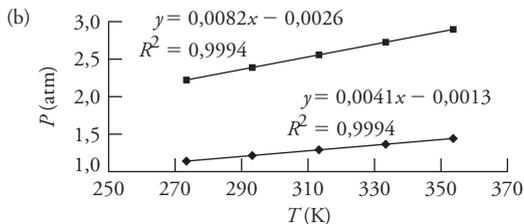
3.111 (a) La struttura di Lewis del perossido di idrogeno è  $H-\ddot{O}-\ddot{O}-H$ . Non vi sono atomi con cariche formali e il numero di ossidazione di ciascun O è  $-1$ . Il numero di ossidazione è più utile della carica formale per prevedere il potere ossidante di un composto poiché rende meglio l'idea se un dato atomo può acquistare o cedere elettroni. (b) Gli angoli di legame dovrebbero essere identici a quelli dell'acqua, circa  $104^\circ$ . Tutti gli atomi della molecola giacciono nello stesso piano ma per via della rotazione libera attorno al legame O—O, si prevede che gli idrogeni (e quindi le coppie solitarie dell'ossigeno) possano ruotare all'interno e all'esterno del piano; una di queste rotazioni genera una struttura polare (forme differenti scaturenti dalla rotazione attorno a un legame  $\sigma$  si dicono rotameri). A causa di ciò si prevede che la molecola sia polare ma leggermente meno rispetto all'acqua.



- (c) (1)  $O_2$ :  $(\sigma_{2z})^2(\sigma_{2x})^2(\sigma_{2y})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^1(\pi_{2pz}^*)^1$ ; ordine di legame = 2; paramagnetica.  
 (2)  $O_2^-$ :  $(\sigma_{2z})^2(\sigma_{2x})^2(\sigma_{2y})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2pz}^*)^1$ ; ordine di legame = 1,5; paramagnetica.  
 (3)  $O_2^+$ :  $(\sigma_{2z})^2(\sigma_{2x})^2(\sigma_{2y})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^1$ ; ordine di legame = 2,5; paramagnetica.  
 (4)  $O_2^{2-}$ :  $(\sigma_{2z})^2(\sigma_{2x})^2(\sigma_{2y})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2pz}^*)^2$ ; ordine di legame = 1; diamagnetica.  
 (d) La lunghezza di legame dovrebbe essere inversamente proporzionale all'ordine di legame; quindi, il legame più lungo dovrebbe appartenere alla molecola con l'ordine di legame più basso ( $O_2^{2-}$ ) e il legame più corto alla molecola con ordine di legame più alto ( $O_2^+$ ).  
 (e)  $2 Fe^{2+} + H_2O_2 + 2 H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2 H_2O$ , 1,21 g.  
 (f)  $2 Fe^{3+} + H_2O_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 Fe^{2+} + 2 H_2O + 2 O_2$ , 0,795 g.  
 (g) due; (h) 761 nm

## Capitolo 4

- 4.1 (a)  $8 \times 10^9$  Pa; (b) 80 kbar; (c)  $6 \times 10^7$  Torr; (d)  $1 \times 10^6$  psi ovvero (lb-in<sup>-2</sup>).  
 4.3 (a) 86 mmHg. (b) L'altezza nel braccio collegato con il pallone è maggiore. (c) 848 Torr.  
 4.5 909 cm.  
 4.7  $2,9 \times 10^3$  lb ovvero 1329,0 kg.  
 4.9 22,4 in; (b) nel tubo (1): 41,85 inHg; nel tubo (2) 59,85 inHg.  
 4.11 (a) 20 L.



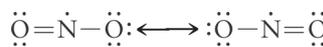
- (c) 0,32 K.  
 4.13 (a)  $1,06 \times 10^3$  kPa; (b)  $4,06 \times 10^2$  mL; (c) 0,20 g; (d)  $3,24 \times 10^5$  mol; (e)  $9,2 \times 10^{14}$  atomi.  
 4.15 (a)
- | (a) Volume (L) | $nR/V$ (atm $\times$ K <sup>-1</sup> ) |
|----------------|--|
| 0,01           | 8,21                                   |
| 0,02           | 4,10                                   |
| 0,03           | 2,74                                   |
| 0,04           | 2,05                                   |
| 0,05           | 1,64                                   |

- (b)  $nR/V$ ; (c) 0,00.  
 4.17 (a)  $1,5 \times 10^3$  kPa; (b)  $4,5 \times 10^3$  Torr.  
 4.19 3,64 atm.  
 4.21 10,7 L.  
 4.23 Il volume deve aumentare del 10% per mantenere  $P$  e  $T$  costanti.  
 4.25 0,050 g.  
 4.27 (a) 11,8 mL; (b) 0,969 atm; (c) 199 K.  
 4.29 (a) 63,4 L; (b) 6,3 L.  
 4.31 18,1 L.  
 4.33 4,18 atm.  
 4.35 621 g.  
 4.37  $2,52 \times 10^{-3}$  mol.  
 4.39 (a) 3,6 m<sup>3</sup>; (b)  $1,8 \times 10^2$  m<sup>3</sup>.  
 4.41  $CO < H_2S < CO_2$ .  
 4.43 342 °C.  
 4.45 (a) 1,28 g·L<sup>-1</sup>; (b) 3,90 g·L<sup>-1</sup>.  
 4.47 (a) 70 g·mol<sup>-1</sup>; (b)  $CHF_3$ ; (c) 2,9 g·L<sup>-1</sup>.  
 4.49  $C_2H_2Cl_2$ .  
 4.51 44,0 g·mol<sup>-1</sup>.  
 4.53 (a)  $3,0 \times 10^5$  L; (b)  $1,0 \times 10^4$  L.  
 4.55 2,00 g  $CH_4$ .  
 4.57  $2,4 \times 10^4$  L.  
 4.59 (a)  $4,25 \times 10^{-3}$  g; (b) 0,0757 atm.  
 4.61 (a)  $x_{HCl} = 0,9$ ,  $x_{benzene} = 0,1$ ; (b)  $P_{HCl} = 0,72$  atm,  $P_{benzene} = 0,08$  atm.  
 4.63 (a)  $P_{N_2} = 1,0$  atm,  $P_{H_2} = 2,0$  atm; (b) 3,0 atm.

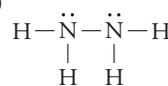
- 4.65 1,9 atm.  
 4.67 (a) 739,2 Torr; (b)  $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 1/2 O_2(g)$ ; (c) 0,142 g.  
 4.69 No; non tutte le molecole si spostano con la stessa velocità. Forza =  $(NMAv_x^2/V)$ , se  $v_x$  varia, muterà anche la forza.  
 4.71  $C_{10}H_{10}$ .  
 4.73 (a) 154 s; (b) 123 s; (c) 33,0 s; (d) 186 s.  
 4.75 110 g·mol<sup>-1</sup>;  $C_8H_{12}$ .  
 4.77 (a) 4103,2 J·mol<sup>-1</sup>; (b) 4090,7 J·mol<sup>-1</sup>; (c) 12,5 J·mol<sup>-1</sup>.  
 4.79 (a) 627 m·s<sup>-1</sup>; (b) 458 m·s<sup>-1</sup>; (c) 378 m·s<sup>-1</sup>.  
 4.81 241 m·s<sup>-1</sup>.  
 4.83 0,316.  
 4.85 (a) La velocità più probabile è quella che corrisponde al massimo della curva di distribuzione. (b) La percentuale diminuisce.

- 4.87 Alle basse temperature il legame a idrogeno fa sì che le molecole HF si attraggano più fortemente, abbassando, di conseguenza, la pressione. Con l'aumentare della temperatura i legami a idrogeno si scindono e la pressione si eleva più rapidamente che nel gas ideale. È noto che HF forma dimeri (due molecole legate insieme) e catene.  
 4.89 (a) La velocità quadratica media è  $v_{rms} = (3RT/M)^{1/2}$ ; quanto più piccola è la massa molecolare, tanto maggiore è  $v_{rms}$ . Pertanto, le molecole  $H_2$  hanno una velocità quadratica media maggiore.  
 (b) Tra le molecole di  $NH_3$  si instaurano interazioni più forti poiché l'atomo H di una molecola di  $NH_3$  tende a interagire con la coppia elettronica solitaria presente sull'atomo N di un'altra molecola di  $NH_3$  (legame a idrogeno).  
 4.91 (a) 1,62 atm; (b) 38,9 atm; (c)  $1,88 \times 10^3$  atm. Alle basse pressioni la legge del gas ideale fornisce praticamente lo stesso valore dato dall'equazione di van der Waals, mentre a pressione elevata la differenza diviene considerevole.  
 4.93 17,58,  $CH_3CN$ ; 3,392,  $CO_2$ ; 2,253,  $CH_4$ ; 0,2107, Ne.  
 4.95 Chiaramente, le deviazioni maggiori dalla legge del gas ideale si manifestano a bassi volumi o a pressioni elevate. L'ammoniaca presenta deviazioni marcate e le sue costanti di van der Waals sono maggiori di quelle dell'ossigeno. Probabilmente ciò scaturisce dal fatto che l'ammoniaca essendo polare presenta interazioni intermolecolari più intense.

- 4.97 (a) 280 Torr; (b) 700 Torr.  
 4.99 (a) 97,8 L; (b) 32,5 L; (c) 19,6 L.  
 4.101 (a)



- (b) 0,020 ppm.  
 4.103 0,481 M.  
 4.105 (a)  $N_2O_4(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$ ; (b) 2,33 atm; (c) 4,65 atm;  
 (d)  $x_{NO_2} = 0,426$ ;  $x_{N_2O_4} = 0,574$ .  
 4.107 (a)  $N_2H_4$ ;



- (c)  $4,2 \times 10^{-4}$  mol.

4.109  $f(10v_{rms})/f(v_{rms}) =$

$$\begin{aligned} \frac{f(10v_{rms})}{f(v_{rms})} &= \frac{4\pi N \left(\frac{M}{2RT}\right)^{\frac{3}{2}} (10v_{rms})^2 e^{-M(10v_{rms})^2/2RT}}{4\pi N \left(\frac{M}{2RT}\right)^{\frac{3}{2}} (v_{rms})^2 e^{-M(v_{rms})^2/2RT}} \\ &= \frac{100v_{rms}^2 e^{-M100v_{rms}^2/2RT}}{v_{rms}^2 e^{-Mv_{rms}^2/2RT}} = 100e^{(-M100v_{rms}^2/2RT + Mv_{rms}^2/2RT)} \\ &= 100e^{-99Mv_{rms}^2/2RT} \end{aligned}$$

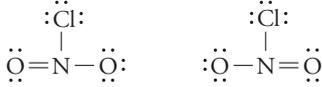
No, la distribuzione cambia con la temperatura.

- 4.111  $> 2,35$  m.  
 4.113 254 g·mol<sup>-1</sup>;  $x = 3,99$ .  
 4.115 23,1 g.  
 4.117 (a)  $V = 3,95 \times 10^7$  pm<sup>3</sup>·atomo<sup>-1</sup>;  $r = 211$  pm. (b)  $r = 128$  pm;  $V = 8,78 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>. (c) La differenza tra questi valori chiarisce che non è facile definire i confini dell'atomo. Il valore di van der Waals ricavato dalla correzione

per il volume molare è considerevolmente maggiore del raggio atomico, forse per il maggior campo d'azione e le deboli interazioni tra gli atomi. Occorre tener presente che il valore del parametro  $b$  di van der Waals serve ad assicurare il buon accordo con una curva, e la sua interpretazione è più complicata di quella del semplice volume molare.

4.119 (a)  $\text{ClNO}_2$ ; (b)  $\text{ClNO}_2$

(c)



(d) triangolare.

4.121 (a) 0,0979 L. (b)  $V_{\text{idale}} = 0,130 \text{ L} > V_{\text{van der Waals}}$ ; quindi dominano le forze attrattive.

## Capitolo 5

5.1 (a) Forze di London, dipolo-dipolo, legami a idrogeno; (b) forze di London; (c) forze di London, dipolo-dipolo, legami a idrogeno; (d) forze di London, dipolo-dipolo.

5.3 (b), (c) e (d).

5.5 (a) NaCl; (b) butanolo; (c) triiodometano; (d) metanolo.

5.7 (a) Piramidale triangolare,  $\text{PBr}_3$ ; (b)  $\text{SO}_2$  è piegata;  $\text{CO}_2$  è lineare,  $\text{SO}_2$ ; (c) triangolare,  $\text{BCl}_3$ .

5.9 (b)  $\approx$  (c) < (e) < (a) < (d).

5.11 (d)

5.13 II, perché lungo la catena le interazioni dipolo-dipolo sono rese massime.

5.15 Rapporto = 1,03,  $\text{Al}^{3+}$ .

5.17 (a) Lo Xenon è più voluminoso, possiede un maggior numero di elettroni che danno origine a forze di London più intense innalzandone il punto di fusione. (b) Il legame a idrogeno nell'acqua fa sì che le molecole siano trattenute più intensamente che nell'etere dietilico. (c) Le due molecole hanno la stessa massa molare, ma il pentano è lineare rispetto al dimetilpropano, che si presenta come una molecola sferica compatta. La compattezza del dimetilpropano gli conferisce una bassa area superficiale. Ciò implica che le forze attrattive intermolecolari, che sono per entrambe le molecole dello stesso tipo (forze di London), esercitano un effetto maggiore per il pentano.

5.19 
$$F = \frac{-dE_p}{dr} = \frac{-d}{dr} \left( \frac{1}{r^6} \right) = - \left( \frac{-6}{r^7} \right) \propto \frac{1}{r^7}$$

5.21 (a) Con l'aumentare delle forze intermolecolari, il punto di ebollizione aumenta poiché per separare le molecole diviene necessaria maggior energia termica. (b) La viscosità aumenta con l'aumentare delle forze intermolecolari perché le molecole diventano meno mobili (ovvero scivolano meno facilmente le une sulle altre). (c) Anche la tensione superficiale aumenta con l'aumentare delle forze intermolecolari giacché le molecole vengono maggiormente spinte verso l'interno della massa.

5.23 (a) *cis*-Dicloroetene; (b) benzene a 20 °C.

5.25  $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{C}_6\text{H}_5\text{SH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

5.27  $\text{CH}_4$ , -162 °C;  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ , -88,5 °C;  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ , 28 °C;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , 36 °C;  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 64,5 °C;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 78,3 °C;  $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ , 82,5 °C;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (ciclico), 140°;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  (anello benzenico), 205°;  $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ , 290 °C.

5.29 (a) Legame a idrogeno. (b) Le forze di London aumentano.

5.31 Acqua.

5.33 (a) Nel glucosio agiscono forze di London, interazioni dipolo-dipolo e legami a idrogeno; nel benzofenone interazioni dipolo-dipolo e forze di London; nel metano solo forze di London. Queste sono più intense nel benzofenone, ma il glucosio gode dei legami a idrogeno. Il metano sperimenta solamente deboli forze di London. (b)  $\text{CH}_4$  (p.f. = -182 °C) < benzofenone (p.f. = 48 °C) < glucosio (p.f. = 148 - 155 °C).

5.35 (a) A rete; (b) ionico; (c) molecolare; (d) molecolare; (e) a rete.

5.37 Sostanza A ionica, sostanza B metallica, sostanza C solido molecolare.

5.39 (a) 2; (b) 8; (c) 286 pm.

5.41 (a) 2,72  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; (b) 0,813  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

5.43 (a) 139 pm; (b) 143 pm.

5.45 Impacchettamento compatto.

5.47 (a)  $3,73 \times 10^{-22}$  g; (b) 8.

5.49 90,7%.

5.51 (a) Indio: 4; arseniuro: 4; (b) InAs

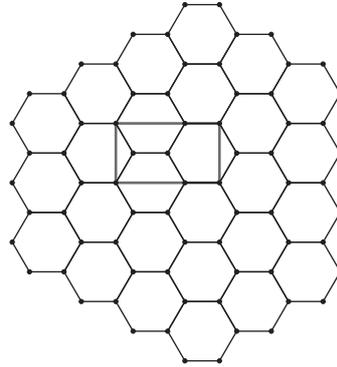
5.53 (a) 1  $\text{Cl}^-$ , 1  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{CsCl}$ ; (b) 4  $\text{O}^{2-}$ , 2  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{TiO}_2$ ; (c) atomi Ti: coordinazione 6; Atomi O: coordinazione 3.

5.55 (a) L'ossido di renio ha coordinazione (6,2). (b)  $\text{ReO}_3$ .

5.57 (a) 8; (b) 6; (c) 6.

5.59 (a) 3,36  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; (b) 4,67  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

5.61 (a) La più piccola cella elementare rettangolare è



(b) 4 atomi di carbonio; (c) 3.

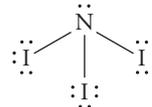
5.63 3,897 cm.

5.65 Il gran numero di modi in cui queste molecole possono ruotare e ritorcersi fa sì che non conservino la forma a bastoncino. Quando la molecola si distende lo scheletro molecolare è bastoncino ma la molecola tende ad attorcigliarsi su se stessa, distruggendo qualsiasi ordine a lungo raggio. Ciò dipende in parte dal fatto che le molecole contengono solo legami semplici attorno ai quali è possibile la libera rotazione, sicché ogni molecola è in grado di adottare molte configurazioni. La presenza dei legami multipli conferisce alla molecola maggior rigidità.

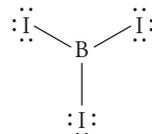
5.67 L'impiego di solventi apolari come esano o benzene, ecc., in luogo dell'acqua dovrebbe consentire la formazione di micelle inverse.

5.69 Il benzene è un solvente isotropo per cui la sua viscosità è identica in tutte le direzioni. Un cristallo liquido, invece, è un solvente anisotropo e la sua viscosità è minore nella direzione parallela all'asse principale delle molecole rispetto alla direzione «laterale». Poiché il metilbenzene è una piccola molecola sferica, il suo moto di diffusione non risente in modo evidente del fatto che il solvente sia isotropo o anisotropo.

5.71 (a) Piramidale triangolare, polare, può partecipare a interazioni dipolo-dipolo.



(b) Triangolare, apolare, non prende parte a interazioni dipolo-dipolo.



5.73 (a)  $8,11 \times 10^3 \text{ pm}^2$  per il 2,2-dimetilpropano,  $9,91 \times 10^5 \text{ pm}^2$  per il pentano; (b) pentano; (c) pentano.

5.75 
$$r = \sqrt[3]{\frac{(2,936 \times 10^5)M}{d}}$$
 Ne, 170 pm; Ar, 203 pm; Kr, 225 pm; Xe,

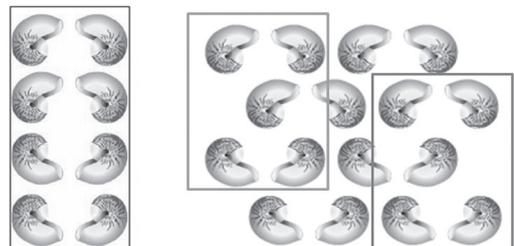
239 pm; Rn, 246 pm.

5.77 21,3  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

5.79 (a) +2,36; (b)  $\text{Ti}^{2+} = 64\%$ ,  $\text{Ti}^{3+} = 36\%$ .

5.81 (a) Vero; (b) falso; (c) vero; (d) falso.

5.83 (a) (b)



5.85 (a) 50,2 pm; (b) ottaedrico, 75%.

5.87 La silice fusa, o quarzo fuso, è prevalentemente  $\text{SiO}_2$  con pochissime impurezze. Questo vetro è il più refrattario, il che vuol dire che lo si può usare comunemente per reazioni da effettuare a temperatura fino a 1000 °C. Il Vycor, al 96% di  $\text{SiO}_2$ , si può utilizzare per temperature fino a circa 900 °C, e i normali vetri al borosilicato a temperature fino a circa 550 °C. Ciò è dovuto al fatto che i vetri fondono a temperature più basse con l'aumentare dei materiali diversi dalla silice in essi presenti. I vetri al borosilicato (Pirex e Kimax) sono usati comunemente perché il loro più basso punto di ammorbidimento consente con maggiore facilità di foggiarli in vari oggetti di vetreria.

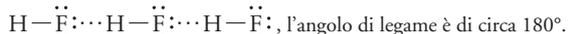
5.89 38,1 g.

5.91  $\text{MA}_2$ .

5.93 35%.

5.95 (a) 48%; (b) 26%; la cella fcc è impacchettata più efficientemente.

5.97



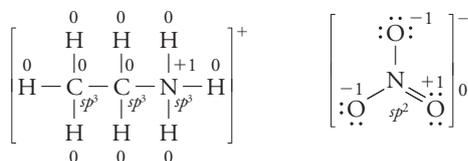
5.99 (a) Aumenta la conduttività elettrica della grafite. (b) L'angolo del fascio dei raggi X diminuirà.

5.101 Gli strati del reticolo che danno origine alla diffrazione costruttiva dei raggi X sono paralleli. Dapprima si disegnano linee perpendicolari dal punto di intersezione della sommità del raggio con il piano del reticolo al raggio inferiore, sia per il raggio incidente sia per quello diffratto. Nel punto A i raggi X sono in fase e paralleli. Se si vuole che siano ancora in fase e paralleli all'uscita dal cristallo, devono essere in fase anche quando raggiungono il punto C. Perché ciò sia vero, la distanza percorsa in più dal secondo raggio rispetto al primo deve uguagliare un numero intero di lunghezze d'onda. La distanza complessivamente percorsa,  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , è uguale a  $2x$ . Dallo schema, si può vedere che l'angolo A-D-B deve essere uguale a  $\theta$ . La somma di  $\theta$  e di  $\alpha$  è uguale a  $90^\circ$ , così come accade per  $\alpha$  e l'angolo A-D-B. Possiamo scrivere  $\sin\theta = x/d$  e  $x = d\sin\theta$ . La distanza totale percorsa è  $2x = 2d\sin\theta$ . Così, affinché i due raggi X siano in fase all'uscita dal cristallo,  $2d\sin\theta$  deve essere uguale a un numero intero di lunghezze d'onda.

5.103 5,074.

5.105 633 K.

5.107 (a) - (b)



(c) L'anione ( $\text{NO}_3^-$ ).  $\text{N}^{5+}$  può essere ridotto in uno stato di ossidazione più basso con un agente riducente. (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{NO}_3^-$  (acido-base) (e) Resa teorica = 0,0600 mol  $\text{HNO}_3$ ; resa percentuale = 63,2%. Le forze che tengono uniti gli ioni del nitrato di etilammonio nel solido comprendono le interazioni ione-ione, il legame a idrogeno e le forze di London. In  $\text{NaCl}$  e  $\text{NaBr}$  si esercitano solo forze ione-ione e forze di London (non intervengono legami a idrogeno). Tuttavia, le forze ione-ione in  $\text{NaCl}$  e  $\text{NaBr}$  sono molto più intense di quelle che si esercitano nel nitrato di etilammonio per via delle minori dimensioni degli ioni presenti nei primi due. Con l'aumentare delle dimensioni degli ioni, aumenta la distanza interionica, diminuisce l'intensità delle forze ione-ione e quindi si abbassa il punto di fusione.

## Capitolo 6

6.1  $4,47 \times 10^{-19}\text{J}$ .

6.3 0,9703.

6.5 L'impurezza principale è il carbonio che si rimuove per ossidazione a  $\text{CO}_2$  e successiva cattura di  $\text{CO}_2$  a opera di una base per formare scorie.

6.7 In genere le leghe sono (1) più dure e più fragili e (2) conduttori elettrici peggiori rispetto ai metalli puri che le costituiscono.

6.9 (a) La lega è indubbiamente interstiziale perché il raggio atomico dell'azoto è più piccolo (74 pm contro 124) rispetto a quello del ferro. Una regola grossolana stabilisce che le leghe interstiziali si formano quando il raggio degli atomi del soluto è minore del 60% rispetto a quello degli atomi del solvente. In questo caso il criterio è soddisfatto. (b) Ci si aspetta che la nitrurazione renda il ferro più duro e più forte, e ne riduca la conduttività elettrica.

6.11 (a) 2,8 Cu a Ni; (b) 15 Sn; 1,2 Sb; 1 Cu.

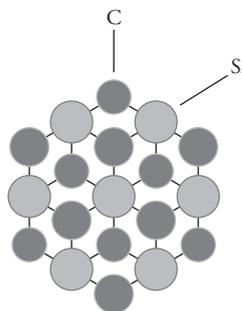
6.13 Nel diamante, il carbonio è ibridizzato  $\text{sp}^3$  e forma una struttura a rete tridimensionale tetraedrica, caratterizzata da estrema rigidità. Nella grafite

il carbonio ibridizzato  $\text{sp}^2$  ha geometria piana. L'impiego della grafite come lubrificante deriva dal fatto che i piani bidimensionali possono «scivolare» l'uno sull'altro attenuando l'attrito. Nella grafite, gli elettroni presenti negli orbitali  $p$  non ibridizzati sono liberi di muoversi da un atomo di carbonio all'altro e ciò ne spiega l'elevata conduttività elettrica. Nel diamante, tutti gli elettroni sono confinati nei legami  $\sigma$  C-C derivanti dalla sovrapposizione di orbitali ibridi  $\text{sp}^3$ , per cui il diamante è un pessimo conduttore elettrico.

6.15 (a)  $1,1 \times 10^{16}$  atomi C; (b) 18 nmol.

6.17 Per via del maggior potere polarizzante dello ione  $\text{Mg}^{2+}$  più piccolo nei confronti dello ione carbonato, ci si aspetta che  $\text{MgCO}_3$  sia meno stabile di  $\text{CaCO}_3$ . Pertanto, si forma l'ossido  $\text{MgO}$  e il carbonato  $\text{CaCO}_3$ . Inoltre, per la reazione  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\Delta G_r^\circ$  è all'incirca uguale a +50 kJ, mentre per  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\Delta G_r^\circ$  è circa +130 kJ (in base ai dati riportati nell'Appendice 2A). Quindi, la formazione di  $\text{MgO}$  è termodinamicamente favorita rispetto a quella di  $\text{CaO}$ .

6.19 (a) Lo strato superiore di una cella di moissanite è

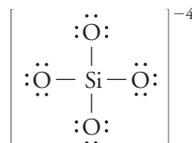


(b) Anche se Si è più pesante di C, Si è più voluminoso di C. Ciò comporta un maggior spazio vuoto tra gli atomi C e Si durante l'impacchettamento, e quindi la moissanite è meno densa del diamante.

6.21 (a) Esagonale; (b) ione carbonato, 6,  $\text{CaCO}_3$ , 4.

6.23  $15,4 \text{ cm}^3$ .

6.25



Carica formale: Si = 0, O = -1; numero di ossidazione: Si: +4, O = -2; secondo il modello VSEPR si ha una struttura  $\text{AX}_4$ , quindi la forma è tetraedrica.

6.27 (a) Lo ione  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  si ottiene per condivisione di un atomo O tra due ioni tetraedrici  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Questo è l'unico caso in cui vi è condivisione di un O. (b) I pirosseni, ad esempio la giada,  $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$ , sono costituiti da catene di unità  $\text{SiO}_3$  nelle quali ciascuna unità condivide due atomi O con le sue vicine. L'unità reiterante ha formula  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

6.29 +4.

6.31 930 g.

6.33 I fluoruri ionici reagiscono con l'acqua liberando HF che reagisce successivamente con il vetro. Le bottiglie in vetro impiegate per conservare fluoruri metallici diventano col tempo fragili e possono sgretolarsi sullo scaffale.

6.35 Gli ioni ferro conferiscono colore scuro all'argilla, cosa indesiderabile per la fabbricazione delle ceramiche per le quali è più gradevole una base bianca.

6.37 (a) +5; (b) +4.

6.39 La conduttività di un semiconduttore aumenta con la temperatura poiché aumenta il numero degli elettroni promossi nella banda di conduzione, mentre la conduttività di un metallo diminuisce poiché il moto degli atomi rallenta la migrazione degli elettroni.

6.41 0,27  $\Omega$ .

6.43  $n = 1,8 \times 10^6$ .

6.45 (a) In e Ga; (b) P e Sb.

6.47  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

6.49 Nella fluorescenza, la luce assorbita dalle molecole è immediatamente emessa, mentre nella fosforescenza le molecole restano nello stato eccitato per un certo periodo prima di emettere la radiazione assorbita. In entrambi i fenomeni, l'energia del fotone emesso è minore rispetto a quella del fotone assorbito (i fotoni emessi hanno maggior lunghezza d'onda).

6.51 I coloranti fluorescenti consentono di rilevare concentrazioni di biomolecole più piccole di quelle normalmente possibili.

**6.53** Sc, V, Fe, Ni, Zr, Mo, Ru, Lu, Ta, Re, Ir, Au, Ti, Mn, Co, Y, Nb, Tc, Rh, Hf, W, Os, Pt.

**6.55** Il composto è ferromagnetico al di sotto di  $T_c$  perché la magnetizzazione è superiore. Al di sopra della temperatura di Curie, il composto è semplicemente paramagnetico con orientazioni di spin casuali, mentre sotto quella temperatura, gli spin si allineano e la magnetizzazione aumenta.

**6.57** L'approccio «top-down» alla fabbricazione dei nanomateriali si riferisce all'assemblaggio fisico delle nanoparticelle secondo il fattore di forma desiderato; d'altro canto, l'approccio «bottom-up» sfrutta specifiche interazioni molecolari per innescare l'autoassemblaggio dei nanomateriali.

**6.59** Giallo, 726,9 pm.

**6.61** 290 m·s<sup>-1</sup>.

**6.63**  $E_{111} = 3h^2/8m_eL^2$ ,  $E_{211} = 3h^2/4m_eL^2$ ,  $E_{221} = 9h^2/8m_eL^2$ . I livelli 211, 121 e 112 sono degeneri, vale a dire  $E_{211} = E_{121} = E_{112}$ . I livelli 221, 122 e 212 sono degeneri, vale a dire  $E_{221} = E_{122} = E_{212}$ .

**6.65**  $\text{SiC(s)} + 2 \text{NaOH(l)} + 2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ .

**6.67** (a) 3,75 g; (b) 6,89 kg.

**6.69** A temperature estremamente basse nei superconduttori la banda di valenza è completamente occupata mentre quella di conduzione è vuota, per cui la conduttività è bassa. Aumentando la temperatura nel vuoto, alcuni elettroni sono promossi dalla banda di valenza alla banda di conduzione e ciò comporta un aumento della conduttività. Tuttavia, scaldano i semiconduttori in presenza di ossigeno si verifica il chemiadsorbimento e l'ossigeno adsorbito sulla superficie intrappola gli elettroni formando ioni ossigeno negativi, che diminuiscono la conduttività elettronica.

**6.71** Il grafico (a) si riferisce a un colorante organico mentre il grafico (b) si riferisce a una sospensione di punti quantici. Per la soluzione di un colorante organico si ottiene uno spettro di assorbimento differente poiché le dimensioni delle molecole organiche sono identiche e i livelli quantici  $n$  sono fissi. Per la sospensione dei punti quantici la separazione dei livelli energetici varia (secondo  $1/r^2$ ) poiché cambiano il diametro dei punti quantici e i livelli delle transizioni. Quindi, la lunghezza d'onda della luce che determina l'eccitazione varierà anch'essa. Inoltre, poiché le dimensioni dei punti quantici variano solo leggermente, in genere si osserva uno spettro di assorbimento continuo.

**6.73** (a) C:  $sp^2$ ; B:  $sp^2$ ; N:  $sp^2$ . (b) 10. (c) In  $C_{60}$  gli atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^2$  e quindi sono quasi piani. Tuttavia, la curvatura delle molecole introduce una certa tensione per cui alcuni atomi di carbonio manifestano tendenza ad adottare l'ibridizzazione  $sp^3$ . Tuttavia, ibridizzando tutti gli atomi di carbonio  $sp^3$  si introdurrebbe molta più tensione nella gabbia di carbonio, per questo, dopo un certo punto, l'ulteriore addizione di idrogeno diviene sfavorevole. (d) Le strutture sferiche richiedono la formazione di anelli a cinque termini. Il nitruro di boro non può formare simili anelli perché ciò richiederebbe legami altamente energetici boro-boro e azoto-azoto. (e) 3,491 g·cm<sup>-3</sup>. (f) Cubica.

## Capitolo 7

**7.1** (a) Isolato; (b) chiuso; (c) isolato; (d) aperto; (e) chiuso; (f) aperto.

**7.3** (a) 28 J; (b) positivo.

**7.5** 864 kJ.

**7.7** (a) Subito; (b)  $4,90 \times 10^2$  J.

**7.9** 5500 kJ.

**7.11** -1626 kJ.

**7.13** (a) Vero se non si effettua lavoro; (b) vero sempre; (c) falso sempre; (d) vero solo se  $w = 0$  (in questo caso  $\Delta U = q = 0$ ); (e) vero sempre.

**7.15** (a) Assorbito, sul sistema,  $q$  è positivo,  $w$  è positivo; (b) rilasciato, sul sistema,  $q$  è negativo,  $w$  è positivo.

**7.17** (a)  $1,4 \times 10^2$  kJ; (b) 90%.

**7.19** 25 °C.

**7.21** 14,8 kJ·(°C)<sup>-1</sup>.

**7.23** (a) -226 J; (b) -326 J.

**7.25** NO<sub>2</sub>. La capacità termica aumenta con l'aumentare della complessità molecolare, essendo presenti più atomi nella molecola sono possibili più vibrazioni atte a immagazzinare energia.

**7.27** (a) -90,6 J; (b) -54,4 J.

**7.29** (a) 5/2R; (b) 3R; (c) 3/2R; (d) 5/2R.

**7.31**  $2,49 \times 10^{27}$  fotoni.

**7.33** (a) Cu; (b) 8,90 g·cm<sup>-3</sup>.

**7.35** (a) 8,22 kJ·mol<sup>-1</sup>; (b) 43,5 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.37** 33,4 kJ.

**7.39** 31 °C.

**7.41** (c).

**7.43** (a) 448 kJ; (b)  $1,47 \times 10^3$  kJ; (c) 352 g.

**7.45** (a) 22 g; (b)  $-1,3 \times 10^5$  kJ.

**7.47** (a)  $1,9 \times 10^5$  kJ·anno<sup>-1</sup>; (b)  $7,6 \times 10^6$  kJ·anno<sup>-1</sup>.

**7.49** +7 kJ.

**7.51** -320 kJ.

**7.53** 31 °C.

**7.55**  $23,9 \times 10^3$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.57** (a) CO(g) + H<sub>2</sub>O(g) → CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g); (b) -41,2 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.59** 1,90 kJ.

**7.61** -16 kJ.

**7.63** -312 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.65** -2986,71 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.67** -184,6 kJ.

**7.69** -72,80 kJ.

**7.71** 11,3 kJ.

**7.73** -444 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.75** (a) 286 kJ·mol<sup>-1</sup>; (b) -257 kJ·mol<sup>-1</sup>; (c) 227 kJ·mol<sup>-1</sup>; (d) -1 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.77** 2564 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.79** (a) -412 kJ·mol<sup>-1</sup>; (b) 673 kJ·mol<sup>-1</sup>; (c) 63 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.81** (a) -597 kJ·mol<sup>-1</sup>; (b) -460 kJ·mol<sup>-1</sup>; (c) 0 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.83** (a) +248 kJ·mol<sup>-1</sup>; (b) -45 kJ·mol<sup>-1</sup>; (c) -115 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.85** Approssimativamente +228 kJ.

**7.87** (a) 33,93 kJ·mol<sup>-1</sup>; (b) 30,94 kJ·mol<sup>-1</sup>; (c) Il valore tabulato dell'entalpia di vaporizzazione del benzene è 30,8 kJ·mol<sup>-1</sup>. Le capacità termiche variano con la temperatura.

**7.89** Per la reazione  $A + 2B \rightarrow 3C + D$  l'entalpia molare di reazione alla temperatura 2 è data da:

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,2}^\circ &= H_{m,2}^\circ(\text{prodotti}) - H_{m,2}^\circ(\text{reagenti}) \\ &= 3 H_{m,2}^\circ(\text{C}) + H_{m,2}^\circ(\text{D}) - H_{m,2}^\circ(\text{A}) - 2 H_{m,2}^\circ(\text{B}) \\ &= 3[H_{m,1}^\circ(\text{C}) + C_{p,m}(\text{C})(T_2 - T_1)] + [H_{m,1}^\circ(\text{D}) + C_{p,m}(\text{D})(T_2 - T_1)] - \\ &\quad [H_{m,1}^\circ(\text{A}) + C_{p,m}(\text{A})(T_2 - T_1)] - 2[H_{m,1}^\circ(\text{B}) + C_{p,m}(\text{B})(T_2 - T_1)] = \\ &= 3 H_{m,1}^\circ(\text{C}) + H_{m,1}^\circ(\text{D}) - H_{m,1}^\circ(\text{A}) - 2 H_{m,1}^\circ(\text{B}) + [3 C_{p,m}(\text{C}) + C_{p,m}(\text{D}) \\ &\quad - C_{p,m}(\text{A}) - 2 C_{p,m}(\text{B})](T_2 - T_1) \\ &= \Delta H_{r,1}^\circ + [3 C_{p,m}(\text{C}) + C_{p,m}(\text{D}) - C_{p,m}(\text{A}) - 2 C_{p,m}(\text{B})](T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Per finire,  $\Delta H_{r,2}^\circ = \Delta H_{r,1}^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1)$ , ovvero la legge di Kirchoff.

**7.91** 132,0 kJ.

**7.93** (a)  $2 \text{H}_2\text{S(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{S(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$ ,  $\Delta H = -530$  kJ; (b)  $-4,96 \times 10^5$  kJ; (c) raffreddare.

**7.95** 12,71 kJ·mol<sup>-1</sup>.

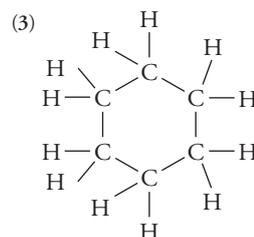
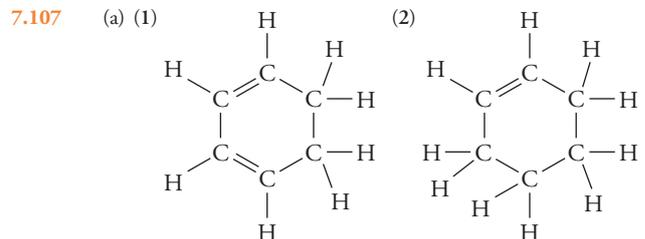
**7.97** 7,53 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**7.99** (a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{(l)} + 31/4 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 6 \text{CO}_2\text{(g)} + 7/2 \text{H}_2\text{O(l)} + 1/2 \text{N}_2\text{(g)}$ ; (b)  $m_{\text{CO}_2} = 0,4873$  g,  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1188$  g,  $m_{\text{N}_2} = 0,02639$  g; (c) 0,999 atm.

**7.101** (a) 131,29 kJ·mol<sup>-1</sup>, endotermica; (b) 623 kJ.

**7.103** (a) 14,7 mol; (b)  $-4,20 \times 10^3$  kJ.

**7.105** (a) 3,72 kJ; (b) -3267,5 kJ; (c) -3263,8 kJ.

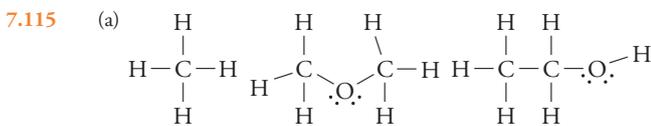


(b)  $-372$  kJ. (c)  $-205,4$  kJ·mol<sup>-1</sup>. (d) L'idrogenazione del benzene è assai meno esotermica di quanto lasciano prevedere le stime dell'entalpia di legame. In parte tale discrepanza si può attribuire all'intrinseca inaccuratezza dell'impiego dei valori medi, però si tratta di una differenza così grande che la spiegazione non si può ridurre a questo. Come è intuibile, l'energia di risonanza del benzene lo rende più stabile di quanto lascia prevedere la sua definizione come insieme di tre doppi legami e di tre legami semplici. La differenza dei due valori [ $-205$  kJ - ( $-372$  kJ)] =  $167$  kJ] è una misura di quanto il benzene sia più stabile rispetto alla struttura di Kekulé.

**7.109** (a)  $2326$  kJ·mol<sup>-1</sup>; (b)  $3547$  kJ; (c) Più stabile. (d)  $20$  kJ ad atomo di carbonio. (e)  $25$  kJ ad atomo di carbonio. (f) In C<sub>60</sub> la stabilizzazione ad atomo di carbonio è leggermente meno consistente che nel benzene, il che si accorda con le previsioni, perché la molecola C<sub>60</sub> è costretta dalla propria geometria a incurvarsi.

**7.111** Dalle equazioni di combustione deduciamo che le differenze sono (1) il consumo di  $18/4$  più moli di O<sub>2</sub>(g) e (2) la produzione di  $3$  moli di H<sub>2</sub>O(l) in più per la combustione dell'anilina. Poiché  $\Delta H_f^\circ$  di O<sub>2</sub>(g) è  $0$ , la differenza netta sarà la produzione di altre  $3$  moli di H<sub>2</sub>O(l), ossia  $-857,49$  kJ.

**7.113** (a)  $1,5$  L; (b) SO<sub>2</sub>(g); (c)  $1,1$  L; (d)  $40$  J, effettuato sul sistema; (e)  $-3,0$  kJ di calore abbandonano il sistema; (f)  $-2960$  J.



(b) CH<sub>4</sub>:  $-698$  kJ·mol<sup>-1</sup>; CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>:  $-1070$  kJ·mol<sup>-1</sup>; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH:  $-988$  kJ·mol<sup>-1</sup>. La combustione di  $1$  mole di etere dimetilico rilascia più calore. (c) Il metano perché rilascia più calore a grammo. (d)  $1,1 \times 10^3$  L. (e) Gas metano,  $-890$  kJ·mol<sup>-1</sup>CO<sub>2</sub> (meno CO<sub>2</sub>); etanolo liquido,  $-684$  kJ·mol<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> (più CO<sub>2</sub>); ottano liquido,  $-684$  kJ·mol<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> (più CO<sub>2</sub>).

## Capitolo 8

**8.1** (a)  $0,341$  J·K<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>; (b)  $29,5$  kJ·K<sup>-1</sup>·giorni<sup>-1</sup>. (c) Meno, perché nell'equazione  $\Delta S = (-\Delta H)/T$ , se  $T$  è maggiore,  $\Delta S$  è minore.

**8.3** (a)  $0,22$  J·K<sup>-1</sup>; (b)  $0,17$  J·K<sup>-1</sup>. (c) A temperatura superiore la variazione entropica è minore perché la materia vive già uno stato più caotico.

**8.5** (a)  $6,80$  J·K<sup>-1</sup>; (b)  $4,08$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.7**  $14,8$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.9**  $42,4$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.11**  $-14,6$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.13** Assumiamo che il trasferimento di energia sotto forma di calore sia reversibile. Le variazioni di entropia per i due blocchi (1 e 2) sono  $\Delta S_1 = q_1/T_1$  e  $\Delta S_2 = q_2/T_2$ . Se l'energia viene trasferita, allora la variazione di entropia del sistema sarà  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = q_1/T_1 + q_2/T_2$ . Se  $1$  J di energia viene trasferito dal blocco 2 al blocco 1,  $q_1 = +1$  J,  $q_2 = -1$  J e  $\Delta S = 1/T_2 - 1/T_1$ . Affinché il processo sia spontaneo  $\Delta S$  dev'essere maggiore di zero e, pertanto,  $T_2$  dev'essere superiore a  $T_1$ .

**8.15** Il calore entra all'interno dell'abitazione aumentandone l'entropia. Il calore lascia l'esterno della casa diminuendone l'entropia. (b)  $\Delta S_{\text{interno}} < \Delta S_{\text{esterno}}$ .

**8.17** (a)  $-22,0$  J·K<sup>-1</sup>; (b)  $+134$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.19** (a)  $290$  K; (b)  $293,9$  K. (c) Questi valori sono in ottimo accordo. (d) Poiché l'etanale non bolle a  $298$  K, l'entalpia e l'entropia di vaporizzazione calcolate in base all'Appendice 2A non sono esatte.

**8.21** (a)  $253$  K. (b) Dalla letteratura si trae  $T_b = 248$  K. La regola di Trouton fornisce una stima accettabile della temperatura di ebollizione. Il valore di  $85$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> è un valore medio per l'entropia di vaporizzazione dei liquidi organici e quindi bisogna prevedere che ci siano delle deviazioni quando se ne fa uso per i singoli liquidi.

**8.23** (a)  $30$  kJ·mol<sup>-1</sup>; (b)  $-11$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.25** COF<sub>2</sub>; COF<sub>2</sub> e BF<sub>3</sub> sono entrambe molecole triangolari, quindi piane, ma la molecola COF<sub>2</sub> potrebbe essere disordinata, potendo gli atomi di fluoro e di ossigeno occupare nel cristallo posizioni diverse. BF<sub>3</sub> è una molecola simmetrica e un disordine del genere non è possibile.

**8.27**  $14,9$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.29** (a) HBr(g); (b) NH<sub>3</sub>(g); (c) I<sub>2</sub>(l); (d)  $1,0$  mol Ar(g) a  $1,00$  atm.

**8.31** C(s, diamante) < H<sub>2</sub>O(s) < H<sub>2</sub>O(l) < H<sub>2</sub>O(g). Il diamante, essendo un solido monoatomico a legami covalenti, presenta minor disordine di H<sub>2</sub>O(s), la quale è tenuta insieme da forze intermolecolari più deboli. Le tre

fasi dell'acqua sono progressivamente più ricche di entropia passando da solido a liquido a gas.

**8.33** (a) Lo iodio ha un'entropia superiore perché ha una massa più grande e quindi un maggior numero di particelle fondamentali. (b) Considerando le due strutture è chiaro che l'1-pentene godrà di maggiore flessibilità dell'intelaiatura, pertanto il pentene presenterà entropia superiore. (c) L'etene, perché gas; il polietilene è solido. Inoltre, a parità di massa un campione di etene sarà costituito da molte molecole piccole, laddove il polietilene sarà costituito da un minor numero di molecole più grandi.

**8.35** (a) Diminuzione; (b) aumento; (c) diminuzione.

**8.37**  $\Delta S_b < \Delta S_c < \Delta S_a$ . La variazione di entropia per il recipiente A è maggiore rispetto a quella dei recipienti B e C per via del maggior numero di particelle. La variazione di entropia del recipiente C è maggiore rispetto a quella del recipiente B perché il moto vibrazionale delle molecole in C determina disordine.

**8.39** (a)  $-163,34$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; la variazione entropica è negativa perché da  $1,5$  mol di gas si forma  $1$  mol di un liquido; (b)  $-86,5$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; la variazione entropica è negativa perché il numero di moli del gas diminuisce di  $0,5$ . (c)  $160,6$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; l'entropia è positiva perché il numerosi moli di un gas aumenta di  $1$ ; (d)  $-36,8$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; le  $4$  moli di solido prodotte presentano minor disordine (hanno struttura più semplice) delle  $4$  moli di reagenti.

**8.41** 
$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_{p,m}dT}{T}$$
 e, pertanto, 
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT.$$

Se  $C_{p,m} = a + bT + c/T^2$ , allora

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + c/T^2}{T} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{a}{T} + b + \frac{c}{T^3} \right) dT = \left( a \ln(T) + bT - \frac{c}{2T^2} \right) \Big|_{T_1}^{T_2} \\ &= a \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + b(T_2 - T_1) - \frac{c}{2} \left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) \end{aligned}$$

$\Delta S(\text{reale})$  per il riscaldamento della grafite da  $298$  K a  $400$  K è  
 $= (16,86 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln(400 \text{ K}/298 \text{ K}) + (0,00477 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(400 \text{ K} - 298 \text{ K}) - [(-8,54 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})/2][1/(440 \text{ K})^2 - 1/(298 \text{ K})^2] = 3,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Se si assume la capacità termica costante alla temperatura media di  $350$  K,  $C_{p,m} = (16,86 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) + (0,00477 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(350 \text{ K}) + (-8,54 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})/(350 \text{ K})^2 = 11,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta S(\text{reale}) = C_{p,m} \ln T_2/T_1 = (11,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln(400 \text{ K}/298 \text{ K}) = 3,41 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**8.43**  $111$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.

**8.45**  $\Delta S^\circ = -11,9$  J·K<sup>-1</sup>,  $\Delta S_f^\circ = 11,1$  J·K<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{\text{tot}}^\circ = 0,8$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.47** (a)  $\Delta S_{\text{amb}}^\circ = -73$  J·K<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{\text{sis}}^\circ = 73$  J·K<sup>-1</sup>; (b)  $\Delta S_{\text{amb}}^\circ = -29,0$  J·K<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{\text{sis}}^\circ = 29,0$  J·K<sup>-1</sup>; (c)  $\Delta S_{\text{amb}}^\circ = 29,0$  J·K<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{\text{sis}}^\circ = -29$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.49** (a)  $\Delta S_{\text{tot}}^\circ = 0$ ; pertanto  $\Delta S_{\text{amb}}^\circ = -\Delta S = -3,84$  J·K<sup>-1</sup>. (b)  $\Delta S = +3,84$  J·K<sup>-1</sup>;  $\Delta S_{\text{amb}}^\circ = 0$ ;  $\Delta S_{\text{tot}}^\circ = +3,84$  J·K<sup>-1</sup>.

**8.51** Per le reazioni spontanee  $\Delta S_{\text{tot}}^\circ > 0$ . La condensazione è una trasformazione da vapore a liquido e rilascia calore. Come si vede nel diagramma, però, la temperatura del sistema non cambia. Quindi il calore rilasciato deve abbandonare il sistema e raggiungere l'ambiente. Poiché il calore fluisce da caldo a freddo, la temperatura dell'ambiente ( $T_{\text{amb}}$ ) deve essere più bassa rispetto a quella del sistema ( $T_{\text{sis}}$ ) e quindi

$$\Delta S_{\text{sis}}^\circ = dq_{\text{rev}}/T_{\text{sis}} \text{ e } \Delta S_{\text{surr}}^\circ = dq_{\text{rev}}/T_{\text{surr}} \text{ allora } \Delta S_{\text{tot}}^\circ > 0.$$

**8.53** Le reazioni esotermiche tendono a essere spontanee perché comportano un aumento di entropia dell'ambiente. Utilizzando la relazione matematica  $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$  è chiaro che se  $\Delta H_f^\circ$  è più grande e negativo rispetto a  $\Delta S_f^\circ$ , allora la reazione sarà in genere spontanea.

**8.55** (a)  $\Delta H_f^\circ = -235,8$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta S_f^\circ = -133,17$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta G_f^\circ = -195,8$  kJ·mol<sup>-1</sup>; (b)  $\Delta H_f^\circ = 11,5$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta S_f^\circ = -149,7$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta G_f^\circ = +56,2$  kJ·mol<sup>-1</sup>; (c)  $\Delta H_f^\circ = -57,20$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta S_f^\circ = -175,83$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta G_f^\circ = -4,73$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

**8.57** (a)  $\frac{1}{2}$  N<sub>2</sub>(g) +  $\frac{3}{2}$  H<sub>2</sub>(g) → NH<sub>3</sub>(g),  $\Delta H_f^\circ = -46,11$  kJ·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S_f^\circ = -99,38$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta G_f^\circ = -16,49$  kJ·mol<sup>-1</sup>; (b) H<sub>2</sub>(g) +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub>(g) → H<sub>2</sub>O(g),  $\Delta H_f^\circ = -241,82$  kJ·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S_f^\circ = -44,42$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta G_f^\circ = -228,58$  kJ·mol<sup>-1</sup>; (c) C(s, grafite) +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub>(g) → CO(g),  $\Delta H_f^\circ = -110,53$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_f^\circ = 89,36 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = -137,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (d)  $1/2 \text{ N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$ ,  $\Delta H_f^\circ = 33,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_f^\circ = -60,89 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = 51,33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

8.59 (a)  $-141,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , spontanea; (b)  $130,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , non spontanea; (c)  $-10\,590,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , spontanea.

8.61 (a) Stabile; (b) instabile; (c) instabile; (d) stabile.

8.63 (a)  $\text{PCl}_5(\text{g})$ .

8.65 (a)  $\Delta H_f^\circ = -196,10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_f^\circ = 125,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = -233,56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $\Delta H_f^\circ = -748,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_f^\circ = +14,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = -713,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

8.67 (a)  $\Delta G_f^\circ = -98,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , spontanea al di sotto di  $612,9 \text{ K}$ ; (b)  $\Delta G_f^\circ = -283,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , spontanea a qualsiasi temperatura; (c)  $\Delta G_f^\circ = 3,082 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mai spontanea ad alcuna temperatura.

8.69 La reazione A è spontanea. La reazione B non lo è ad alcuna temperatura.

8.71 21,6 mol.

8.73 (a) 1-propanolo; (b) no.

8.75 (a)  $\Delta G^\circ < 0$ ; (b)  $\Delta H^\circ$ , nessun criterio; (c)  $\Delta S^\circ$ , nessun criterio; (d)  $\Delta S_{\text{totale}}^\circ > 0$ .

8.77 Maggiore; il composto *cis* avrà 12 diverse orientazioni, il *trans* ne avrà soltanto 3.

8.79 (a)  $W = 3$ . (b)  $W = 12$ . (c) Inizialmente, uno dei sistemi triatomici presenta due atomi negli stati energetici superiori. In (b) si instaurerà l'equilibrio quando ciascun sistema triatomico possiederà un quanto di energia. Ne consegue che l'energia fluirà dal sistema a due quanti al sistema a un quanto.

8.81 In base alla regola di Trouton l'entropia di vaporizzazione di un liquido organico è una costante approssimativamente di  $85 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La relazione tra entropia di fusione, entalpia di fusione e punto di fusione è data da  $\Delta S_{\text{fus}}^\circ = \Delta H_{\text{fus}}^\circ / T_{\text{fus}}$ . Per Pb:  $\Delta S_{\text{fus}}^\circ = 5100 \text{ J}/600 \text{ K} = 8,50 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ; per Hg:  $\Delta S_{\text{fus}}^\circ = 2290 \text{ J}/234 \text{ K} = 9,79 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ; per Na:  $\Delta S_{\text{fus}}^\circ = 2640 \text{ J}/371 \text{ K} = 7,12 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Questi valori sono accettabilmente vicini, ma chiaramente molto minori del valore che discende dalla regola di Trouton.

8.83  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è termodinamicamente più stabile perché  $\Delta G_f^\circ$  per la reazione di trasformazione reciproca è negativa.

8.85 (a)  $-110,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $7,14 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

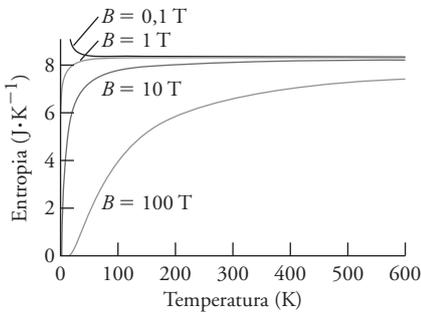
8.87 (a) No; (b) positiva; (c) disordine posizionale; (d) disordine termico; (e) dispersione di materia.

8.89 (a) Metodo (i); (b) metodo (i); (c) no.

8.91 Tutte le voci corrispondono a ioni in acqua; il fatto che sono negativi si deve al punto di riferimento prescelto. Poiché non è possibile separare realmente gli ioni ed effettuare le misure su di essi, si è convenuto un punto di riferimento che definisce  $S_m^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ , e tale definizione serve poi a calcolare l'entropia standard degli altri ioni. Il loro carattere negativo deriva in parte dal fatto che lo ione solvatato  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$  è più ordinato di quello dell'insieme ione isolato più molecole del solvente ( $\text{M}^{n+} + x \text{H}_2\text{O}$ ).

8.93 (a)  $8,57 \text{ kJ}$  a  $298 \text{ K}$ ;  $-0,35 \text{ kJ}$  a  $373 \text{ K}$ ;  $-6,29 \text{ kJ}$  a  $423 \text{ K}$ . (b)  $0 \text{ kJ}$ . (c) La discrepanza si deve al fatto che i valori di entalpia e di entropia calcolati con l'ausilio delle tabelle non sono rigorosamente costanti al variare della temperatura. Si otterrebbero valori migliori utilizzando l'entalpia e l'entropia effettive misurate in corrispondenza del punto di ebollizione.

8.95

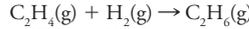


8.97  $e^{-\Delta E/kT}$  tenderà a 1 per  $T \rightarrow \infty$ .

8.99 (a) Poiché l'entropia molare standard aumenta con la temperatura (aumentano i moti traslazionali, vibrazionali e rotazionali), il termine  $-\Delta S_m^\circ$  diviene più negativo a temperature elevate. (b) Poiché i gas sono animati da moti traslazionali, la loro entropia aumenta con l'aumentare della temperatura molto più di quanto non accada per i liquidi e per i solidi. Quindi, il loro termine  $-\Delta S_m^\circ$  è più negativo.

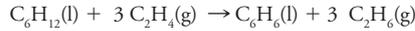
8.101 La deidrogenazione del cicloesano a benzene è descritta da:

$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$ . La reazione dell'etene con l'idrogeno si può considerare in maniera simile:



$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = (-32,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 68,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 100,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

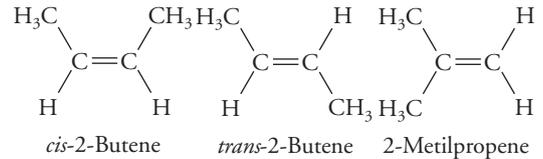
È possibile ora combinare le due reazioni:



$$\Delta G_f^\circ = -205,23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Si vede che, combinando le due reazioni, il processo complessivo diviene spontaneo. In pratica, si sfrutta l'energia rilasciata dalla reazione spontanea per forzare quella non spontanea.

8.103



(a) (1) (2) (3)

(b) (1  $\rightarrow$  2)  $\Delta H_f^\circ = -4,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_f^\circ = -4,33 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = -2,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (1  $\rightarrow$  3),  $\Delta H_f^\circ = -9,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_f^\circ = -7,11 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = -7,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (2  $\rightarrow$  3)  $\Delta H_f^\circ = -5,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_f^\circ = -2,78 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = -4,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (c) Il più stabile è il 2-metilpropene. (d)  $S_m^\circ(1) > S_m^\circ(2) > S_m^\circ(3)$ .

8.105 (a)  $2 \text{ NaN}_3(\text{s}) \rightarrow 3 \text{ N}_2(\text{g}) + 2 \text{ Na}(\text{s})$ . (b)  $\Delta S_f^\circ$  è positivo perché si forma un gas (a partire da un solido). (c) Ione azide,  $-1/3$ ; azoto, 0; l'azoto si ossida. (d)  $688,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (e)  $-3,39 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (f) Sì. (g) Sì, diminuire.

## Capitolo 9

9.1 0,017 g.

9.3 (a)  $87^\circ\text{C}$ ; (b)  $113^\circ\text{C}$ .

9.5 289 K.

9.7 (a)  $28,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $91,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (c)  $1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (d)  $309 \text{ K}$ , o  $36^\circ\text{C}$ .

9.9 (a)  $28,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $90,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (c)  $0,53 \text{ atm}$ .

9.11 0,19 atm.

9.13 (a) Vapore; (b) liquido; (c) vapore.

9.15 (a)  $2,4 \text{ K}$ ; (b) circa  $10 \text{ atm}$ ; (c)  $5,5 \text{ K}$ ; (d) no.

9.17 Nel punto triplo a pressione inferiore elio liquido I ed elio liquido II sono in equilibrio con elio gassoso; nel punto triplo a pressione superiore elio liquido I ed elio liquido II sono in equilibrio con elio solido. (b) Elio I.

9.19 Condenserebbe, dando  $\text{CO}_2$  solido.

9.21 (a) Acqua; (b) benzene; (c) acqua.

9.23 (a) Idrofilo; (b) idrofobo; (c) idrofobo; (d) idrofilo.

9.25 (a)  $6,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

9.27 (a)  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , o  $4 \text{ ppm}$ ; (b)  $0,1 \text{ atm}$ ; (c)  $0,5 \text{ atm}$ .

9.29 (a) In virtù della legge di Henry la concentrazione di  $\text{CO}_2$  in soluzione raddoppierà. (b) Non vi sarà cambiamento di equilibrio; la pressione parziale di  $\text{CO}_2$  è immutata e altrettanto vale per la concentrazione.

9.31 1,5 g.

9.33 (a) Negativa; (b)  $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{ Li}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{calore}$ ; (c) entalpia di idratazione.

9.35 (a)  $6,7 \times 10^2 \text{ J}$ ; (b)  $-5,0 \times 10^2 \text{ J}$ ; (c)  $-24,7 \text{ kJ}$ ; (d)  $8,2 \times 10^2 \text{ J}$ .

9.37 (a)  $0,856 \text{ m}$ ; (b)  $0,18 \text{ m}$ ; (c)  $0,0571 \text{ m}$ .

9.39 (a)  $0,248 \text{ m}$ ; (b)  $0,246 \text{ m}$ .

9.41 (a)  $1,35 \text{ m}$ ; (b)  $0,519 \text{ m}$ ; (c)  $28,43 \text{ m}$ .

9.43 (a)  $13,9 \text{ g}$ ; (b)  $29 \text{ g}$ .

9.45 L'energia libera del solvente nella soluzione di NaCl sarà sempre più bassa dell'energia libera dell'acqua pura; se si aspetta a sufficienza, tutta l'acqua del becher contenente «acqua pura» diviene parte della soluzione di NaCl per cui il contenitore si svuota. Si instaura un equilibrio tra il solvente e il vapor d'acqua.

9.47 (a)  $684 \text{ Torr}$ ; (b)  $758 \text{ Torr}$ .

9.49  $7,80 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

- 9.51 (a) 0,052; (b) 115 g·mol<sup>-1</sup>.  
 9.53 (a) 100,34 °C; (b) 81,0 °C.  
 9.55  $1,6 \times 10^2$  g·mol<sup>-1</sup>.  
 9.57 (a) 1,84; (b) 0,318 mol·kg<sup>-1</sup>; (c) 83,8%.  
 9.59 Il composto che fa congelare l'acqua a temperatura più bassa è quello cui compete il valore più alto di  $|\Delta T_f|$  (assumendo  $i = 1$ , poiché si è detto che entrambi i composti sono molecolari). Dato che in ciascuna soluzione è presente la stessa quantità di uno dei due composti e la stessa quantità di solvente, il composto con la massa molare più bassa avrà un maggior numero di moli e quindi un  $|\Delta T_f|$  più grande. Poiché il composto A fa congelare l'acqua a una  $T$  più bassa rispetto al composto B, ad A compete la massa molare più bassa. Il composto B avrà quindi la massa molare più elevata.  
 9.61 -0,20 °C.  
 9.63 (a) 0,24 atm; (b) 48 atm; (c) 0,72 atm.  
 9.65 (a) 1,0 mol·L<sup>-1</sup>; (b) 24 atm.  
 9.67  $2,0 \times 10^3$  g·mol<sup>-1</sup>.  
 9.69  $5,8 \times 10^3$  g·mol<sup>-1</sup>.  
 9.71 (a) 1,2 atm; (b) 0,048 atm; (c)  $8,3 \times 10^{-5}$  atm.  
 9.73  $2,5 \times 10^5$  g·mol<sup>-1</sup>.  
 9.75 (a)  $P = 78,2$  Torr,  $x_{\text{benzene}} = 0,91$ ,  $x_{\text{toluene}} = 0,09$ ; (b)  $P = 43,0$  Torr,  $x_{\text{benzene}} = 0,469$ ,  $x_{\text{toluene}} = 0,531$ .  
 9.77 63 g.

9.79 Alla pressione di vapore della miscela si applica la legge di Raoult, sicché la deviazione positiva implica che la pressione di vapore è superiore a quella prevedibile per una soluzione ideale. A sua volta la deviazione negativa significa che la pressione di vapore è inferiore a quella prevedibile per la soluzione ideale. Si verifica la deviazione negativa quando tra molecole diverse sussistono interazioni alquanto più forti di quelle che si esercitano tra molecole dello stesso genere. (a) Per metanolo ed etanolo prevediamo che il tipo di attrazioni intermolecolari nella miscela sia simile a quello presente nei liquidi componenti, per cui ci si attende che la soluzione sia ideale. (b) Per HF e H<sub>2</sub>O la possibilità dei legami a idrogeno intermolecolari tra acqua e HF suggerisce che si debba osservare una deviazione negativa, come effettivamente si verifica. HF e H<sub>2</sub>O danno vita a un azeotropo che bolle a 111 °C, temperatura superiore al punto di ebollizione sia di HF (19,4 °C) sia dell'acqua. (c) Poiché l'esano è apolare e l'acqua polare con legami a idrogeno, prevediamo che la miscela debba manifestare deviazione positiva (le interazioni tra molecole differenti sarebbero più deboli delle forze intermolecolari tra molecole simili). Esano e acqua formano effettivamente un azeotropo che bolle a 61,6 °C, temperatura inferiore al punto di ebollizione sia dell'esano sia dell'acqua.

9.81 Una *schiuma* è un colloide formato dalla sospensione di un gas in un liquido o in una matrice solida, mentre un *sol* è una sospensione di un solido in un liquido. Alcuni esempi di schiume sono la schiuma da barba e la gomma-piuma, esempi di sol sono il fango e la maionese.

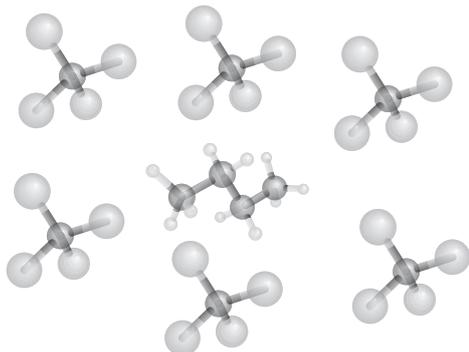
9.83 I colloidii riflettono e diffrangono la luce mentre le soluzioni no (questo fenomeno è noto come effetto Tyndall).

9.85 L'acqua è una molecola polare e di conseguenza si orienta in maniera differente attorno ai cationi e agli anioni, allineando il proprio dipolo in modo da instaurare la massima interazione favorevole possibile.

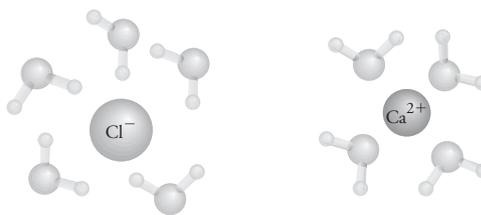
9.87 (a) Più intense; (b) bassa; (c) elevata; (d) più deboli; (e) debolezza, bassa; (f) basso; (g) robuste, alta.

9.89 (a, b) Viscosità e tensione superficiale diminuiscono all'aumentare della temperatura; a temperatura elevata le molecole si allontanano con facilità dalle proprie vicine grazie alla maggiore energia cinetica. (c, d) La velocità di evaporazione e la pressione di vapore aumentano con l'aumentare della temperatura, e le molecole sono in grado di sfuggire in fase vapore.

9.91 (a) Il butano si scioglierà in tetraclorometano.



(b) Il cloruro di calcio si scioglierà in acqua.



9.93 (a) 78,5%; (b) Un po' di vapore acqueo dell'aria condensa come rugiada o nebbia.

9.95 Se massa<sub>soluta</sub> appare maggiore,  $M_{\text{soluta}}$  appare maggiore della massa molare effettiva. Inoltre, la  $\Delta T$  misurata sarà inferiore, perché si sarà disciolto, di fatto, meno soluto, il che ha lo stesso effetto dell'aumento apparente di  $M_{\text{soluta}}$ . (b) Poiché la vera massa<sub>solvente</sub> =  $d \times V$ , se  $d_{\text{solvente}}$  è minore di 1,00 g·cm<sup>-3</sup>, allora la vera massa<sub>solvente</sub> sarà minore di quella assunta.  $M_{\text{soluta}}$  è inversamente proporzionale a massa<sub>solvente</sub>, quindi una massa<sub>solvente</sub> artificialmente elevata condurrà a una  $M_{\text{soluta}}$  altrettanto artificialmente bassa. (c) Se il punto di congelamento vero è più alto di quello osservato,  $\Delta T_{\text{vera}} < \Delta T_{\text{assunta}}$ , ossia  $\Delta T > \Delta T_{\text{vera}}$ , e  $M_{\text{soluta}}$  apparirà minore della  $M_{\text{soluta}}$  effettiva, perché  $\Delta T$  figura al denominatore. (d) Se non tutto il soluto si è disciolto, la massa<sub>soluta</sub> vera < massa<sub>soluta</sub> assunta, ossia massa<sub>soluta</sub> assunta > massa<sub>soluta</sub> vera, e  $M_{\text{soluta}}$  apparirà maggiore della  $M_{\text{soluta}}$  effettiva, in quanto massa<sub>soluta</sub> figura al numeratore.

9.97 Coleridge si riferiva all'acqua di mare. Le tavole si contraevano per via dell'osmosi (un netto movimento dell'acqua dalle cellule del legno all'acqua salata). L'acqua del mare non si può bere: l'osmosi causerebbe un flusso netto di acqua dalle cellule del corpo alla soluzione ricca di sali causando la morte cellulare.

9.99 (a)  $4,8 \times 10^3$  g·mol<sup>-1</sup>; (b)  $-3,9 \times 10^{-4}$  °C; (c) La pressione osmotica, perché la variazione del punto di congelamento è troppo piccola per essere misurabile accuratamente.

9.101 76 g·mol<sup>-1</sup>.

9.103 (a)

$$\ln P = -\frac{38\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1}{T} + \frac{113,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= -\frac{4595 \text{ K}}{T} + 13,59$$

(b) La relazione da riportare in grafico è  $\ln P$  in funzione di  $1/T$ , che dovrebbe rendere una retta di coefficiente angolare  $-\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}/R$  e intercetta  $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}/R$ . (c) 30 Torr. (d) 338,1 K.

9.105 (a) 56,9 g·mol<sup>-1</sup>; tale massa molare determinata sperimentalmente è minore di quella calcolata dalle masse atomiche (60,6 g·mol<sup>-1</sup>) perché il fattore  $i$  di van't Hoff è maggiore di 1 a causa della parziale dissociazione dell'acido acetico in soluzione. (b) 116 g·mol<sup>-1</sup>; questa massa molare è significativamente maggiore di quella attesa (60,0 g·mol<sup>-1</sup>), il che indica una considerevole dimezzazione in soluzione e quindi  $i < 1$ . Un fattore di van't Hoff minore di 1 implica che l'acido acetico non si discioglie completamente in benzene, ossia che le sue molecole si aggregano tra loro in soluzione.

9.107 (a)  $y = -3358,714x + 12,247$ ; (b) 28 kJ·mol<sup>-1</sup>; (c)  $1,0 \times 10^2$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; (d) 270 K; (e) 210 K.

9.109 Le temperature critiche sono: CH<sub>4</sub>, -82,1 °C; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 32,2 °C; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 96,8 °C; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 152 °C. Esse aumentano con l'aumentare della massa, dimostrando l'influenza delle superiori forze di London.

9.111 (a) 195 Torr nel pallone A, 222 Torr nel pallone B. (b)  $x_{\text{acetone, gas}} = 0,70$ ,  $x_{\text{cloroformio, gas}} = 0,30$ ,  $x_{\text{acetone}} = 0,67$ ,  $x_{\text{cloroformio}} = 0,33$ . (c) In tali circostanze la pressione di vapore è minore del previsto in base al calcolo ideale, e dà origine a un azeotropo di massimo. La composizione della fase gas sarà anch'essa lievemente differente da quella ideale, ma se debba essere più presente in fase gas l'acetone o il cloroformio dipende da quale lato della composizione azeotropica si situa la soluzione. Poiché non è data la composizione dell'azeotropo, non possiamo dire come sono destinati a mutare i valori.

9.113 La pressione di vapore è più sensibile se  $\Delta H_{\text{vap}}$  è grande. Il fatto che  $\Delta H_{\text{vap}}$  sia grande indica che occorre molta energia per volatilizzare il campione, per cui le forze intermolecolari sono intense. Quindi ci aspettiamo un rapporto  $P_2/P_1$  nell'equazione di Clausius-Clapeyron più grande.

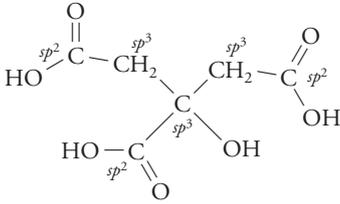
9.115 0,32 mg A.

9.117 27,3 g.

9.119 18,5 L.

**9.121** Le catene, entrambe apolari, del tensioattivo e del pentanolo interagiscono formando una regione idrofoba, con le teste delle due molecole che puntano da questa regione verso la soluzione acquosa. Per impedire che le teste del pentanolo, più corto, terminino nella regione idrofoba, la struttura stratificata potrebbe comprendere una regione acquosa, uno strato di tensioattivo (con le teste orientate verso l'acqua), uno di pentanolo (con le code orientate verso la regione idrofoba) e ancora una regione acquosa.

**9.123** (a) L'ibridizzazione degli atomi di carbonio nell'acido citrico è;

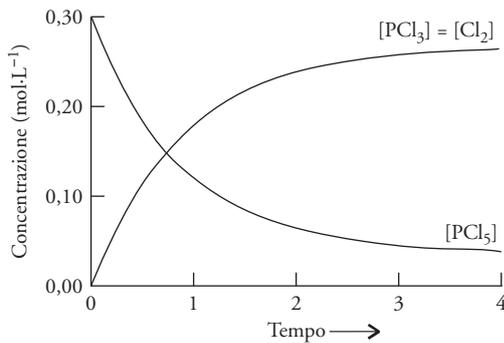


(b) sì; (c) solido, solubile; (d) 0,3 M; (e)  $2 \times 10^1$  g; (f) 1 g.

## Capitolo 10

**10.1** (a) Falsa; l'equilibrio è dinamico. All'equilibrio le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti non cambieranno, ma la reazione continuerà a decorrere in entrambe le direzioni. (b) Falsa, le reazioni di equilibrio sono influenzate dalla presenza sia dei prodotti sia dei reagenti. (c) Falsa, il valore della costante di equilibrio non è influenzato dalla quantità dei reagenti o dei prodotti fin tanto che la temperatura si mantiene costante. (d) Vera.

**10.3**



**10.5** (a) Pallone 3; (b) 54,5%; (c) 0,259.

**10.7** (a)  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ;  $K_c = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]^2 / [\text{CH}_4][\text{O}_2]^2$

(b)  $\text{I}_2(\text{g}) + 5 \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{IF}_5(\text{g})$ ;  $K_c = [\text{IF}_5]^2 / [\text{I}_2][\text{F}_2]^5$

(c)  $2 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FNO}_2(\text{g})$ ;  $K_c = [\text{FNO}_2]^2 / [\text{NO}_2]^2[\text{F}_2]$ .

**10.9** (a) Dato che il volume è lo stesso, il numero di moli di  $\text{O}_2$  è maggiore nel secondo esperimento. (b) Essendo  $K_c$  una costante ed essendo il denominatore maggiore nel secondo caso, anche il numeratore dev'essere maggiore; quindi la concentrazione di  $\text{O}_2$  è superiore nel secondo caso. (c) Nonostante  $[\text{O}_2]^3 / [\text{O}_3]^2$  sia lo stesso,  $[\text{O}_2] / [\text{O}_3]$  sarà diverso, risultato che emerge risolvendo per  $K_c$  in un caso e nell'altro. (d) Essendo  $K_c$  una costante,  $[\text{O}_2]^3 / [\text{O}_3]^2$  è lo stesso. (e) Poiché  $[\text{O}_2]^3 / [\text{O}_3]^2$  è lo stesso, deve essere lo stesso anche il suo reciproco.

**10.11** Per il caso 1,  $K_c = 48,8$ , per i casi 2 e 3,  $K_c = 48,9$ .

**10.13** (a)  $1 / (P_{\text{BCl}_3})^2$ ; (b)  $[\text{H}_3\text{PO}_4]^4 [\text{H}_2\text{S}]^{10}$ ; (c)  $P_{\text{BF}_3}^{-2} P_{\text{Br}_2}^{-2} P_{\text{F}_2}^{-3}$

**10.15** (a)  $8,3 \times 10^{-1} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (b) Essendo  $\Delta G_f^\circ$  negativa, è spontanea la reazione che porta alla formazione di  $\text{I}_2$ .

**10.17** (a)  $-27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (b) si formano i prodotti.

**10.19** (a)  $1 \times 10^{80}$ ; (b)  $1 \times 10^{90}$ ; (c)  $1 \times 10^{-23}$ .

**10.21** (a)  $-19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (b)  $+68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**10.23** Formerà i reagenti.

**10.25**  $1,5 \times 10^{34}$ .

**10.27**  $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.29** 5,4 bar.

**10.31** (a) 0,50; (b) no; (c) si formano i prodotti.

**10.33** (a) 6,9; (b) sì.

**10.35** (a)  $4,3 \times 10^{-4}$ ; (b) 1,87.

**10.37** (a) 0,024; (b) 6,4; (c)  $1,7 \times 10^3$ .

**10.39**  $6,6 \times 10^{-3}$ .

**10.41**  $1,58 \times 10^{-8}$ .

**10.43** (c)  $K = x^2 / (1,0 - 2x)^2$ .

**10.45** (a)  $[\text{Cl}] = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (b)  $[\text{F}] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{F}_2] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (c) cloro.

**10.47** (a)  $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{PCl}_5] = 0,009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (b) 53%.

**10.49**  $[\text{NH}_3] = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{S}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.51**  $[\text{NO}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La concentrazione di  $\text{N}_2$  e di  $\text{O}_2$  rimane praticamente inalterata a  $0,114 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.53** 1,1.

**10.55**  $[\text{CO}_2] = 8,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{CO}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{O}_2] = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.57**  $1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.59** 3,88.

**10.61**  $[\text{SO}_2] = 0,0011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{NO}_2] = 0,0211 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{NO}] = 0,0389 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{SO}_3] = 0,0489 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.63** (a) No; (b) formazione dei prodotti; (c)  $[\text{PCl}_3] = 3,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{PCl}_5] = 5,93 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,93 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.65**  $P_{\text{HCl}} = 0,22 \text{ bar}$ ;  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{Cl}_2} = 3,9 \times 10^{-18} \text{ bar}$ .

**10.67** (a) Diminuisce; (b)  $[\text{CO}] = 0,156 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2] = 0,155 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.69**  $9,7 \times 10^{33} \text{ L}$ .

**10.71** (a) Diminuisce; (b) diminuisce; (c) aumenta; (d) non muta.

**10.73** (a) Diminuisce; (b) aumenta; (c) aumenta; (d) aumenta; (e) nullo; (f) diminuisce; (g) diminuisce.

**10.75** (a) Reagenti; (b) reagenti; (c) reagenti; (d) nessun cambiamento; (e) reagenti.

**10.77** (a) Aumenta; (b) no, aumenta.

**10.79** (a) Prodotti; (b) prodotti; (c) reagenti; (d) reagenti.

**10.81**  $P_{\text{N}_2} = 4,61 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1,44 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 23,85 \text{ bar}$ .

**10.83**  $K_c = 0,403$ ; (b)  $[\text{CO}] = [\text{H}_2] = 0,364 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,330 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.85** No; a temperatura più alta sarebbe presente meno ammoniacca.

**10.87** No; la reazione procederà verso la formazione di altri prodotti.

**10.89** (a)  $1 \times 10^{-16}$  a 298 K,  $1 \times 10^{-7}$  a 423 K; (b)  $7,8 \times 10^{-2}$  a 298 K, 0,22 a 423 K.

$$10.91 \quad \Delta n \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + \ln \left( \frac{K_{c2}}{K_{c1}} \right) = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \left( \frac{K_{c2}}{K_{c1}} \right) = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \Delta n \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

**10.93** Aumentando la temperatura (a) aumenta la formazione di  $\text{X}(\text{g})$  perché la reazione è endotermica (si rompono legami).

**10.95** (a) Reagenti; (b) nessun effetto; (c) prodotti; (d) prodotti; (e) prodotti (f) nessun effetto, a meno che la soluzione di glucosio sia altamente concentrata; in tal caso l'aggiunta dell'acqua la diluisce, causando uno spostamento verso i prodotti; (g) reagenti.

**10.97** (a)  $2 \text{ A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + 2 \text{ C}(\text{g})$ ; (b)  $1,54 \times 10^{-2}$ ; (c)  $6,21 \times 10^{-4}$ .

**10.99** (a) 2,9; (b)  $\Delta G_r^\circ = -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K = 2$ .

**10.101** (a)  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,0065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NO}_2] = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (b)  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NO}_2] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**10.103**  $\alpha = \sqrt{K/(P+K)}$ ; (a) 0,953; (b) 0,912.

**10.105** (a) 0; (b) 978 K; (c) 7,50 bar. (d)  $P_{\text{CO}} = 7,04 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5,04 \text{ bar}$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 8,96 \text{ bar}$ ;  $P_{\text{H}_2} = 3,96 \text{ bar}$ .

**10.107** (a)

Alogeno	Energia di dissociazione del legame ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Fluoro	146	19,1
Cloro	230	47,9
Bromo	181	42,8
Iodio	139	5,6

(b) Vi è correlazione tra l'energia di dissociazione del legame e l'energia libera di formazione delle specie atomiche, ma la relazione chiaramente non è lineare. Per i tre alogeni più pesanti, l'andamento prevede la diminuzione dell'energia libera di formazione degli atomi con l'aumentare della massa atomica, il fluoro mostra un comportamento anomalo. L'energia del legame F—F è minore del previsto, per via delle repulsioni delle coppie elettroniche solitarie degli atomi di fluoro adiacenti poiché la lunghezza di legame F—F è molto piccola.

**10.109** (a)  $4,5 \times 10^{-29}$ ; (b) 0,285 bar, ossia 0,289 atm; (c)  $3,6 \times 10^{-15} \text{ bar}$ , ossia  $3,6 \times 10^{-15} \text{ atm}$ ; (d) 846 mL.

**10.111** (a)  $5,6 \times 10^{15}$ ; (i) (a) nulla, (ii) diminuzione, (iii) diminuzione, (iv) diminuzione, (v) nulla, (vi) diminuzione, (vii) aumento.

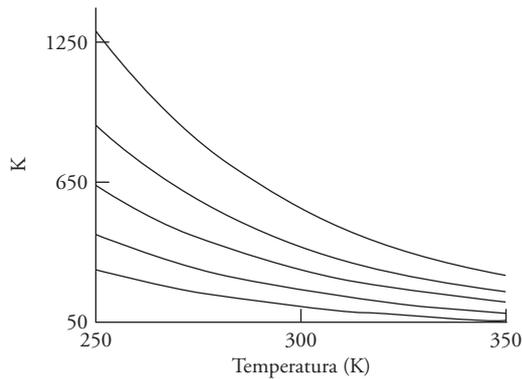
10.113 6,8 kJ.

10.115 (a) 11,2; (b) Se non si aggiunge  $\text{NO}_2$  l'equilibrio si sposta verso la produzione di altro  $\text{N}_2\text{O}_4$ . La quantità di  $\text{NO}_2$  sarà maggiore di quella presente all'inizio, ma minore delle  $3,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  presenti immediatamente dopo l'aggiunta.  $K_c$  non subisce modifiche. (c)  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,64 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NO}_2] = 2,67 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

10.117 Per  $\text{H}_2\text{O}$ , 24 Torr; per  $\text{D}_2\text{O}$ , 21 Torr. Poiché D è più pesante di H, la sua energia vibrazionale al punto zero è minore; ne consegue che il legame a idrogeno  $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$  è più forte di quello  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ . Essendo il legame a idrogeno più forte, le forze intermolecolari sono più intense, la pressione di vapore è più bassa e il punto di ebollizione più elevato. Le curve dell'energia potenziale dei legami O—H e O—D in funzione della distanza:  $\Delta E =$  energia richiesta per rompere il legame O—H o O—D.

10.119 (a)  $1,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $-137,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (c)  $124,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (d)  $-22,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

10.121



10.123 (a) (i) Aumento, (ii) aumento, (iii) nessun cambiamento; (b) 0,242 moli.

## Capitolo 11

11.1 (a)  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ; (b)  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$ ; (c)  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; (d)  $\text{CO}_3^{2-}$ ; (e)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ; (f)  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ .

11.3 Per tutte le parti (a)-(e)  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  formano la coppia coniugata acido-base, in cui  $\text{H}_2\text{O}$  funge da base e  $\text{H}_3\text{O}^+$  da acido.

(a)  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HSO}_4^-$  (aq) costituiscono una coppia coniugata acido-base, con  $\text{HSO}_4^-$  (aq) a fungere da base.

(b)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  e  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (aq) costituiscono una coppia coniugata acido-base nella quale l'acido è  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  e la base è  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (aq).

(c)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (aq) e  $\text{HPO}_4^{2-}$  (aq) costituiscono una coppia coniugata acido-base nella quale l'acido è  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (aq) e la base è  $\text{HPO}_4^{2-}$  (aq).

(d)  $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ;  $\text{HCOOH}(\text{aq})$  e  $\text{HCO}_2^-$  (aq) costituiscono una coppia coniugata acido-base nella quale l'acido è  $\text{HCOOH}(\text{aq})$  e la base è  $\text{HCO}_2^-$  (aq).

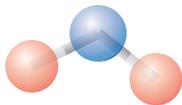
(e)  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ;  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  (aq) e  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (aq) costituiscono una coppia coniugata acido-base nella quale l'acido è  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  (aq) e la base è  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (aq).

11.5 (a) Acido di Brønsted:  $\text{HNO}_3$ ; base di Brønsted:  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; (b) base coniugata di  $\text{HNO}_3$ :  $\text{NO}_3^-$ ; acido coniugato di  $\text{HPO}_4^{2-}$ :  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

11.7 (a)  $\text{HClO}_3$  (acido clorico); base coniugata  $\text{ClO}_3^-$



(b)  $\text{HNO}_2$  (acido nitroso); base coniugata  $\text{NO}_2^-$



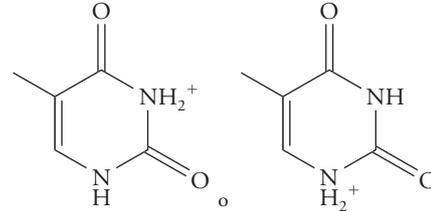
11.9 (a) Sì,  $\text{NH}_4^+$  (acido),  $\text{H}_2\text{O}$  (base); (b) sì,  $\text{NH}_4^+$  (acido),  $\text{I}^-$  (base); (c) no; (d) sì,  $\text{NH}_4^+$  (acido),  $\text{NH}_2^-$  (base).

11.11 (a)  $\text{HCO}_3^-$  come acido:  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ;  $\text{HCO}_3^-$  (acido),  $\text{CO}_3^{2-}$  (base),  $\text{H}_2\text{O}$  (base),  $\text{H}_3\text{O}^+$  (acido).  $\text{HCO}_3^-$  come base:  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ;  $\text{HCO}_3^-$  (base),  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (acido),  $\text{H}_2\text{O}$  (acido),  $\text{OH}^-$  (base).

(b)  $\text{HPO}_4^{2-}$  come acido:  $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ;  $\text{HPO}_4^{2-}$  (acido),  $\text{PO}_4^{3-}$  (base),  $\text{H}_2\text{O}$  (base),  $\text{H}_3\text{O}^+$  (acido).

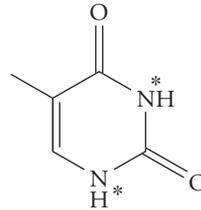
$\text{HPO}_4^{2-}$  come base:  $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ;  $\text{HPO}_4^{2-}$  (base),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (acido),  $\text{H}_2\text{O}$  (acido),  $\text{OH}^-$  (base).

11.13 (a) Può accettare due protoni (uno su ciascun N);

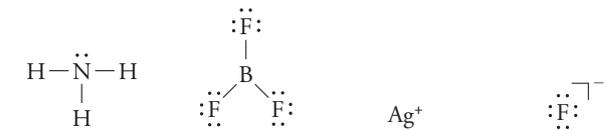


(b)

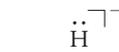
(c) Ciascuno dei due gruppi nitro mostra comportamento anfotero in soluzione acquosa (può accettare o cedere un protone).



11.15 Le strutture di Lewis per i composti da (a) ad (e) sono:

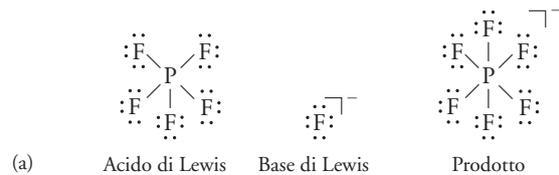


(a) Base di Lewis (b) acido di Lewis (c) acido di Lewis (d) base di Lewis

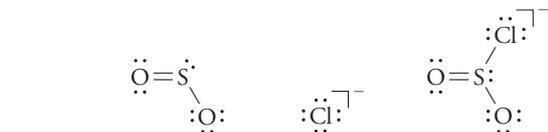


(e) base di Lewis

11.17



(a) Acido di Lewis (b) Base di Lewis (c) Prodotto



(b) Acido di Lewis (c) Base di Lewis (d) Prodotto

11.19 (a) Basico; (b) acido; (c) anfotero; (d) basico.

11.21 0,92.

11.23 (a)  $5 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $3,2 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

11.25  $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 6,80; (b)  $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

11.27  $[\text{Ba}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{OH}^-] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

11.29 (a) 1,6; (b) 1,7.

11.31 (a)  $[\text{H}_2\text{O}^+] = 10^{-3.3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6.7} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.4} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5.3} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

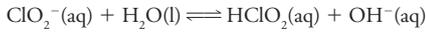
11.33 (a) pH = 1,84, pOH = 12,16; (b) pH = 0,96, pOH = 13,04; (c) pH = 12,26, pOH = 1,74; (d) pH = 10,85, pOH = 3,15; (e) pH = 10,99, pOH = 3,01; (f) pH = 4,28, pOH = 9,72.

**11.35** (a) 0,18 mol·L<sup>-1</sup>; (b) 18 mol·L<sup>-1</sup>; (c) 110 g.

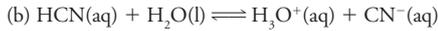
**11.37** (a)  $7,6 \times 10^{-3}$ ; (b)  $1,0 \times 10^{-2}$ ; (c)  $3,5 \times 10^{-3}$ ; (d)  $1,2 \times 10^{-2}$ ; (e)  $\text{H}_2\text{SeO}_3 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_3 < \text{HSeO}_4^-$ .

**11.39** (a)  $\text{HClO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_2^-(\text{aq})$

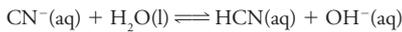
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}_2]}$$



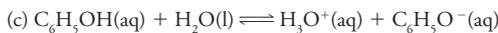
$$K_b = \frac{[\text{HClO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}_2^-]}$$



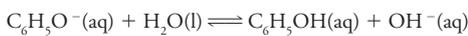
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}$$

**11.41**  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  ( $14,00 - 3,27 = 10,73$ ) <  $^+\text{NH}_3\text{OH}$  ( $14,00 - 7,97 = 6,03$ ) <  $\text{HNO}_2$  ( $3,37$ ) <  $\text{HClO}_2$  ( $2,00$ ).

**11.43**  $\text{F}^-$  ( $14,00 - 3,45 = 10,55$ ) <  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ( $14,00 - 4,75 = 9,25$ ) <  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  ( $8,75$ ) <<  $\text{NH}_3$  ( $4,75$ ).

**11.45** (a) Forte; (b) debole; (c) debole; (d) debole; (e) debole; (f) forte; (g) debole.

**11.47** Quanto maggiore è la  $K_a$ , tanto più forte è l'acido che vi corrisponde. Il 2,4,6-triclorofenolo è l'acido più forte perché gli atomi di cloro esercitano un potere elettronattrattore superiore a quello degli atomi di idrogeno presenti nel fenolo non sostituito.

**11.49** Quanto maggiore è il  $\text{p}K_a$  di un acido, tanto più forte è la corrispondente base coniugata; quindi l'ordine è anilina < ammoniaca < metilammina < etilammina.

**11.51** Nell'ambito degli ossiacidi l'acido è tanto più forte quanto maggiore è il numero di atomi O, altamente elettronegativi, legati all'atomo centrale. L'effetto è in relazione con il numero di ossidazione dell'atomo centrale, che aumenta con il numero degli atomi O. In definitiva  $\text{HIO}_3$  è l'acido più forte e quello con il  $\text{p}K_a$  più basso.

**11.53** (a)  $\text{HCl}$  è l'acido più forte, perché la forza del suo legame è molto inferiore a quella del legame in  $\text{HF}$ , e la forza del legame è il fattore dominante nel determinare la forza degli acidi binari. (b)  $\text{HClO}_2$  è più forte perché l'atomo di Cl reca un atomo O in più, il che attrae gli elettroni del legame O—H. Lo stato di ossidazione di Cl è più elevato in  $\text{HClO}_2$  che in  $\text{HClO}$ . (c)  $\text{HClO}_2$  è più forte perché l'elettronegatività di Cl è superiore a quella di Br per cui il legame H—O in  $\text{HClO}_2$  è più polare che in  $\text{HBrO}_2$ . (d)  $\text{HClO}_4$  è più forte perché l'elettronegatività di Cl è maggiore di quella di P. (e)  $\text{HNO}_3$  è più forte per la stessa ragione indicata nella parte (b). (f)  $\text{H}_2\text{CO}_3$  è più forte grazie alla maggiore elettronegatività di C rispetto a Ge.

**11.55** (a) Il gruppo  $-\text{CCl}_3$  legato al gruppo carbossilico  $-\text{COOH}$  nell'acido tricloroacetico è elettronattrattore più efficiente del gruppo  $-\text{CH}_3$  dell'acido acetico. Quindi, l'acido tricloroacetico è l'acido più forte. (b) Il gruppo  $-\text{CH}_3$  dell'acido acetico ha proprietà di elettrondonatore, il che lo rende meno elettronattrattore dello  $-\text{H}$  legato al carbossile nell'acido formico; quest'ultimo è quindi leggermente più forte dell'acido acetico. L'ordine è  $\text{CCl}_3\text{COOH} \gg \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$ .

**11.57** (a)  $\text{pH} = 2,72$ ,  $\text{pOH} = 11,28$ , 0,95%; (b)  $\text{pH} = 0,85$ ,  $\text{pOH} = 13,15$ , 70%; (c)  $\text{pH} = 2,22$ ,  $\text{pOH} = 11,78$ , 3,0%. (d) L'acidità aumenta sostituendo gli atomi di idrogeno del metile dell'acido acetico con atomi dotati di superiore elettronegatività, ad esempio cloro.

**11.59** (a)  $K_a = 0,09$ ,  $\text{p}K_a = 1,0$ ; (b)  $K_b = 5,6 \times 10^{-4}$ ,  $\text{p}K_b = 3,25$ .

**11.61**  $\text{pOH} = 3,00$ ,  $\text{pH} = 11,00$ , 1,8%; (b)  $\text{pOH} = 4,38$ ,  $\text{pH} = 9,62$ , 0,026%; (c)  $\text{pOH} = 2,32$ ,  $\text{pH} = 11,68$ , 1,4%; (d)  $\text{pOH} = 3,96$ ,  $\text{pH} = 10,04$ , 2,5%.

**11.63** (a) 0,021 mol·L<sup>-1</sup>; (b) 0,015 mol·L<sup>-1</sup>.

**11.65**  $\text{pH} = 2,58$ ;  $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$ .

**11.67**  $\text{pH} = 11,83$ ;  $K_b = 4,8 \times 10^{-5}$ .

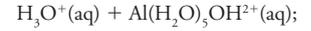
**11.69**  $7,7 \times 10^{-9}$ .

**11.71** (a) Minore di 7,  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$ ; (b) maggiore di 7,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ;

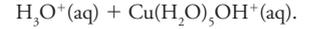
(c) maggiore di 7,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ;

(d) neutro;

(e) minore di 7,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$



(f) minore di 7,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$



**11.73** (c) < (a) < (b) < (d). (d) è una base debole, il pH è massimo; (c) è un acido debole ma la concentrazione elevata conferisce alla soluzione il pH più basso; (a) è un acido forte, ma la concentrazione è bassa; (b) è l'acido coniugato di  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ( $K_b = 3,6 \times 10^{-4}$ ) con  $K_a = 2,8 \times 10^{-11}$ , che è un acido debolissimo.

**11.75** (a) 9,28; (b) 5,00; (c) 3,06; (d) 11,04.

**11.77** 5,42.

**11.79**  $\text{HBrO}$ .

**11.81** (a)  $1,8 \times 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>; (b) 5,26.

**11.83** 6,113.

**11.85** 0,80.

**11.87** (a) 4,18; (b) 1,28; (c) 3,80.

**11.89** (a) 4,37; (b) 4,37.

**11.91** (a) 4,55; (b) 6,17.

**11.93**  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,0455$  mol·L<sup>-1</sup>;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 1,4 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>;  $[\text{CO}_3^{2-}] = 5,6 \times 10^{-11}$  mol·L<sup>-1</sup>;  $[\text{OH}^-] = 7,1 \times 10^{-11}$  mol·L<sup>-1</sup>.

**11.95**  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,3 \times 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup>;  $[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 0,0028$  mol·L<sup>-1</sup>;  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0428$  mol·L<sup>-1</sup>;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,6 \times 10^{-12}$  mol·L<sup>-1</sup>.

**11.97** (a)  $\text{HA}^-$ ; (b)  $\text{A}^{2-}$ ; (c)  $\text{H}_2\text{A}$ .

**11.99**  $[\text{HSO}_3^-] = 0,14$  mol·L<sup>-1</sup>;  $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 3,2 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>;  $[\text{SO}_3^{2-}] = 0,0054$  mol·L<sup>-1</sup>.

**11.101** (a) 6,54; (b) 2,12; (c) 1,49.

**11.103**  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 6,4 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 8,67 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>,  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 9,5 \cdot 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup>,  $[\text{PO}_4^{3-}] = 3,5 \times 10^{-18}$  mol·L<sup>-1</sup>.

**11.105** 6,174.

**11.107** 7,205.

**11.109**  $1,0 \times 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>.

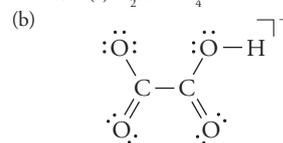
**11.111** (a) 6,35, 7,35; (b) 6,34, 6,96.

**11.113** (a) 6,69, 7,22; (b) 6,64, 6,92.

**11.115** (a) L'acido (1) è più forte in quanto totalmente dissociato. (b) L'acido (3) ha la base coniugata più forte essendo l'acido più debole. (c) L'acido (3) ha il  $\text{p}K_a$  più grande. Poiché  $\text{p}K_a = -\log K_a$ , il valore più piccolo di  $K_a$  comporterà il valore più grande di  $\text{p}K_a$ .

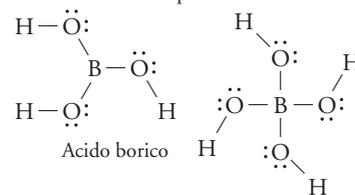
**11.117** Il moto apparente degli ioni idronio e ossidrilici non è influenzato dalla diffusione come accade in genere per gli ioni; essi si formano e si riformano a seguito del trasferimento di protoni da e verso le molecole d'acqua in soluzione. L'autoprotolisi rende possibile il rapido trasferimento di protoni tra le molecole d'acqua.

**11.119** (a)  $\text{C}_2\text{HNaO}_4^-$ .



(c) ossalato di sodio, anfiprotico, 2,71.

**11.121** La struttura di Lewis per l'acido borico è



Base coniugata

(a) No. (b) L'acido borico agisce da acido di Lewis perché accetta una coppia elettronica ( $\text{OH}^-$ ) dall'acqua, ma la sua acidità non è legata alla dissociazione.

**11.123** (a) L'acido nitroso agirà da acido forte poiché la sua base coniugata,

lo ione nitrito, è una base più debole dello ione acetato. La presenza degli ioni acetato sposterà l'equilibrio di trasferimento protonico dell'acido nitroso verso i prodotti ( $\text{NO}_2^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) consumando l' $\text{H}_3\text{O}^+$ , ciò determinerà un aumento della  $K_a$  apparente dell'acido nitroso. L'acido carbonico è più debole dell'acido acetico, per cui l'equilibrio non si sposta. (b) L'ammoniaca agirà da base forte perché il suo acido coniugato, lo ione ammonio, è un acido più debole dell'acido acetico. La presenza dell'acido acetico sposterà l'equilibrio di trasferimento protonico dell'ammoniaca verso i prodotti ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{OH}^-$ ) consumando  $\text{OH}^-$ , ciò determinerà un aumento della  $K_b$  apparente dell'ammoniaca.

11.125  $6,9 \times 10^{-4}$ .

11.127 (a)  $\text{D}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{D}_3\text{O}^+ + \text{OD}^-$ ; (b) 14,870; (c)  $3,67 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d)  $\text{pD} = \text{pOD} = 7,435$ ; (e)  $\text{pD} + \text{pOD} = \text{p}K_{\text{D}_2\text{O}} = 14,870$ .

11.129 Percentuale di deprotonazione pari al 2,9%; 271 K.

11.131  $1,3 \times 10^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

11.133 La maggior differenza tra le costanti di acidità  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  dell'acido ossalico rispetto a quelle dell'acido adipico è dovuta alle differenze strutturali tra i due acidi. L'acido adipico ha quattro gruppi  $\text{CH}_2$  tra i due gruppi carbossilici e ciò determina una maggior delocalizzazione elettronica che stabilizza l'anione carbossilico. Come conseguenza, i due protoni dell'acido adipico si rimuovono facilmente quasi simultaneamente. Per questa ragione i due valori di  $\text{p}K_a$  sono così vicini. L'acido ossalico, invece, non ha gruppi  $\text{CH}_2$  tra i due gruppi carbossilici e una minor delocalizzazione elettronica dell'anione comporta una differenza maggiore tra i valori di  $\text{p}K_a$ .

11.135 (a) La concentrazione di  $\text{HbO}_2^-$  è più bassa nei tessuti. (b) La concentrazione di  $\text{HbO}_2^-$  aumenterà.

11.137 (a)  $\text{CO}_2$  reagirà con l'acqua per formare l'acido carbonico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Si determina la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Nelle condizioni specificate,  $\text{pH} = 5,75$ . (b)  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{HCO}_3^-] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,2 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c) 50 kg; (d) 4,82; (e) 4,52; (f) 86,9 kg.

## Capitolo 12

12.1 (a) Aggiungendo acetato di sodio alla soluzione di acido acetico, diminuisce la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$ , perché l'equilibrio  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$  si sposta verso sinistra onde attenuare la sollecitazione imposta dall'aumento di  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ . (b) Aggiungendo HCl alla soluzione di acido benzoico la percentuale di quest'ultimo che si deprotona diminuisce, perché l'equilibrio  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq})$  si sposta verso sinistra onde attenuare la sollecitazione imposta dall'aumento di  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (principio di Le Chatelier). (c) Aggiungendo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solido alla soluzione di ammoniaca, la concentrazione di  $\text{OH}^-$  diminuisce, perché l'equilibrio  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  si sposta verso sinistra onde attenuare la sollecitazione imposta dall'aumento di  $[\text{NH}_4^+]$ . (Principio di Le Chatelier). Poiché  $[\text{OH}^-]$  diminuisce,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  aumenta e il pH diminuisce.

12.3 (a)  $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,08$ ,  $K_a = 8,3 \times 10^{-4}$ ; (b) 2,77.

12.5 (a)  $6,1 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $1,7 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d)  $5,9 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

12.7 (a)  $\text{pH} = 1,62$ ,  $\text{pOH} = 12,38$ ; (b)  $\text{pH} = 1,22$ ,  $\text{pOH} = 12,78$ ; (c)  $\text{pH} = 1,92$ ,  $\text{pOH} = 12,08$ .

12.9 (a) 9,46; (b) 9,71; (c) 9,31.

12.11 (a)  $\text{pH} = 6,3$ , variazione di 1,5; (b)  $\text{pH} = 4,58$ , variazione di  $-0,17$ .

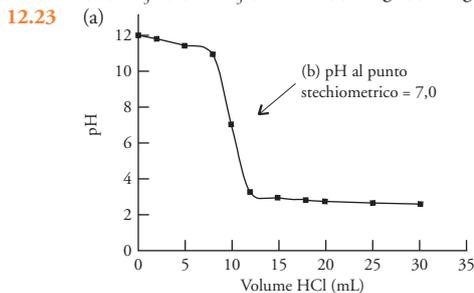
12.13 Il pH aumenta di 1,16.

12.15  $[\text{ClO}^-]/[\text{HClO}] = 9,3 \times 10^{-2}$ .

12.17 (a) 2-4; (b) 3-5; (c) 11,5-13,5; (d) 6-8; (e) 5-7.

12.19 (a)  $\text{HClO}_2$  e  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{p}K_a = 2,00$ ; (b)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{p}K_a = 7,21$ ; (c)  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  e  $\text{NaCH}_2\text{ClCO}_2$ ,  $\text{p}K_a = 2,85$ ; (d)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{p}K_a = 12,68$ .

12.21 (a)  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 5,6$ ; (b) 77 g; (c) 1,8 g; (d)  $2,8 \times 10^2 \text{ mL}$ .



(b) 10 mL; (c) 5 mL.

12.25 (a)  $9,17 \times 10^{-3} \text{ L}$ ; (b) 0,0183 L; (c)  $0,0635 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d) 2,25.

12.27 (a)  $234 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b) 3,82.

12.29 (a) 13,04; (b) 12,82; (c) 12,55; (d) 7,00; (e) 1,80; (f) 1,55.

12.31 79,4%.

12.33 (a) 2,89; (b) 4,56; (c) 12,5 mL; (d) 4,75; (e) 25,0 mL; (f) 8,72.

12.35 (a) 11,20; (b) 8,99; (c) 11 mL; (d) 9,25; (e) 22 mL; (f) 5,24; (g) rosso metile.

12.37 (a) Acido debole perché il pH iniziale dell'acido è uguale a 5,0 e il punto stechiometrico cade a  $\text{pH} = 10$  (l'anione è una base). (b)  $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $K_a = 10^{-7,5} = 3 \times 10^{-8}$ ; (d)  $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (e)  $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; (f) fenolftaleina.

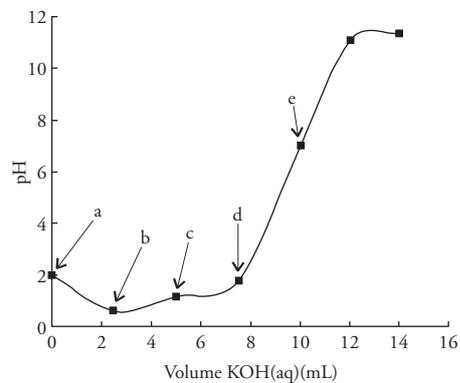
12.39 Il pH al punto stechiometrico è 8,8 e giace entro l'intervallo di (c) blu timolo e (d) fenolftaleina.

12.41 Esercizio 12.33, blu timolo o fenolftaleina; esercizio 12.35, rosso di metile o verde di bromocresolo.

12.43 (a) 37,4 mL; (b) 74,8 mL; (c) 112 mL.

12.45 (a) 22,0 mL; (b) 44,0 mL.

12.47 (a)



a: punto iniziale, b: primo punto intermedio, c: primo punto stechiometrico, d: secondo punto intermedio, e: secondo punto stechiometrico. Nota: (i) il pH iniziale è più alto rispetto ai punti b e c perché si assume che la concentrazione iniziale  $[\text{H}^+]$  derivi esclusivamente dalla prima dissociazione (in realtà, contribuisce anche la seconda dissociazione); (ii) poiché i due valori di  $\text{p}K_a$  dell'acido tiosolfonico sono vicini, si può osservare una curva unica di titolazione. In una titolazione acquosa reale, i due protoni verrebbero titolati contemporaneamente. (b) c: 5,0 mL; e: 10 mL. (c) Primo punto stechiometrico: 1,2, secondo punto stechiometrico: 7,0.

12.49 (a) 1,89; (b) 1,96; (c) 11,6.

12.51 (a) 4,66; (b) 2,80; (c) 7,21.

12.53 (a)  $7,7 \times 10^{-13}$ ; (b)  $1,7 \times 10^{-14}$ ; (c)  $5,3 \times 10^{-3}$ ; (d)  $6,9 \times 10^{-9}$ .

12.55  $1,0 \times 10^{-12}$ .

12.57 (a)  $1,30 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $9,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

12.59 (a)  $8,0 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $1,2 \times 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $4,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d)  $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

12.61 (a)  $1,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $3,1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d)  $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

12.63 (a)  $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $2,7 \times 10^{-2} \mu\text{g}$ .

12.65 (a) 6,00; (b) 6,18.

12.67 (a) Si forma precipitato; (b) non si forma precipitato.

12.69 (a) Dal primo all'ultimo:  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; (b)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipita a  $\text{pH} \approx 7$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{pH} \approx 10$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{pH} \approx 13$ .

12.71 Il carbonato, perché la differenza di solubilità è maggiore.

12.73  $1,8 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

12.75 (a)  $\text{CaF}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HF}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ ,  $K = K_w K_b^2 = (4,0 \times 10^{-11})(2,9 \times 10^{-11})^2 = 3,4 \times 10^{-32}$ ; (b)  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

12.77  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

12.79 I due sali si distinguono per la loro solubilità in  $\text{NH}_3$  1,0 M (o altra concentrazione idonea).  $\text{AgCl}$  si discioglie, la maggior parte di  $\text{AgI}$  no.

12.81 Per procedere all'analisi qualitativa occorre innanzitutto disciogliere il campione, cosa fattibile riscaldandolo con  $\text{HNO}_3$  concentrato, e poi diluendo la soluzione risultante. Non è possibile fare uso di  $\text{HCl}$  o di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , perché

alcuni dei composti formati sarebbero insolubili, mentre i nitrati si disciolgono tutti. Dopo aver disciolto e diluito il campione si può aggiungere una soluzione contenente ioni cloruro, che farà precipitare  $\text{Ag}^+$  come  $\text{AgCl}$ , lasciando in soluzione bismuto e nichel fintantoché la soluzione rimane acida. La soluzione residua si può ora trattare con  $\text{H}_2\text{S}$ , e in ambiente acido precipiterà  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , ma non  $\text{NiS}$ . Dopo la precipitazione di  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  si eleva il pH della soluzione aggiungendo una base; in seguito a ciò precipita  $\text{NiS}$ .

**12.83** Sia l'acido acetico sia l'acetato devono essere 0,026 M.

**12.85** (a) 2,8; (b) 5,7; (c)  $\text{HOOCCH}_2\text{CO}_2^-$ .

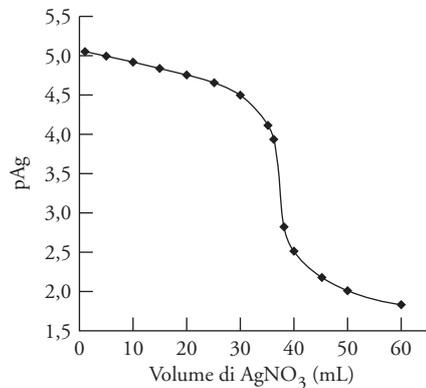
**12.87**  $2,8 \times 10^{-2}$ .

**12.89**  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**12.91** Se i due valori di  $K_a$  di un acido diprotico sono sufficientemente diversi ( $\geq 1000$ ), si potranno osservare due punti stechiometrici, altrimenti ( $< 500$ , per effetto della delocalizzazione elettronica dell'anione), come accade per l'acido tartarico, si osserva un solo punto stechiometrico (vale a dire, i due protoni vengono titolati contemporaneamente). In questo caso la curva di titolazione non presenta un gradino molto evidente poiché le titolazioni dei due protoni si sovrappongono.

**12.93** I valori di  $K_{ps}$  ricavati dalla tabella 12.4 sono:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $1,3 \times 10^{-36}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ,  $5 \times 10^{-22}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $4 \times 10^{-29}$ . Per tutti i sali vale la stessa espressione di  $K_{ps}$ ,  $K_{ps} = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ , per cui il composto con il valore più piccolo di  $K_{ps}$  precipiterà per primo, in questo caso si tratta di  $\text{CuS}$ .

**12.95** (a) 0,0796  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . (b) Al punto stechiometrico  $\text{pAg}^+ = 3,94$ .



**12.97** (a)  $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{aq})$ ; (b)  $5 \times 10^{-7} \text{ mol}$ ; (c) 1,8 ppm.

**12.99**  $-345,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**12.101** (a)  $3 \times 10^{-18} \text{ mol}$ ; (b)  $\text{pH} = 5,8$ , variazione = 0,3.

**12.103** (a) 4,93; (b) 2,08 g.

**12.105** (a)  $9,3 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . (b)  $[\text{OH}^-] = 2,8 \times 10^{-10} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 4,45$ . (c) Il risultato in (b) non è accettabile perché si è trascurato l' $\text{OH}^-$  derivante dall'acqua.  $[\text{OH}^-]_{\text{acqua}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ . In effetti, in soluzione satura di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7}$ , poiché l' $\text{OH}^-$  derivante da  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  è di molto inferiore rispetto a quello derivante dall'acqua;  $\text{pH} = 7$ . (d)  $5,0 \times 10^{-4}$ ; (e) 5,3 g; (f) 60,1%.

## Capitolo 13

**13.1** (a)  $\text{Cr}$  si riduce da  $+6$  a  $+3$ ,  $\text{C}$  si ossida da  $-2$  a  $-1$ ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ ; (c)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ; (d)  $8 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

**13.3** (a)  $4 \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 8 \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 10 \text{H}^+(\text{aq})$ .  $\text{Cl}_2$  è l'ossidante e  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  il riducente. (b)  $2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5 \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ ;  $\text{MnO}_4^-$  è l'ossidante e  $\text{H}_2\text{SO}_3$  il riducente. (c)  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$ ;  $\text{Cl}_2$  è l'ossidante e  $\text{H}_2\text{S}$  il riducente. (d)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HOCl}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ;  $\text{Cl}_2$  è sia ossidante sia riducente.

**13.5** (a)  $3 \text{O}_3(\text{g}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{O}_2(\text{g}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq})$ ;  $\text{O}_3$  è l'ossidante e  $\text{Br}^-$  il riducente. (b)  $3 \text{Br}_2(\text{l}) + 6 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 5 \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ;  $\text{Br}_2$  è sia ossidante sia riducente. (c)  $2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^-(\text{aq}) + 3 \text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ;  $\text{Cr}^{3+}$  è il riducente e  $\text{MnO}_2$  l'ossidante. (d)  $\text{P}_4(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{H}_2\text{PO}_2^-(\text{aq}) + \text{PH}_3(\text{g})$ ;  $\text{P}_4$  è sia ossidante sia riducente.

**13.7** Semireazioni:  $\text{P}_4\text{S}_3(\text{aq}) + 28 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 44 \text{H}^+(\text{aq}) + 38 \text{e}^-$ ;  $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ; reazione complessiva:  $3 \text{P}_4\text{S}_3(\text{aq}) + 38 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 20 \text{H}^+(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 12 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 9 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 38 \text{NO}(\text{g})$ .

**13.9** (a)  $-2,08 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $7,47 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**13.11** (a) Al catodo:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ , all'anodo:  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$ , complessivamente:  $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ ; (b) al catodo:  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ , all'anodo:  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ , complessivamente:  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ ; (c) al catodo:  $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ , all'anodo:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ ; complessivamente:  $2 \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ ; (d) al catodo:  $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$ , all'anodo:  $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , complessivamente:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ; (e) al catodo:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ , all'anodo:  $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ , complessivamente:  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ .

**13.13** (a) Al catodo:  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$ , all'anodo:  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ ;  $\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) | \text{Ni}(\text{s})$ ; (b) Al catodo:  $2[\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})]$ , all'anodo:  $\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$ ;  $\text{Pt}(\text{s}) | \text{I}^-(\text{aq}) | \text{I}_2(\text{s}) || \text{Ce}^{4+}(\text{aq}), \text{Ce}^{3+}(\text{aq}) | \text{Pt}(\text{s})$ ; (c) Al catodo:  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ(\text{catodo}) = +1,36 \text{ V}$ , all'anodo:  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ ,  $E^\circ(\text{anodo}) = 0,00 \text{ V}$ ;  $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq}) | \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}(\text{s})$ ; (d) Al catodo:  $3[\text{Au}^+(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})]$ ,  $E^\circ(\text{catodo}) = +1,69 \text{ V}$ , all'anodo:  $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$ ,  $E^\circ(\text{anodo}) = +1,40 \text{ V}$ ;  $\text{Au}(\text{s}) | \text{Au}^{3+}(\text{aq}) || \text{Au}^+(\text{aq}) | \text{Au}(\text{s})$ .

**13.15** (a) Al catodo:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ ,  $E^\circ(\text{catodo}) = +1,80 \text{ V}$ , all'anodo:  $\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ(\text{anodo}) = +0,07 \text{ V}$ ,  $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Br}^-(\text{aq}) || \text{Ag}^+(\text{aq}) | \text{Ag}(\text{s})$ ; (b) Al catodo:  $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $E^\circ(\text{catodo}) = +1,23 \text{ V}$ , all'anodo:  $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ(\text{anodo}) = +0,40 \text{ V}$ ,  $\text{Pt}(\text{s}) | \text{O}_2(\text{g}) | \text{OH}^-(\text{aq}) || \text{H}^+(\text{aq}) | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}(\text{s})$ ; (c) Al catodo:  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ(\text{catodo}) = +0,49 \text{ V}$ , all'anodo:  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ ,  $\text{Cd}(\text{s}) | \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) | \text{KOH}(\text{aq}) || \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) | \text{Ni}(\text{s})$ .

**13.17** (a)  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (semireazione catodica),  $5[\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-]$  (semireazione anodica); (b)  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{Pt}(\text{s}) | \text{Fe}^{3+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) || \text{H}^+(\text{aq}), \text{MnO}_4^-(\text{aq}), \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) | \text{Pt}(\text{s})$ .

**13.19** (a) +0,75 V; (b) +0,37 V; (c) +0,52 V; (d) +1,52 V.

**13.21** (a)  $E_{\text{cell}}^\circ = E^\circ(\text{catodo}) - E^\circ(\text{anodo}) = +0,96 \text{ V} - (+0,79 \text{ V}) = +0,17 \text{ V}$ ;  $\text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) || \text{NO}_3^-(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq}) | \text{NO}(\text{g}) | \text{Pt}(\text{s})$ ;  $\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ = - (6) (9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1})(+0,17 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}) = -98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(b) Non spontanea. (c)  $E_{\text{cell}}^\circ = E^\circ(\text{catodo}) - E^\circ(\text{anodo}) = +1,33 \text{ V} - (+0,97 \text{ V}) = +0,36 \text{ V}$ ;

$\text{Pt}(\text{s}) | \text{Pu}^{3+}(\text{aq}), \text{Pu}^{4+}(\text{aq}) || \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}), \text{Cr}^{3+}(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq}) | \text{Pt}(\text{s})$ ;  $\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ = - (6) (9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1})(+0,36 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}) = -208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**13.23**  $-0,349 \text{ V}$ .

**13.25** (a)  $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Zn} < \text{Cr}$ ; (b)  $\text{Mg} < \text{Na} < \text{K} < \text{Li}$ ; (c)  $\text{V} < \text{Ti} < \text{Al} < \text{U}$ ; (d)  $\text{Au} < \text{Ag} < \text{Sn} < \text{Ni}$ .

**13.27**  $-1,50 \text{ V}$ .

**13.29** (a) Ossidante:  $\text{Co}^{2+}$ , riducente:  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Pt}(\text{s}) | \text{Ti}^{2+}(\text{aq}), \text{Ti}^{3+}(\text{aq}) || \text{Co}^{2+}(\text{aq}) | \text{Co}(\text{s})$ , +0,09 V; (b) ossidante:  $\text{U}^{3+}$ , riducente:  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{La}(\text{s}) | \text{La}^{3+}(\text{aq}) || \text{U}^{3+}(\text{aq}) | \text{U}(\text{s})$ , +0,73 V; (c) ossidante:  $\text{Fe}^{3+}$ , riducente:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) | \text{Pt}(\text{s})$ , +0,77 V; (d) ossidante:  $\text{O}_3$ , riducente:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{OH}^-(\text{aq}) | \text{O}_3(\text{g}), \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}(\text{s})$ , +0,44 V.

**13.31** (a)  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , +0,27 V. (b) e (c) non favoriscono i prodotti. (d)  $\text{NO}_3^-$ , +1,56 V.

**13.33** (a) +0,743 V; (b) no.

**13.35** (a)  $6 \times 10^{-16}$ ; (b)  $1 \times 10^4$ .

**13.37** (a)  $\text{Pb}^{4+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ ,  $Q = 10^6$ ; (b)  $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 16 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 4 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$ ,  $Q = 1,0$ .

**13.39** (a) +0,030 V; (b)  $+6 \times 10^{-2} \text{ V}$ .

**13.41** (a) +0,067 V; (b) 0,51 V; (c)  $-1,33 \text{ V}$ ; (d) +0,31 V.

**13.43** (a) 1,0; (b)  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**13.45** 2,25.

**13.47** (a)  $1,2 \times 10^{-17}$ . (b) Il valore è più grande di un fattore 10 rispetto a quello riportato in tabella 12.4 ( $1,3 \times 10^{-18}$ ).

**13.49** Sì,  $8,4 \text{ kJ}$  a mole di  $\text{Ag}$ .

**13.51** (a)  $-0,27 \text{ V}$ ; (b) +0,07 V.

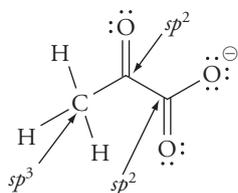
**13.53** (a) Al catodo:  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$ ; (b) all'anodo:  $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$ ; (c) +1,46 V.

**13.55** (a) Acqua; (b) acqua; (c)  $\text{Ni}^{2+}$ ; (d)  $\text{Au}^{3+}$ .

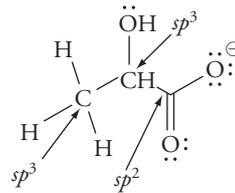
**13.57** (a) 3,3 g; (b) 0,59 L; (c) 0,94 g.

**13.59** (a) 27 h; (b) 0,44 g.

- 13.61 (a) 0,64 A; (b) 0,24 A.  
 13.63 +2.  
 13.65 +4.  
 13.67 (a) Anodo; (b) 0,134 mol; (c) 0,17.  
 13.69 (a) Ossidazione/anodo:  $6 \text{ OH}^-(\text{aq}) + 2 \text{ Al}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{ Al}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 6 \text{ e}^-$ , riduzione/catodo:  $3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) + 3/2 \text{ O}_2(\text{g}) + 6 \text{ e}^- \rightarrow 6 \text{ OH}^-(\text{aq})$ , complessivamente:  $3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{ Al}(\text{s}) + 3/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$ ; (b) +2,06 V.  
 13.71 100 A.  
 13.73 (a)  $\text{KOH}(\text{aq})/\text{HgO}(\text{s})$ ; (b)  $\text{HgO}(\text{s})$ ; (c)  $\text{HgO}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + \text{ZnO}(\text{s})$ .  
 13.75 (a)  $\text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{ HSO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{ H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . (b) Il pH aumenta. La quantità di  $\text{PbO}_2$  diminuisce. La quantità complessiva di piombo nella batteria resta invariata.  
 13.77 (a)  $\text{KOH}(\text{aq})$ ; (b)  $2 \text{ Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{ OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2 \text{ e}^-$ .  
 13.79 Dal confronto dei potenziali di riduzione si evince che Cr si ossida più facilmente di Fe, ne viene che la presenza di Cr ritarda la corrosione di Fe. In corrispondenza del graffio, la superficie è piena di prodotti di ossidazione di Cr che impediscono il contatto del ferro con l'aria e l'acqua.  
 13.81 (a) 57,4%; (b)  $\text{AgCl}$ .  
 13.83 (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  insieme ossidano il ferro. (c) L'acqua è un miglior conduttore se contiene ioni disciolti, in questo modo il processo di formazione della ruggine viene accelerato.  
 13.85 (a) L'alluminio o il magnesio; entrambi si collocano al di sotto del titanio nella serie elettrochimica. (b) Costi, disponibilità e tossicità dei prodotti nei confronti dell'ambiente; (c) Fe potrebbe agire da anodo di una cella elettrochimica se fossero presenti  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cu}^+$ ; quindi potrebbe ossidarsi al punto di contatto. L'acqua contenente ioni disciolti agirebbe da elettrolito.  
 13.87 (a) E; (b) entrambi; (c) nessuno dei due; (d) E°; (e) E.  
 13.89 Al, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au.  
 13.91 -0,92 V.  
 13.93 +0,14 V.  
 13.95 Uno ione carico negativamente fluisce dal catodo all'anodo.  
 13.97 (a)  $\text{Si}$ ,  $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) + 4 \text{ Ag}(\text{s}) \rightarrow 4 \text{ Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ , +0,42 V; (b) sì,  $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{ Ag}(\text{s}) \rightarrow 4 \text{ Ag}^+(\text{aq}) + 4 \text{ OH}^-(\text{aq})$ , +0,05 V.  
 13.99 (a) La riduzione decorre all'elettrodo con concentrazione superiore, vale a dire l'elettrodo di cromo in contatto con  $\text{CrCl}_3(\text{aq})$  1,0 M. (b) Sì; (c) sì; (d) no.  
 13.101 (a)  $1,0 \times 10^{-2}$  M; (b)  $8,5 \times 10^{-17}$ .  
 13.103  $10^{-3}$ .  
 13.105 (a)  $\Delta G_{r1}^\circ = -nFE_1^\circ = \Delta H_{r1}^\circ - T_1\Delta S_{r1}^\circ$ , dove r1 indica la reazione che decorre a  $T_1$ ;  $\Delta G_{r2}^\circ = -nFE_2^\circ = \Delta H_{r2}^\circ - T_2\Delta S_{r2}^\circ$ , dove r2 indica la reazione che decorre a  $T_2$ . Sottraendo la prima reazione dalla seconda si ottiene:  $-nFE_2^\circ + nFE_1^\circ = \Delta H_{r2}^\circ - T_2\Delta S_{r2}^\circ - [\Delta H_{r1}^\circ - T_1\Delta S_{r1}^\circ]$ . Poiché  $\Delta H_{r1}^\circ = \Delta H_{r2}^\circ$ , si ottiene  $nFE_1^\circ - nFE_2^\circ = -T_2\Delta S_{r2}^\circ + T_1\Delta S_{r1}^\circ$ , che può essere riscritta come  $-nFE_1^\circ + nFE_2^\circ = +T_2\Delta S_{r2}^\circ - T_1\Delta S_{r1}^\circ$ . Poiché  $\Delta S_{r1}^\circ = \Delta S_{r2}^\circ = \Delta S_r^\circ$ , si ottiene  $-nFE_1^\circ + nFE_2^\circ = \Delta S_r^\circ(T_2 - T_1)$ ;  $nFE_2^\circ = nFE_1^\circ + \Delta S_r^\circ(T_2 - T_1)$ ;  $E_2^\circ = E_1^\circ + \Delta S_r^\circ(T_2 - T_1)/nF$ ; (b) +1,18 V.  
 13.107 Da 0,08 V a 0,09 V.  
 13.109 (a) +0,26 V, spontanea; (b) La formazione del precipitato  $\text{AgI}$  implica che la concentrazione degli ioni  $\text{Ag}^+$  non sia mai sufficientemente elevata da raggiungere le condizioni necessarie per il decorso della reazione redox. Il prodotto di solubilità  $K_{ps}$  limita le concentrazioni in soluzione, per cui il potenziale redox effettivo non è quello calcolato, che rappresenta il valore quando  $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ M}$  e  $[\text{I}^-] = 1 \text{ M}$ . Se utilizziamo le concentrazioni ricavate dall'equilibrio di solubilità nell'equazione di Nernst, si ottiene il potenziale effettivo pari a -0,68 V.  
 13.111 12.  
 13.113 Da -0,828 V a +0,828 V.  
 13.115 (a) Il grafico del potenziale di cella, E, in funzione di  $\ln[\text{Ag}^+]_{\text{anodo}}$  è lineare con pendenza positiva. (b) Pendenza = 0,025693, corrispondente a  $RT/nF$ ; è in accordo; (c) E°.  
 13.117  $4 \times 10^{-9}$ .  
 13.119 0,205 A.  
 13.121 (a) (i) -0,41 V; (ii) +0,41 V; (b) -0,31 V;  
 (c)



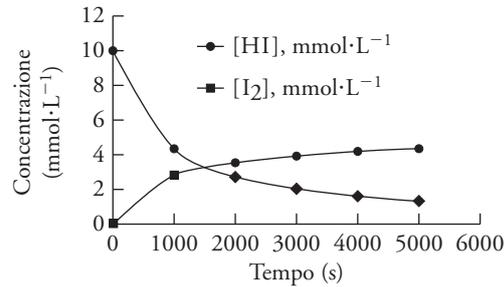
(d)



(e)  $\text{NADH}(\text{aq}) + \text{piruvato} + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NAD}^+(\text{aq}) + \text{lattato}$ ,  $E^* = +0,12 \text{ V}$ ;  $E^\circ = +0,33 \text{ V}$ ; (f)  $-64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (g)  $+1,43 \times 10^{11}$ .

### Capitolo 14

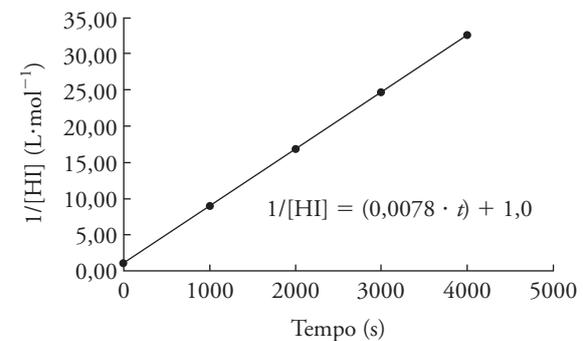
- 14.1 (a) Un terzo; (b) due terzi; (c) due.  
 14.3 (a)  $0,28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b)  $0,14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 14.5 (a)  $3,3 \times 10^{-3} (\text{mol O}_2)\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b)  $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 14.7 (a) e (c)



Si noti che le curve per  $[\text{I}_2]$  ed  $[\text{H}_2]$  sono identiche, si mostra solo la curva relativa a  $[\text{I}_2]$ .

(b) Tempo (s)	Velocità (mmol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
0	0,0060
1000	0,003
2000	0,00098
3000	0,00061
4000	0,00040
5000	0,00031

- 14.9 (a)  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b)  $\text{s}^{-1}$ ; (c)  $\text{mol}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 14.11  $2,2 \times 10^{-4} (\text{mol N}_2\text{O}_5)\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 14.13  $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b) fattore 2.  
 14.15 Velocità =  $k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$ .  
 14.17 (a) A = 1, B = 2, C = 0, ordine complessivo = 3; (b) velocità =  $k[\text{A}][\text{B}]^2$ ; (c)  $2,0 \times 10^{-5} \text{ L}^2\cdot\text{mmol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (d)  $2,9 \times 10^{-6} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 14.19 (a) Velocità =  $k[\text{A}][\text{B}]^2[\text{C}]^2$ ; (b) 5; (c)  $2,85 \times 10^{12} \text{ L}^4\cdot\text{mol}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (d)  $1,13 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 14.21 2,0 mg.  
 14.23 (a)  $6,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; (b)  $9,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; (c)  $5,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .  
 14.25 (a) 5,2 h; (b)  $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c)  $6,5 \times 10^2 \text{ min}$ .  
 14.27 (a) 1065 s; (b) 710 s; (c)  $9,7 \times 10^2 \text{ s}$ ; (d)  $1,1 \times 10^3 \text{ s}$ .  
 14.29 (a)  $0,17 \text{ min}^{-1}$ ; (b) 3,5 min in più.  
 14.31 (a)



- (b) (i)  $7,8 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (ii)  $3,9 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
 14.33 (a)  $7,4 \times 10^2 \text{ s}$ ; (b)  $1,5 \times 10^2 \text{ s}$ ; (c)  $2,0 \times 10^2 \text{ s}$ .

- 14.35 247 min; (b) 819 min; (c) 10,9 g.  
 14.37 (a)  $1,7 \times 10^2$  min; (b)  $3,3 \times 10^3$  min.  
 14.39  $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$ ,  $t_{1/2} = \ln 2/k$ .  
 14.41  $t_{1/2} = 3/(2k[A]_0)$ .  
 14.43  $2AC + B \rightarrow A_2B + 2C$ . L'intermedio è AB.  
 14.45  $CH_2=CHCOOH + HCl \rightarrow ClCH_2CH_2COOH$ ; gli intermedi sono:  $Cl^-$ ,  $CH_2=CHC(OH)^+$  e  $ClCH_2CHC(OH)_2$ .  
 14.47 (a)  $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ ; (b) Stadio 1: velocità =  $k[O_3][NO]$ , bimolecolare; stadio 2: velocità =  $k[NO_2][O]$ , bimolecolare; (c)  $NO_2$ ; (d) NO.  
 14.49 Velocità =  $k[NO][Br_2]$ .  
 14.51 Se il meccanismo (a) fosse corretto, la velocità sarebbe velocità =  $k[NO_2][CO]$ . Ma questa espressione non si accorda con i dati sperimentali e il meccanismo ipotizzato può essere scartato. Per il meccanismo (b) velocità =  $k[NO_2]^2$  per lo stadio lento. Lo stadio 2 non influenza la velocità complessiva, ma è necessario per ottenere la reazione complessiva corretta, quindi questo meccanismo si accorda con i dati sperimentali. Il meccanismo (c) non è corretto, e ciò si evince dall'espressione della velocità per lo stadio lento, velocità =  $k[NO_3][CO]$ . [CO] non può essere eliminata dall'espressione per ottenere i dati sperimentali che non la comprendono.  
 14.53 (a) Vero. (b) Falso. All'equilibrio le velocità delle reazioni diretta e inversa sono uguali, ciò non è vero per le costanti cinetiche. (c) Falso. Aumentando la concentrazione di un reagente aumenta la velocità senza che vi sia alcun effetto sulla costante cinetica.  
 14.55 La velocità complessiva di formazione di A è velocità =  $-k[A] + k'[B]$ . Il primo termine rende conto della reazione diretta ed è negativo perché in tale reazione [A] si consuma. Il secondo termine, positivo, è relativo alla reazione inversa che aumenta [A]. Data la stechiometria 1:1 della reazione, se B non è presente all'inizio della reazione, [A] e [B] in qualsiasi istante sono legate dall'equazione  $[A] + [B] = [A]_0$  dove  $[A]_0$  è la concentrazione iniziale di A. Quindi la legge cinetica può essere scritta come:

$$d[A]/dt = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

La soluzione di questa equazione differenziale del primo ordine è

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k' + k} [A]_0$$

Per  $t \rightarrow \infty$  il termine esponenziale al numeratore tende a zero e le concentrazioni raggiungono i valori di equilibrio dati da

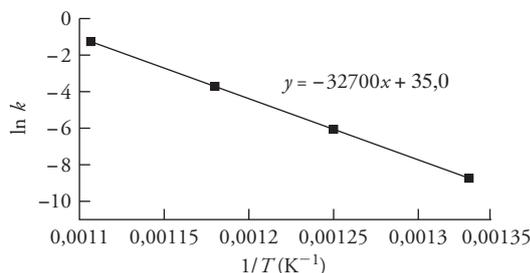
$$[A]_{eq} = k'[A]_0 / (k' + k) \text{ e } [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_{eq} = k[A]_0 / (k + k')$$

Facendo il rapporto dei prodotti rispetto ai reagenti si ottiene:

$$[B]_{eq} / [A]_{eq} = k/k' = K$$

dove  $K$  è la costante di equilibrio della reazione.

14.57



(a)  $2,72 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (b)  $0,088 \text{ s}^{-1}$ .

14.59  $39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

14.61  $2,5 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

14.63  $9,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

14.65 (a) 0,676. (b) Endotermico. (c) L'innalzamento di temperatura determina un maggior aumento della costante cinetica della reazione caratterizzata dall'energia di attivazione più elevata rispetto a quella della reazione avente una barriera energetica più bassa. Ci si aspetta che la velocità della reazione diretta aumenti molto più della velocità della reazione inversa.  $k$  aumenterà molto più di  $k'$  e conseguentemente aumenterà la costante di equilibrio  $K$ . Tutto ciò si accorda con il principio di Le Chatelier.

14.67 (a)  $6 \times 10^8$ ; (b)  $3 \times 10^7$ .

14.69  $81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

14.71 La reazione complessiva è  $RCN + H_2O \rightarrow RC(=O)NH_2$ . Gli intermedi sono  $RC(=N^-)$  e  $RC(=NH)OH$ . Lo ione ossidrile funge da catalizzatore della reazione.

14.73 (a) Falso. Un catalizzatore aumenta sia la velocità della reazione diretta sia la velocità della reazione inversa fornendo un meccanismo completamente diverso. (b) Vero, anche se il catalizzatore può avvelenarsi perdendo la propria attività. (c) Falso. In presenza di un catalizzatore la reazione segue un percorso del tutto differente. (d) Falso. La posizione di equilibrio non è influenzata dalla presenza di un catalizzatore.

14.75 (a) Per ricavare l'equazione cinetica di Michaelis-Menten, si parte sfruttando l'approssimazione dello stato stazionario, ponendo uguale a zero la variazione di concentrazione dell'intermedio ES:

$$d[ES]dt = k_1[E][S] - k_1'[ES] - k_2[ES] = 0.$$

$$\text{Risistemandosi si ottiene } [E][S] = [(k_2 + k_1')/k_1][ES] = K_M[ES].$$

La concentrazione complessiva dell'enzima legato e non legato,  $[E]_0$ , è data da  $[E]_0 = [E] + [ES]$ , e quindi,  $[E] = [ES] - [E]_0$ . Sostituendo questa espressione di [E] nella precedente equazione, si ottiene  $([ES] - [E]_0)[S] = K_M[ES]$ .

Risistemandosi per ricavare [ES], si ottiene  $[ES] = [E]_0[S]/(K_M + [S])$ .

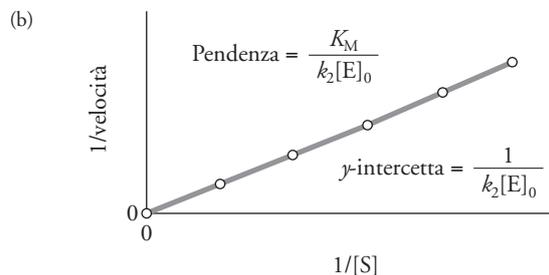
Dal meccanismo, la velocità di formazione del prodotto è data da velocità =  $k_2[ES]$ . Sostituendo la precedente equazione di [ES] si ottiene

$$\text{velocità} = k_2[E]_0[S]/(K_M + [S]),$$

l'equazione cinetica di Michaelis-Menten che può essere sistemata per ottenere

$$\frac{1}{\text{velocità}} = \frac{K_M}{k_2[E]_0[S]} + \frac{1}{k_2[E]_0}.$$

Riportando in grafico  $1/\text{velocità}$  in funzione di  $1/[S]$ , si ottiene una retta di pendenza  $K_M/k_2[E]_0$  e di intercetta  $1/k_2[E]_0$ .



14.77 (a) Velocità =  $k[NO]^2$ , bimolecolare; (b) velocità =  $k[Cl_2]$ , unimolecolare; (c) velocità =  $k[NO_2]^2$ , bimolecolare; (d) b e c.

14.79 (a)  $CH_3CH=CHCH_2Br$  poiché la carica positiva dell'intermedio di reazione si trova su un carbonio primario. Ciò si accorda anche con l'osservazione sperimentale che tale prodotto predomina ad alte temperature quando vi è sufficiente energia per superare la barriera dell'energia di attivazione. (b) Il controllo cinetico si instaura a basse temperature poiché la minore energia di attivazione comporta una costante cinetica più elevata e quindi una velocità maggiore.

14.81  $2,3 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

14.83 (a) 5s; (b) A  $t = 8$  s ci saranno quattro molecole.

14.85 (a)  $CH_3CHO \rightarrow CH_3 + CHO$ , unimolecolare,  $[CH_3 \cdots \cdots CHO]^\ddagger$

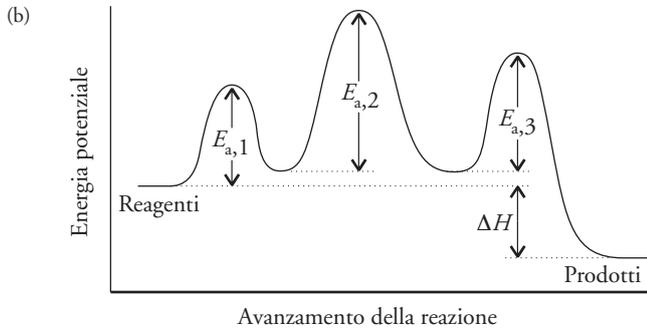
(b)  $2I \rightarrow I_2$ , termolecolare,  $[I \cdots \cdots I \cdots \cdots Ar]^\ddagger$

(c)  $O_2 + NO \rightarrow NO_2 + O$ , bimolecolare,  $[O \cdots \cdots O \cdots \cdots NO]^\ddagger$ .

14.87 13,5 mg.

14.89 La velocità prevista per il meccanismo (i) è velocità =  $k[C_{12}H_{22}O_{11}]$ , mentre quella prevista per il meccanismo (ii) è velocità =  $k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O]$ . La velocità del meccanismo (ii) è di pseudoprimo ordine in soluzioni di saccarosio diluite poiché la concentrazione dell'acqua può considerarsi costante. Pertanto, in soluzioni diluite i dati cinetici non consentono di distinguere tra i due meccanismi. Nelle soluzioni di saccarosio fortemente concentrate, però, la concentrazione dell'acqua cambia nel corso della reazione. Come conseguenza, se il meccanismo (ii) è corretto la cinetica mostrerà una dipendenza del primo ordine dalla concentrazione di  $H_2O$  mentre il meccanismo (i) prevede che la velocità sia indipendente da  $[H_2O]$ .

**14.91** (a) Se lo stadio 2 è lento, se lo stadio 1 è un equilibrio veloce e se lo stadio 3 è anch'esso veloce, allora si può proporre la legge cinetica velocità =  $k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$ . Considerando l'equilibrio dello stadio 1:  $k_1[\text{NO}]^2 = k_1'[\text{N}_2\text{O}_2]$ ;  $[\text{N}_2\text{O}_2] = (k_1/k_1')[\text{NO}]^2$ . Sostituendo nell'equazione cinetica proposta si ottiene velocità =  $k_2(k_1/k_1')[\text{NO}]^2[\text{H}_2] = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$  dove  $k = k_2(k_1/k_1')$ . Le ipotesi sopra formulate si accordano con la legge cinetica sperimentale; quindi, lo stadio 2 è quello lento.



- 14.93** 75  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
**14.95**  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
**14.97** (a) Tre stadi; (b) primo stadio; (c) terzo stadio; (d) due; (e) nessuno.  
**14.99** (a) ClO è l'intermedio di reazione; Cl è il catalizzatore. (b) Cl, ClO, O, O<sub>2</sub>. (c) Gli stadi 1 e 2 sono di propagazione. (d)  $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ .  
**14.101** Per una reazione del terzo ordine,  
 $t_{1/2} \propto 1/[\text{A}]_0^2$  ossia  $t_{1/2} = \text{costante}/[\text{A}]_0^2$   
 (a) primo tempo di dimezzamento =  $t_1 = t_{1/2} = \text{costante}/[\text{A}]_0^2$   
 (b) secondo tempo di dimezzamento =  $t_2 = \text{costante}/(1/2[\text{A}]_0)^2 = 4(\text{costante})/[\text{A}]_0^2 = 4 t_1$ ; tempo complessivo =  $t_1 + t_2 = t_1 + 4 t_1 = 5 t_1 = t_{1/4}$   
 (c) terzo tempo di dimezzamento =  $t_3 = \text{costante}/(1/4[\text{A}]_0)^2 = 16(\text{costante})/[\text{A}]_0^2 = 16 t_1$ ; quarto tempo di dimezzamento =  $t_4 = \text{costante}/(1/8[\text{A}]_0)^2 = 64(\text{costante})/[\text{A}]_0^2 = 64 t_1$ ; tempo complessivo =  $t_1 + t_2 + t_3 + t_4 = t_1 + 4 t_1 + 16 t_1 + 64 t_1 = 85 t_1 = t_{1/16}$ .  
**14.103** Sono lineari i seguenti grafici: (b), (c), (d), (f) e (g).  
**14.105** (a) La reazione complessiva è  $\text{OCl}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{OI}^- + \text{Cl}^-$ . (b) velocità =  $k_2 k_1 / k_1' [\text{OCl}^-][\text{I}^-]/[\text{OH}^-]$ .  
 (c) La velocità diminuirà con l'aumentare del pH. (d) Se la reazione è eseguita in un solvente organico, allora la concentrazione dell'acqua deve essere inclusa nel calcolo della concentrazione di equilibrio di HOCl: velocità =  $k_2 k_1 / k_1' [\text{OCl}^-][\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}]/[\text{OH}^-]$ .

**14.107** Per ottenere l'espressione di  $t_{1/2}$  in termini di  $n$ , bisogna calcolare integrali del tipo

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^n} = -k \int_0^t dt = -kt$$

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[\text{A}]^{n-1}} - \frac{1}{[\text{A}]_0^{n-1}} \right) = kt$$

Si ottiene allora l'espressione di  $t_{1/2}$

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{2^{n-1}}{[\text{A}]_0^{n-1}} - \frac{1}{[\text{A}]_0^{n-1}} \right) = kt_{1/2}$$

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{2^{n-1} - 1}{[\text{A}]_0^{n-1}} \right) = kt_{1/2}$$

L'espressione di  $t_{3/4}$  si può ottenere ponendo  $[\text{A}] = \frac{1}{4}[\text{A}]_0$

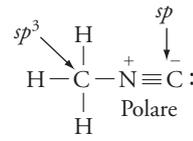
$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{4^{n-1}}{3^{n-1}[\text{A}]_0^{n-1}} - \frac{1}{[\text{A}]_0^{n-1}} \right) = kt_{3/4}$$

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{(4/3)^{n-1} - 1}{[\text{A}]_0^{n-1}} \right) = kt_{3/4}$$

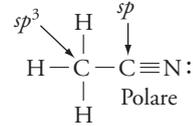
Il rapporto  $t_{1/2}/t_{3/4}$  è dato da

$$t_{1/2}/t_{3/4} = \left( \frac{2^{n-1} - 1}{(4/3)^{n-1} - 1} \right)$$

**14.109** (a) Metil isonitrile



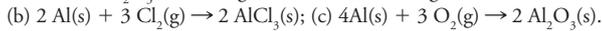
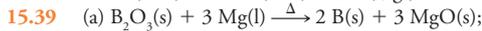
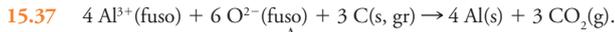
Cianometano



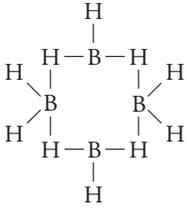
- (b) -43  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cianometano. (c)  $k = 4,04 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ ,  $t = 7,12 \times 10^{13} \text{ s}$ .  
 (d) Poiché la reazione di isomerizzazione è esotermica ( $\Delta H^\circ = -43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), nel profilo energetico il prodotto giace più in basso del reagente. (e) 474 K. (f) L'argon funge da partner collisionale. Le collisioni tra  $\text{CH}_3\text{NC}(\text{g})$  e gli atomi di argon forniscono l'energia necessaria a superare la barriera di attivazione e fanno sì che la reazione di isomerizzazione proceda verso il prodotto. Gli atomi di argon fungono anche da serbatoio energetico, accettando l'energia rilasciata nel corso della reazione di isomerizzazione. (g) A elevate concentrazioni di argon, le collisioni che portano alla reazione coinvolgono  $\text{CH}_3\text{NC}(\text{g})$  e atomi di argon:  $\text{CH}_3\text{NC}(\text{g}) + \text{Ar}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}(\text{g}) + \text{Ar}(\text{g})$ . Considerando questa reazione elementare, si potrebbe prevedere che la reazione sia del primo ordine rispetto a  $\text{CH}_3\text{NC}(\text{g})$  e del primo ordine complessivo posto che la concentrazione di Ar(g) sia elevata e costante. Se, però, la concentrazione di Ar(g) viene ridotta notevolmente, la reazione di isomerizzazione procede a seguito di collisioni tra molecole di  $\text{CH}_3\text{NC}(\text{g})$  per cui sarebbe del secondo ordine in  $\text{CH}_3\text{NC}(\text{g})$ .

### Capitolo 15

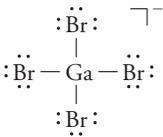
- 15.1** (a) Azoto; (b) potassio; (c) gallio, (d) iodio.  
**15.3** (a) Zolfo; (b) selenio; (c) sodio; (d) ossigeno.  
**15.5** Tellurio < selenio < ossigeno.  
**15.7** (a) Antimonio; (b) l'antimonio possiede la carica nucleare effettiva più elevata.  
**15.9** (a) Ione bromuro; (b) il bromuro è il più voluminoso.  
**15.11**  $2 \text{ K}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ KH}(\text{s})$ .  
**15.13** (a) Salino; (b) molecolare; (c) molecolare; (d) metallico.  
**15.15** (a) Acido; (b) anfotero; (c) acido; (d) basico.  
**15.17** (a) CO<sub>2</sub>; (b) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
**15.19** (a)  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g})$ . Numero di ossidazione di C in  $\text{C}_2\text{H}_2$  = -1, di C in  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  = -2, il carbonio si è ridotto. (b)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ; (c)  $\text{BaH}_2(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2 \text{ H}_2(\text{g})$ .  
**15.21** (a)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{luce}} 2 \text{ HCl}(\text{g})$ ;  
 (b)  $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{ Na}(\text{l}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{ NaH}(\text{s})$ ;  
 (c)  $\text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{ PH}_3(\text{g})$ ; (d)  $2 \text{ Cu}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CuH}(\text{s})$ .  
**15.23** L'andamento dei dati è prevalentemente riconducibile all'andamento dell'elettronegatività dell'atomo centrale (N < O < F), che conferisce a F una maggior carica negativa, per attrarre H da un'altra molecola HF.  
**15.25** Il Litio è l'unico elemento del gruppo 1 che reagisce direttamente con l'azoto per formare il nitruro di litio; reagisce con l'ossigeno per formare prevalentemente l'ossido, mentre gli altri elementi del gruppo formano perossidi e superossidi. Il litio mostra la relazione diagonale che è tipica di molti elementi all'inizio dei gruppi. In molti dei suoi composti il litio assomiglia al magnesio. Questo comportamento è riconducibile al piccolo raggio ionico di Li<sup>+</sup>, 58 pm, prossimo al raggio ionico di Mg<sup>2+</sup>, 72 pm, ma sostanzialmente più piccolo di quello di Na<sup>+</sup>, 102 pm.  
**15.27** (a)  $4 \text{ Na}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ Na}_2\text{O}(\text{s})$ ;  
 (b)  $6 \text{ Li}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{ Li}_3\text{N}(\text{s})$ ;  
 (c)  $2 \text{ Na}(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{ NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ ;  
 (d)  $4 \text{ KO}_2(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 4 \text{ KOH}(\text{s}) + 3 \text{ O}_2(\text{g})$ .  
**15.29**  $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2(\text{g})$ .  
**15.31** (a)  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ ; (b) -57,33  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
**15.33** (a)  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{ HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ ;  
 (b)  $\text{Ca}(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ ;  
 (c)  $\text{BaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   
**15.35** (a)  $\text{Cl}:\ddot{\text{Cl}}-\text{Be}-\ddot{\text{Cl}}:\text{Cl} \quad \text{Mg}^{2+} \quad 2\left[:\ddot{\text{Cl}}:\right]^-$ ;  
 MgCl<sub>2</sub> è ionico; BeCl<sub>2</sub> è un composto molecolare; (b) 180°; (c) sp.



15.41 Gli atomi H a ponte e i gli atomi B tetracoordinati hanno carica formale -1; gli atomi H terminali e gli atomi H tricoordinati hanno carica formale 0.



15.43  $\text{GaBr}_4^-$  ha geometria tetraedrica.



15.45 Il silicio è abbondantemente diffuso nella crosta terrestre in forma di silicati nelle rocce e di biossido di silicio nella sabbia. E' ottenuto dalla quarzite, una forma del quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), secondo il seguente processo: (1) riduzione in fornace ad arco elettrico,  $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{s, grezzo}) + 2 \text{CO}(\text{g})$ . (2) Purificazione del prodotto grezzo in due stadi,  $\text{Si}(\text{s, grezzo}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{l})$  seguito da riduzione con idrogeno a elemento puro,  $\text{SiCl}_4(\text{l}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s, puro}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$ .

15.47 (a) +4; (b) +4; (c) +4.

15.49 (a)  $\text{MgC}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$  (acido-base); (b)  $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{PbO}(\text{s}) + 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  (redox).

15.51  $\Delta H_f^\circ = 689,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_f^\circ = 360,85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_f^\circ = 582,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 1912 K.

15.53 -3:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{NH}_2^-$ ; -2:  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ; -1:  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; 0:  $\text{N}_2$ ; +1:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$ ; +2:  $\text{NO}$ ; +3:  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}^+$ ; +4:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; +5:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{NO}_2\text{F}$ .

15.55  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ; 6,4 kg.

15.57 (a) 0,35 L; (b) volume maggiore. (c) Le azidi metalliche sono ottimi esplosivi perché lo ione azide è termodinamicamente instabile rispetto alla produzione di  $\text{N}_2(\text{g})$ , essendo il triplo legame  $\text{N}\equiv\text{N}$  molto forte ed essendo la produzione di un gas entropicamente favorita.

15.59  $\text{N}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{aq})$

$\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{HNO}_2(\text{aq})$

$\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{HNO}_3(\text{aq})$

15.61 (a) Tra le molecole di ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) può instaurarsi il legame a idrogeno, tra quelle di  $\text{NF}_3$  no.

15.63 (a)  $4 \text{Li}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ ;

(b)  $2 \text{Na}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ ;

(c)  $2 \text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4 \text{HF}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$ ;

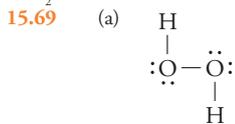
(d)  $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$ .

15.65 (a)  $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ;

(b)  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ ;

(c)  $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \xrightarrow{300^\circ\text{C, Al}_2\text{O}_3} 3 \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

15.67 L'acqua e l'ammoniaca possiedono entrambe quattro gruppi legati all'atomo centrale, per cui hanno geometria elettronica (secondo il modello VSEPR) tetraedrica.  $\text{H}_2\text{O}$ , tuttavia, ha due coppie elettroniche non condivise, mentre  $\text{NH}_3$  ne possiede solo una, ciò spiega il momento di dipolo più elevato di  $\text{H}_2\text{O}$ .



L'angolo di legame previsto è  $< 109,5^\circ$ , il valore effettivo è  $97^\circ$ .

(b)  $\text{Cu}^+$  e (c)  $\text{Mn}^{2+}$  si ossideranno.

15.71 13,11 (13,12 non trascurando  $K_{a2}$ ).

15.73 L'acido è tanto più forte quanto più debole risulta il legame H-X. Il legame più debole è presente in  $\text{H}_2\text{Te}$ , il più forte in  $\text{H}_2\text{O}$ . La forza degli acidi segue quindi l'ordine  $\text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$ .

15.75 (a) +1; (b) +4; (c) +7; (d) +5.

15.77 (a)  $4 \text{KClO}_3(\text{l}) \xrightarrow{\Delta} 3 \text{KClO}_4(\text{s}) + \text{KCl}(\text{s})$ ;

(b)  $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HBrO}(\text{aq}) + \text{HBr}(\text{aq})$ ;

(c)  $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{NaHSO}_4(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{g})$ ;

(d) (a) e (b) sono reazioni redox; (c) è una reazione acido-base di Brønsted.

15.79 (a)  $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$ .

(b) Il numero di ossidazione di Cl aumenta di +7, per cui  $\text{HClO}_4$  sarà l'agente ossidante più forte.

15.81  $:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{Cl}}:$ ,  $\text{AX}_2\text{E}_2$ , angolare, circa  $109^\circ$ . L'angolo effettivo è di  $110,9^\circ$ .

15.83 (a) In  $\text{ICl}_3$  ci sono molti atomi di cloro fortemente elettronegativi legati allo iodio centrale. (b)  $\text{IF}_2$  ha un numero dispari di elettroni e di conseguenza è una specie radicalica fortemente reattiva. (c)  $\text{ClBr}_3$  è stericamente troppo affollato (troppi atomi voluminosi disposti attorno all'atomo centrale).

15.85 (a)  $\text{IF}_3$ ; (b)  $3 \text{XeF}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{IF}_3(\text{s}) + 3 \text{Xe}(\text{g})$ .

15.87 Essendo  $E_{\text{cell}}^\circ$  negativo,  $\text{Cl}_2(\text{g})$  non ossiderà  $\text{Mn}^{2+}$  per formare lo ione permanganato in soluzione acida.

15.89  $0,117 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

15.91  $7,59 \times 10^3 \text{ kJ}$  di calore rilasciato.

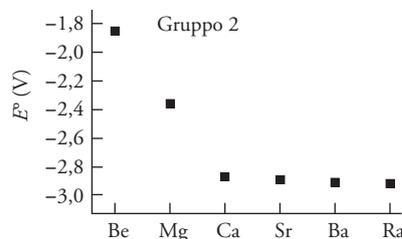
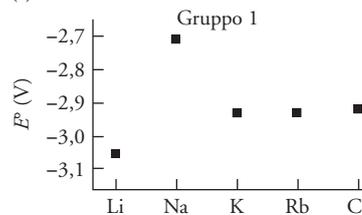
15.93 In alcune località, soprattutto del Messico, l'elio è un componente del gas naturale presente sotto le formazioni rocciose. L'argon si ottiene per distillazione dell'aria liquida.

15.95 (a) +2; (b) +6; (c) +4; (d) +6.

15.97  $\text{XeF}_4(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Xe}(\text{g}) + 4 \text{HF}(\text{aq})$ .

15.99 Si prevede che  $\text{H}_4\text{XeO}_6$  sia più acido di  $\text{H}_2\text{XeO}_4$  avendo un maggior numero di atomi di ossigeno fortemente elettronegativi legati a Xe.

15.101 (a)



(b) Per entrambi i gruppi, l'andamento dei potenziali standard mostra una diminuzione con l'aumentare del numero atomico (i valori diventano più negativi), il litio si discosta da questo andamento. La diminuzione generale ha senso giacché ci si aspetta che sia più facile rimuovere un elettrone più distante dal nucleo. Tuttavia, poiché la facilità con la quale si allontana un elettrone è influenzata da diversi fattori, l'andamento non è regolare. I potenziali sono una combinazione delle energie libere di sublimazione dei solidi, di dissociazione delle molecole gassose, delle entalpie di ionizzazione e delle entalpie di idratazione degli ioni gassosi. Le origini del forte potere riducente del litio risiedono nell'energia di idratazione fortemente esotermica dello ione  $\text{Li}^+$  piccolissimo, che favorisce la ionizzazione dell'elemento in soluzione acquosa.

15.103 Nella maggior parte delle sue reazioni l'idrogeno agisce da riducente; vale a dire  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ ,  $E^\circ = 0 \text{ V}$ . In queste reazioni l'idrogeno assomiglia agli elementi del gruppo 1 quali Na e K. Tuttavia, come si dice nel testo, può agire anche da agente ossidante, vale a dire  $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ = -2,25 \text{ V}$ , assomigliando in questo comportamento agli elementi del gruppo 17 come Cl e Br. Ne consegue che  $\text{H}_2$  ossiderà gli elementi aventi un potenziale standard di riduzione più negativo di  $-2,25 \text{ V}$ , come i metalli alcalini e alcalino terrosi (a eccezione di Be), formando idruri che contengono lo ione  $\text{H}^-$ , ossia lo ione dotato di carica negativa unitaria somi-

gliante a un alogenuro. L'idrogeno forma anche molecole biatomiche e legami covalenti come gli alogeni. Il raggio atomico di H è 78 pm, valore che si confronta abbastanza bene con quello di F (64 pm) ma non altrettanto bene con quello di Li (157 pm). L'energia di ionizzazione di H è  $1310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , simile a quella di F ( $1680 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ma non a quella di Li ( $519 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'affinità elettronica di H è  $+73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , quella di F è  $+328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e quella di Li  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pertanto, per il raggio atomico e l'energia di ionizzazione, H assomiglia molto di più all'alogeno del periodo 2, il fluoro del gruppo 17, che non al metallo alcalino dello stesso periodo, vale a dire al litio del gruppo 1, mentre per l'affinità elettronica è vero il contrario. Per quanto concerne l'elettronegatività, H non assomiglia né agli elementi del gruppo 1 né agli elementi del gruppo 17, anche se il valore è leggermente più vicino a quelli del gruppo 1. Per quanto detto, l'idrogeno si può collocare tanto nel gruppo 1 quanto nel gruppo 17. Tuttavia, è meglio pensare all'idrogeno come a un elemento unico avente proprietà simili a quelle dei metalli e dei non metalli e collocarlo nella tavola periodica in posizione centrale, come nella tavola riportata nel testo.

**15.105**  $0,0538 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**15.107** I gas (a), (b), (c) e (d) possono tutti agire da gas serra, mentre (e) no, l'argon è monoatomico.

**15.109** L'ottano produce più  $\text{CO}_2$  a litro bruciato. Si deve anche considerare quanta energia viene prodotta a litro di combustibile bruciato.

**15.111** (a) Il diborano,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ (g) hanno la stessa struttura di base in relazione alla disposizione degli atomi nello spazio. (b) Il legame tra gli atomi di boro e gli atomi di idrogeno che fanno da ponte è carente di elettroni. Ci sono tre atomi e solo due elettroni per tenerli insieme in un legame detto a «tre centri e due elettroni». In  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  il legame è convenzionale in quanto ogni legame coinvolge due atomi e due elettroni. Qui la coppia solitaria di Cl è donata a un atomo Al adiacente. (c) Per B e Al l'ibridizzazione è  $sp^3$ . (d) Le molecole non sono piane. L'elemento del gruppo 13 e gli atomi terminali cui è legato giacciono in un piano perpendicolare al piano che contiene l'elemento del gruppo principale e gli atomi a ponte.

**15.113** (a)  $\text{Molecola}(g) \rightarrow \text{Molecola}^+(g) + e^-(g)$ . (b)  $\text{SiI}_4$  ha più elettroni di  $\text{SiCl}_4$ ; I è anche meno elettronegativo e più voluminoso (quindi più polarizzabile) di Cl. Come conseguenza, rimuovere un elettrone da  $\text{SiI}_4$  dovrebbe essere più facile, a significare che l'energia di ionizzazione di  $\text{SiI}_4$  dovrebbe essere più elevata.

**15.115** (a) Specie a 10 elettroni:  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Specie a 15 elettroni: NO e  $\text{O}_2^+$ . Specie a 22 elettroni:  $\text{N}_2\text{O}^+$  e  $\text{NO}_2^+$ . (b)  $\text{H}_3\text{O}^+$ , NO e  $\text{NO}_2^+$ . (c)  $\text{NH}_3$ , NO e  $\text{N}_2\text{O}^+$ .

**15.117** Per via del minor legame a idrogeno, l'acido tiosolfurico dovrebbe essere meno acido e avere un punto di ebollizione più basso.

**15.119** 337,9 g.

**15.121** Più forte; (a) ione-ione; più debole: (d) dipolo-dipolo.

**15.123** (a)  $\text{N} \equiv \text{N} \equiv \text{N}$ ,  $AX_2$ , lineare,  $180^\circ$ ; (b)  $\text{F}^-$ , 133 pm;  $\text{N}_3^-$ , 148

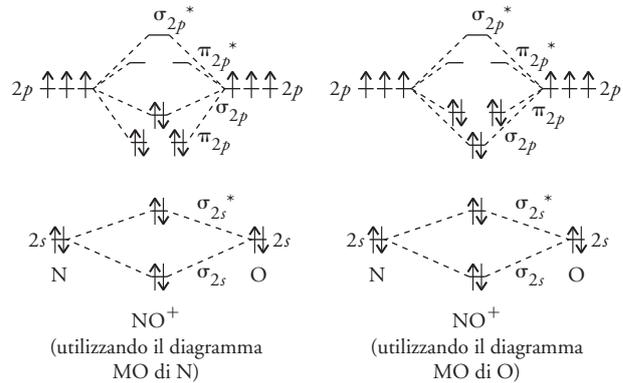
pm;  $\text{Cl}^-$ , 181 pm; quindi, tra fluoro e cloro. (c) HCl, HBr e HI sono tutti acidi forti. Per HF,  $K_a = 3,5 \times 10^{-4}$ , ne viene che HF è leggermente più acido di  $\text{HN}_3$ . Le piccole dimensioni dello ione azide suggeriscono che il legame H—H in  $\text{HN}_3$  abbia forza simile a quella del legame H—F, per cui si prevede che sia un acido debole. (d) Ionici:  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{AgN}_3$ , ecc; covalenti:  $\text{HN}_3$ ,  $\text{B}(\text{N}_3)_3$ ,  $\text{FN}_3$  ecc.

**15.125** La solubilità degli alogenuri ionici dipende da vari fattori, in particolare dall'energia reticolare e dall'entalpia di idratazione. Vi è un delicato bilancio tra i due fattori, con l'energia reticolare che in genere gioca un ruolo determinante. L'entalpia reticolare diminuisce dal cloruro allo ioduro, per cui le molecole d'acqua possono separare più facilmente gli ioni del reticolo. Gli alogenuri meno ionici, come gli alogenuri d'argento, hanno in genere solubilità più basse con un andamento rovesciato rispetto a quello degli alogenuri maggiormente ionici. Per gli alogenuri meno ionici, il carattere covalente del legame fa sì che le coppie ioniche persistano in acqua. Gli ioni sono meno facilmente idratati e ciò ne riduce la solubilità. La polarizzabilità degli alogenuri, e quindi il carattere covalente dei loro legami, aumenta scendendo lungo il gruppo.

**15.127** (a) Il diagramma degli orbitali molecolari di  $\text{NO}^+$  dovrebbe presentare gli orbitali dell'ossigeno leggermente più in basso in energia rispetto a quelli dell'azoto, essendo l'ossigeno più elettronegativo. Ciò conferisce al legame maggior carattere ionico rispetto a quello presente in  $\text{N}_2$  o  $\text{O}_2$ . Vi è tuttavia un'ambiguità in quanto il diagramma degli orbitali molecolari dovrebbe assomigliare a quello di  $\text{N}_2$  o a quello di  $\text{O}_2$ .

Facendo riferimento alle figure 3.31 e 3.32, si vede che  $\sigma_{2p}$  e  $\pi_{2p}$  hanno energie

relative differenti. Vi sono quindi due possibilità per il diagramma energetico degli orbitali molecolari:



(b) I due diagrammi orbitalici prevedono entrambi lo stesso ordine di legame (3) e le stesse proprietà magnetiche (diamagnetismo), quindi tali proprietà non si possono sfruttare per stabilire quale dei due diagrammi è corretto. Bisogna stabilirlo sulla base di misure spettroscopiche più sofisticate.

**15.129** (a) Nube:  $[\text{NO}] = 860 \text{ ppt}$  e  $[\text{NO}_2] = 250 \text{ ppt}$ ; aria pulita:  $[\text{NO}] = 480 \text{ ppt}$  e  $[\text{NO}_2] = 260 \text{ ppt}$ ; (b) Nubi. (c) Oltre alle emissioni dei motori degli aeroplani e delle automobili, l'NO si origina anche quando  $\text{NO}_2$  si discioglie in acqua. Come risultato, nelle nubi, che contengono vapore acqueo, ci si aspetta di trovare più NO e meno  $\text{NO}_2$ . (d) Acido nitroso:  $\text{O}=\text{N}-\text{H}$ .

(e) L'acido nitroso dovrebbe essere più stabile di NO o del radicale ossidrilico poiché queste specie, contrariamente all'acido nitroso, hanno entrambe elettroni spaiati.

(f) Un meccanismo possibile che si accorda con la legge cinetica osservata è:

stadio 1:  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$  (lento)

stadio 2:  $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$  (veloce)

(g)  $7,56 \times 10^{-29} \text{ molecole}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## Capitolo 16

**16.1** Gli elementi a sinistra nel blocco *d* hanno potenziali standard fortemente negativi.

**16.3** (a) Ti. (b) Per via della contrazione lantanidica, hanno dimensioni circa uguali. (c) Ta. (d) Ir.

**16.5** (a) Fe; (b) Cu; (c) Pt; (d) Pd; (e) Ta.

**16.7** Hg è molto meno denso di Cd, perché la contrazione del raggio atomico che si verifica tra  $Z = 58$  e  $Z = 71$  (contrazione lantanidica) fa sì che gli atomi che seguono le terre rare siano più piccoli di quanto prevedibile in base alla massa atomica e al numero atomico. Zn e Cd hanno densità non molto dissimili, perché il raggio di Cd risente solo di una minor contrazione all'interno del blocco *d*.

**16.9** (a) Discendendo lungo un gruppo del blocco *d* (ad esempio, da Cr a Mo a W), aumenta la probabilità di rinvenire gli elementi in stati di ossidazione superiori. In altri termini, gli stati di ossidazione superiori diventano più stabili scendendo lungo un gruppo. (b) Per gli elementi del blocco *p* si osserva un andamento inverso. Per via dell'effetto della coppia inerte, gli stati di ossidazione superiori sono tendenzialmente meno stabili discendendo lungo un gruppo.

**16.11** Per Cr lo stato di ossidazione più stabile è +6.

**16.13** (a)  $\text{TiCl}_4(g) + 2 \text{Mg}(l) \xrightarrow{\Delta} \text{Ti}(s) + 2 \text{MgCl}_2(s)$ ;

(b)  $\text{CoCO}_3(s) + \text{HNO}_3(aq) \rightarrow \text{Co}^{2+}(aq) + \text{HCO}_3^-(aq) + \text{NO}_3^-(aq)$

(c)  $\text{V}_2\text{O}_5(s) + 5 \text{Ca}(s) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{V}(s) + 5 \text{CaO}(s)$ .

**16.15** (a) Ossido di titanio(IV),  $\text{TiO}_2$ ; (b) ossido di ferro(III),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (c) ossido di manganese(IV),  $\text{MnO}_2$ ; (d) cromite di ferro(II),  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

**16.17** (a) CO (b) Nelle zone D e C,  $3 \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}(g) \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}_2(g)$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}(g) \rightarrow 3 \text{FeO}(s) + \text{CO}_2(g)$ . Queste reazioni si combinano per dare  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}(g) \rightarrow 2 \text{FeO}(s) + \text{CO}_2(g)$ . Nella zona B,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 3 \text{CO}(g) \rightarrow 2 \text{Fe}(s) + 3 \text{CO}_2(g)$ ,  $\text{FeO}(s) + \text{CO}(g) \rightarrow \text{Fe}(s) + \text{CO}_2(g)$ . (c) Carbonio.

**16.19** (a) Si; (b) no.

**16.21** (a)  $\text{V}_2\text{O}_5(s) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightarrow 2 \text{VO}_2^+(aq) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$ ;

(b)  $\text{V}_2\text{O}_5(s) + 6 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{VO}_4^{3-} + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$ .

**16.23** Con il crescere del valore di *n* gli elettroni *d* e *f* divengono meno capaci di schermare nei confronti della carica nucleare gli elettroni esterni di energia più alta. Questa superiore carica nucleare effettiva rende più difficile l'ossidazione dell'atomo o dello ione metallici.

**16.25** (a)  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}(\text{aq})$  si comporta da acido di Brønsted:  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_5\text{OH}]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ . (b) Il precipitato gelatinoso è costituito da idrossido  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , e si scioglie come complesso  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ :  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$ .

**16.27** (a) Ione esacianoferrato(II), +2; (b) ione esammincobalto(III), +3; (c) ione aquapentacianocobalto(III), +3; (d) ione pentamminsolfo-cobalto(III), +3.

**16.29** (a)  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ; (b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ ; (c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3$ ; (d)  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .

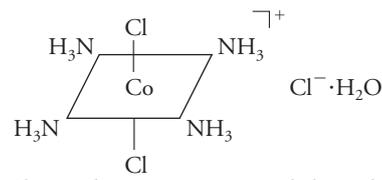
**16.31** (a) 3; (b) 1 o 2; (c) monodentato, 1; (d) 2.

**16.33** (a) Solamente (b); in (a) e in (c) i gruppi amminici sono troppo distanti per coordinarsi con uno stesso atomo metallico.

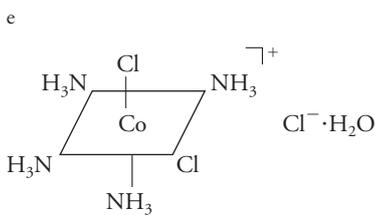
**16.35** (a) 4; (b) 2; (c) 6 (en è bidentato); (d) 6 (EDTA è esadentato).

**16.37** (a) Isomeri di legame; (b) isomeri di ionizzazione; (c) isomeri di legame; (d) isomeri di ionizzazione.

**16.39** (a) Sì

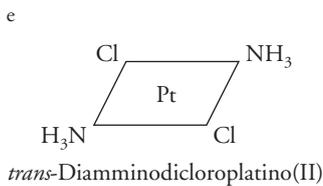
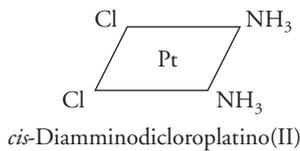


Cloruro di *trans*-tetraamminodichlorocobalto(III) monoidrato

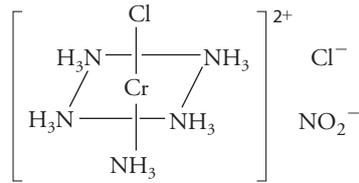
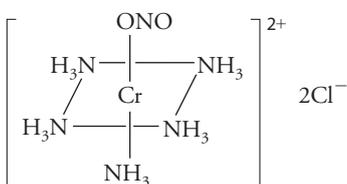
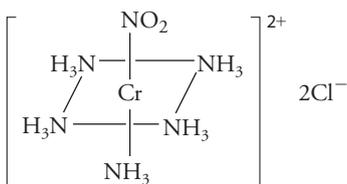


Cloruro di *cis*-tetraamminodichlorocobalto(III) monoidrato

(b) no; (c) sì



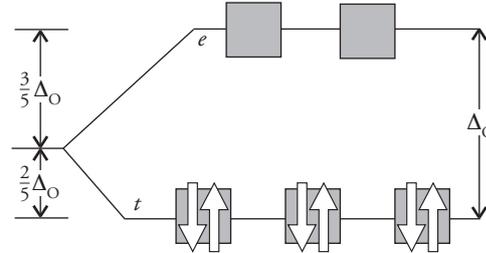
**16.41** Due isomeri di legame, un isomero di ionizzazione:



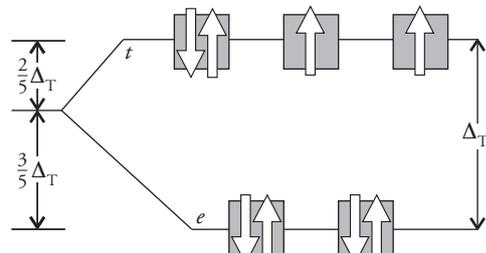
**16.43** (a) Chirale; (b) achirale.

**16.45** (a) 2; (b) 5; (c) 8; (d) 10; (e) 0 (o 8); (f) 10.

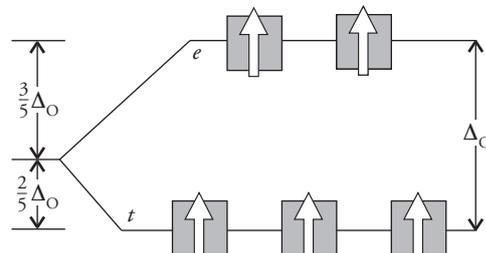
**16.47** (a) Ottaedrico; ligando a campo forte,  $6 e^-$ , nessun elettrone spaiato.



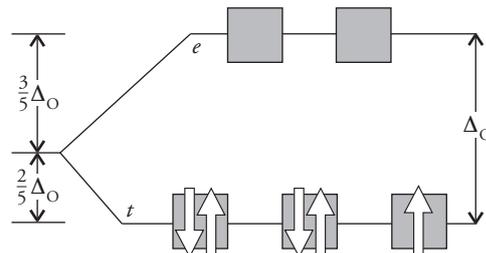
(b) Tetraedrico; ligando a campo debole,  $8 e^-$ , due elettroni spaiati.



(c) Ottaedrico, ligando a campo debole,  $5 e^-$ , cinque elettroni spaiati.



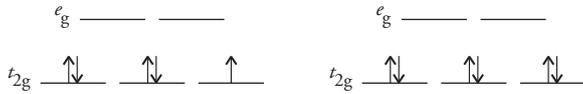
(d) Ottaedrico, ligando a campo forte,  $5 e^-$ , un elettrone spaiato.



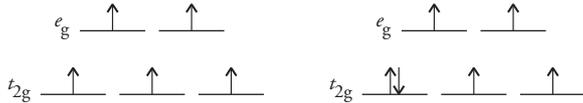
**16.49** (a) Nessuno; (b) due.

**16.51** I ligandi a campo debole non interagiscono fortemente con gli elettroni *d* dello ione centrale, quindi danno luogo solo a una separazione piccola del campo cristallino tra gli stati energetici degli elettroni *d*. Il contrario vale per i ligandi a campo forte. Con i ligandi a campo debole gli elettroni spaiati rimangono tali se vi sono orbitali incompleti, di conseguenza è probabile che un ligando a campo debole sfoci in un complesso ad alto spin. I ligandi a campo forte inducono gli elettroni ad appaiarsi negli orbitali di energia inferiore, e pertanto è probabile che conducano a complessi a basso spin. L'ordinamento dei ligandi nella serie spettrochimica consente di distinguere tra ligandi a campo forte e ligandi a campo debole. La misura della suscettività magnetica (paramagnetismo) può servire a determinare il numero degli elettroni spaiati che, a sua volta, stabilisce se il ligando associato rientra tra quelli a campo forte o debole.

**16.53** In entrambi i casi si osservano le differenze tra  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ). Poiché  $\text{CN}^-$  è un ligando a campo forte, ci si aspetta che nel complesso  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  tutti gli elettroni  $d$  occupino gli orbitali energeticamente più bassi  $t_{2g}$ . La riduzione aggiunge un elettrone, facendo sì che tutti gli elettroni siano appaiati e conferendo al complesso caratteristiche diamagnetiche:



D'altro canto,  $\text{Cl}^-$  è un ligando a campo debole; ci si aspetta che gli elettroni  $d$  si distribuiscano sia negli orbitali  $t_{2g}$  sia negli orbitali  $e_g$ . La riduzione, con l'aggiunta di un elettrone, ne appaia uno solo, per cui il composto continua a essere paramagnetico:



**16.55** (a)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  è blu perché  $\text{F}^-$  è un ligando a campo debole. (b)  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  è giallo perché il ligando en è a campo forte.

**16.57** 573 nm, gialla.

**16.59** (a) 0; (b) maggiore.

**16.61** Gli orbitali  $3d$  di  $\text{Zn}^{2+}$  sono completi ( $d^{10}$ ), per cui non si possono verificare transizioni tra i livelli  $t$  ed  $e$ , ciò vuol dire che non viene assorbita luce visibile, e che lo ione in soluzione acquosa risulta incolore. La configurazione  $d^{10}$  non ha elettroni spaiati, sicché i composti di Zn saranno diamagnetici e non paramagnetici.

**16.63** (a)  $162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (b)  $260 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (c)  $208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3$ .

**16.65** L'insieme  $e_g$ , che comprende gli orbitali  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ .

**16.67** (a) Lo ione  $\text{CN}^-$  è un ligando acido  $\pi$  che accetta elettroni nell'orbitale  $\pi^*$  vuoto creato dal legame multiplo C–N. (b) Lo ione  $\text{Cl}^-$  ha coppie solitarie in più (oltre a quella utilizzata per formare il legame  $\sigma$  con il metallo) quindi può agire da base  $\pi$ , donando elettroni di un orbitale  $\pi$  a un orbitale  $d$  vuoto del metallo. (c)  $\text{H}_2\text{O}$ , come  $\text{Cl}^-$ , ha una coppia solitaria in più che può donare a un centro metallico, e questo ne fa una debole base  $\pi$ . (d) Il ligando en non è né acido  $\pi$  né base  $\pi$ , in quanto non possiede orbitali antileganti di tipo  $\pi$  vuoti né coppie solitarie in più da donare. (e)  $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{en} < \text{CN}^-$ . Si noti che la serie spettrochimica ordina i ligandi come basi  $\pi < \text{ligandi solo } \sigma < \text{accettori } \pi$ .

**16.69** Non leganti o leggermente antileganti. In un complesso che dia luogo solo a legami  $\sigma$  l'insieme degli orbitali  $t_{2g}$  è non legante. Se i ligandi possono comportarsi da deboli donatori  $\pi$  (quelli vicini al centro della serie spettrochimica, come  $\text{H}_2\text{O}$ ), l'insieme  $t_{2g}$  diviene leggermente antilegante interagendo con gli orbitali  $\pi$  pieni dei ligandi.

**16.71** Antileganti. L'insieme degli orbitali  $e_g$  di uno ione metallico ottaedrico lo è sempre, a causa delle interazioni con gli orbitali del ligando che danno vita ai legami  $\sigma$ . Ciò vale a prescindere dal fatto che i ligandi siano accettori  $\pi$ , donatori  $\pi$  o né l'una né l'altra cosa.

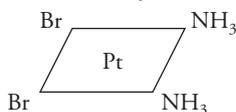
**16.73** L'acqua possiede due coppie solitarie e, quando se ne utilizza una per formare il legame  $\sigma$  con lo ione metallico, l'altra può servire a formare un legame  $\pi$ . Quest'ultimo fa sì che l'insieme  $t_{2g}$  di orbitali aumenti di energia, rendendo minore  $\Delta_o$ ; pertanto l'acqua risulta ligando a campo debole. L'ammoniaca non possiede coppie solitarie in più e, di conseguenza, non può agire da ligando donatore  $\pi$ .

**16.75** Il colore verde suggerisce la presenza di cromo o di rame, ma la soluzione blu che si forma sciogliendo il minerale in acido solforico depone a favore del rame ( $\text{CuSO}_4$  è blu). Il gas incolore, che si forma per riscaldamento o per trattamento con acido, è biossido di carbonio; una prova è fornita dal passaggio del gas in acqua di calce (il colore bianco latte è dovuto alla formazione del carbonato di calcio). Con tutta probabilità il minerale è carbonato basico di rame ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ).

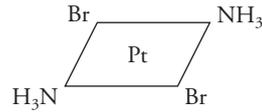
**16.77** (a) +3; (b)  $2 \text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 8 \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{V}_4\text{C}_3(\text{s}) + 5 \text{CO}_2(\text{g})$ .

**16.79**  $3,6 \times 10^{-31}$ .

**16.81** (a)  $[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)_2]$



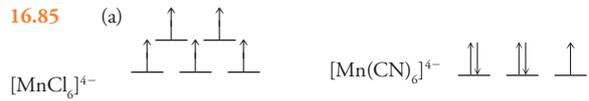
*cis*-Diamminobromocloroplatino(II)



*trans*-Diamminobromocloroplatino(II)

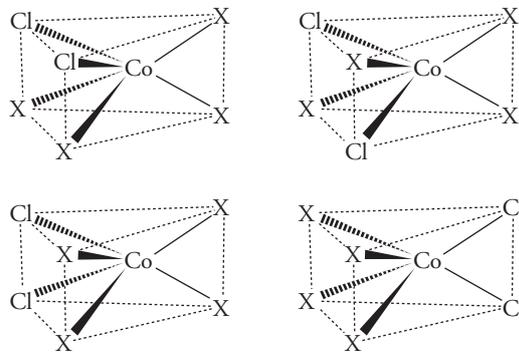
(b) Se il composto fosse tetraedrico, esisterebbe una sola forma e non due.

**16.83** (a) Per aggiunta di  $\text{AgNO}_3$  il primo,  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ , darebbe un precipitato di  $\text{AgCl}$ ; il secondo no. (b) Ossidato blandamente con  $\text{Br}_2$ , il secondo,  $[\text{NiCl}_2(\text{en})_2]\text{I}_2$ , produrrebbe  $\text{I}_2$  libero, cosa che il primo non potrebbe fare.



**16.85** (b)  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ : cinque;  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ : uno. (c) I complessi di ligandi a campo debole assorbono a lunghezze d'onda superiori, quindi  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$  assorbe luce di lunghezza d'onda più elevata.

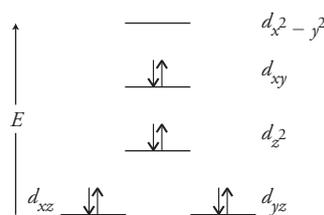
**16.87** Se per il complesso  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$  la struttura prismatica fosse quella reale, esisterebbero quattro possibili isomeri e non i due osservati ( $\text{X} = \text{NH}_3$ ):



**16.89** Nella soluzione acquosa la struttura di  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  corretta è costituita da quattro ioni,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  e tre ioni  $\text{Cl}^-$ . Gli ioni cloruro si possono far precipitare con facilità come  $\text{AgCl}$ , il che sarebbe impossibile se fossero legati agli altri ligandi ( $\text{NH}_3$ ). Nel caso che la struttura fosse  $\text{Co}(\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl})_3$  la teoria VSEPR prevederebbe per lo ione  $\text{Co}^{3+}$  l'assetto triangolare. La separazione di energia degli orbitali  $d$  non sarebbe quella dell'assetto ottaedrico e sfocerebbe in proprietà spettroscopiche e magnetiche differenti, in disaccordo con le prove sperimentali. Per di più non si osserverebbero isomeri ottici e geometrici.

**16.91**

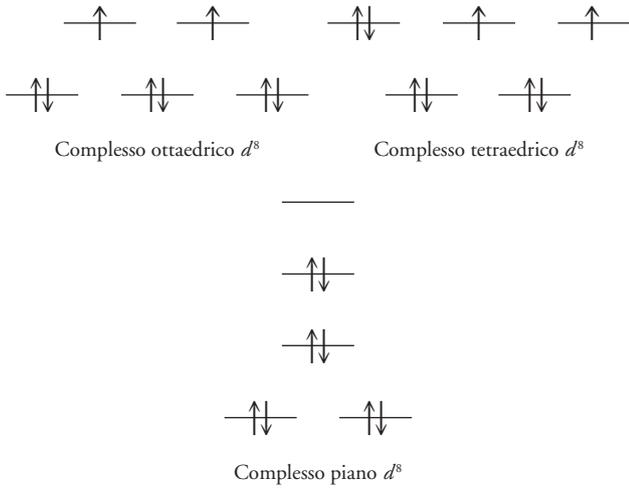
Si veda la figura 16.26. Rimuoviamo (mentalmente) i ligandi lungo l'asse  $\pm z$ . Dalla forma degli orbitali atomici e dalla loro orientazione rispetto agli assi  $x$ ,  $y$  e  $z$  è chiaro che l'orbitale che darà la massima sovrapposizione, e quindi la massima repulsione, dai ligandi disposti nel piano  $xy$  sarà  $d_{x^2-y^2}$ . Segue nell'ordine l'orbitale  $d_{xy}$ , quindi  $d_{z^2}$  e, per finire, le repulsioni più deboli sono quelle tra  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ . Quindi il diagramma dei livelli energetici sarà (schematicamente):



Nel diagramma si applica il principio di Aufbau per uno ione  $d^8$  ( $\text{Pd}^{2+}$ ). La separazione energetica tra gli orbitali  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  determina se vi saranno o meno elettroni spaiati.

**16.93** La configurazione elettronica prevista per  $\text{Ni}^{2+}$  è  $[\text{Ar}]3d^8$ . Per essere privo di elettroni spaiati, questo complesso deve presentare una geometria elettronica quadrata, poiché sia la geometria ottaedrica sia la geometria te-

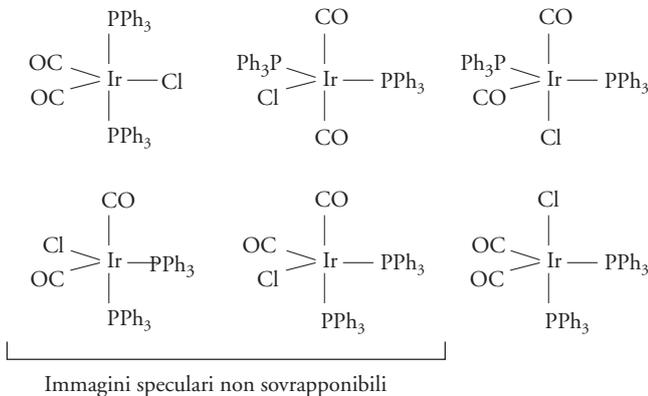
traedrica comportano due elettroni spaiati per una specie  $d^8$ , mentre quella quadrata no.



**16.95** Poiché  $\text{NH}_3$  è un ligando a campo forte ( $\Delta_o$  grande) e l'acqua un ligando a campo debole ( $\Delta_o$  piccola), ci si aspetta che tra i complessi  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  e  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  quello esaamminico assorba a lunghezza d'onda più corta e quindi trasmetta luce di lunghezza d'onda superiore rispetto al complesso esaquo.  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  è un complesso tetraedrico, e poiché  $\Delta_t$  è molto più piccola di  $\Delta_o$  si prevede che questo complesso assorba alla lunghezza d'onda massima tra i tre e quindi trasmetta luce alla lunghezza più corta. Sulla base di queste considerazioni,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  è giallo,  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  è rosa e  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  è blu.

**16.97** (a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}_3$ , cloruro di pentaamminoaquacobalto(III); (b)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ , cloruro di pentaamminoclorocobalto(III).

**16.99** (a) Bipiramide triangolare. (b) +1. (c) Sono possibili sei isomeri.



**16.101**  $2 \times 10^6$ .

**16.103** 15,12 mL.

## Capitolo 17

**17.1** (a)  $3,22 \times 10^{20}$  Hz,  $9,35 \times 10^{-13}$  m; (b)  $3,97 \times 10^{20}$  Hz,  $7,56 \times 10^{-13}$  m; (c)  $2,66 \times 10^{20}$  Hz,  $1,13 \times 10^{-12}$  m.

**17.3**  $^{39}_{18}\text{Ar}$  e  $^{41}_{20}\text{Ar}$

**17.5** (a)  $^3_1\text{T} \rightarrow ^0_0\text{e} + ^3_2\text{He}$ ; (b)  $^{83}_{39}\text{Y} \rightarrow ^0_0\text{e} + ^{83}_{38}\text{Sr}$ ;

(c)  $^{87}_{36}\text{Kr} \rightarrow ^0_0\text{e} + ^{87}_{37}\text{Rb}$ ; (d)  $^{225}_{91}\text{Pa} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{221}_{89}\text{Ac}$ .

**17.7** (a)  $^8_5\text{B} \rightarrow ^0_0\text{e} + ^8_4\text{Be}$ ; (b)  $^{63}_{28}\text{Ni} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{63}_{29}\text{Cu}$ ;

(c)  $^{185}_{79}\text{Au} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{181}_{77}\text{Ir}$ ; (d)  $^7_4\text{Be} \rightarrow ^0_0\text{e} + ^7_3\text{Li}$ .

**17.9** (a)  $^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow ^0_0\text{e} + ^{24}_{12}\text{Mg}$ ; viene emessa una particella  $\beta$ ;

(b)  $^{128}_{50}\text{Sn} \rightarrow ^0_0\text{e} + ^{128}_{51}\text{Sb}$ ; viene emessa una particella  $\beta$ ;

(c)  $^{140}_{57}\text{La} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{140}_{56}\text{Ba}$ ; viene emesso un positrone ( $\beta^+$ );

(d)  $^{228}_{90}\text{Th} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{224}_{88}\text{Ra}$ ; viene emessa una particella  $\alpha$ .

**17.11** (a)  $^{11}_5\text{B} + ^4_2\alpha \rightarrow ^2_1\text{H} + ^{13}_6\text{N}$ ; (b)  $^{35}_{17}\text{Cl} + ^2_1\text{D} \rightarrow ^1_0\text{n} + ^{36}_{18}\text{Ar}$ ;

(c)  $^{96}_{42}\text{Mo} + ^2_1\text{D} \rightarrow ^1_0\text{n} + ^{97}\text{Tc}$ ; (d)  $^{45}_{21}\text{Sc} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{49}_{19}\text{K}$ .

**17.13** (a) Disintegrazione  $\beta^-$   $^{68}_{29}\text{Cu} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{68}_{30}\text{Zn}$ ;

(b) disintegrazione  $\beta^+$   $^{103}_{48}\text{Cd} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{103}_{47}\text{Ag}$ ;

(c) disintegrazione  $\alpha$   $^{243}_{97}\text{Bk} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{239}_{95}\text{Am}$ ;

(d) disintegrazione  $\alpha$   $^{260}_{105}\text{Db} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{256}_{103}\text{Lr}$ .

**17.15**  $\alpha$ ,  $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{231}_{90}\text{Th}$ ;  $\beta$ ,  $^{231}_{90}\text{Th} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{231}_{91}\text{Pa}$ ;

$\alpha$ ,  $^{231}_{91}\text{Pa} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{227}_{89}\text{Ac}$ ;  $\beta$ ,  $^{227}_{89}\text{Ac} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{227}_{90}\text{Th}$ ;

$\alpha$ ,  $^{227}_{90}\text{Th} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{223}_{88}\text{Ra}$ ;  $\alpha$ ,  $^{223}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{219}_{86}\text{Rn}$ ;

$\alpha$ ,  $^{219}_{86}\text{Rn} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{215}_{84}\text{Po}$ ;  $\beta$ ,  $^{215}_{84}\text{Po} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{215}_{85}\text{At}$ ;  $\alpha$ ,  $^{215}_{85}\text{At} \rightarrow ^4_2\alpha +$

$^{211}_{83}\text{Bi}$ ;  $\beta$ ,  $^{211}_{83}\text{Bi} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{211}_{84}\text{Po}$ ;  $\alpha$ ,  $^{211}_{84}\text{Po} \rightarrow ^4_2\alpha + ^{207}_{82}\text{Pb}$ .

**17.17** (a)  $^{14}_7\text{N} + ^4_2\alpha \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{p}$ ; (b)  $^{248}_{96}\text{Cm} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{249}_{97}\text{Bk} + ^0_0\text{e}$ ;

(c)  $^{243}_{95}\text{Am} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{244}_{96}\text{Cm} + ^0_{-1}\text{e} + \gamma$ ; (d)  $^{13}_6\text{C} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + \gamma$ .

**17.19** (a)  $^{20}_{10}\text{Ne} + ^4_2\alpha \rightarrow ^8_4\text{Be} + ^{16}_8\text{O}$ ; (b)  $^{20}_{10}\text{Ne} + ^20_{10}\text{Ne} \rightarrow ^{24}_{12}\text{Mg} + ^{16}_8\text{O}$ ; (c)  $^{44}_{20}\text{Ca}$

+  $^4_2\alpha \rightarrow ^{48}_{22}\text{Ti} + \gamma$ ; (d)  $^{27}_{13}\text{Al} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{28}_{13}\text{Al} + ^1_1\text{p}$ .

**17.21**  $^{56}_{26}\text{Fe} + 6 ^1_0\text{n} \rightarrow ^{62}_{26}\text{Fe} + ^{62}_{32}\text{Ge} + 6 ^0_{-1}\text{e}$

**17.23** (a)  $^{14}_7\text{N} + ^4_2\alpha \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{p}$ ; (b)  $^{239}_{94}\text{Pu} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{240}_{95}\text{Am} + ^0_0\text{e}$ .

**17.25** (a) Umbiesium, Ubh; (b) untriesium, Uth; (c) binilnilium, Bnn.

**17.27**  $1,4 \times 10^{-5}$  Ci.

**17.29** (a)  $9,2 \times 10^4$  Bq; (b)  $5,3 \times 10^{12}$  Bq; (c)  $2,7 \times 10^8$  Bq.

**17.31** 75 rad, 75 rem, 0,75 Sv.

**17.33** 100 d.

**17.35** (a)  $5,64 \times 10^{-2}$  a $^{-1}$ ; (b)  $0,83$  s $^{-1}$ ; (c)  $0,0693$  min $^{-1}$ .

**17.37** 8,8 h.

**17.39** (a) 69,6%; (b) 50,9%.

**17.41**  $9,29 \times 10^8$  a.

**17.43**  $3,54 \times 10^3$  a.

**17.45** (a)  $9,9 \times 10^{-4}$  Ci; (b) 0,28 Ci; (c) 0,40 Ci.

**17.47** 400 min.

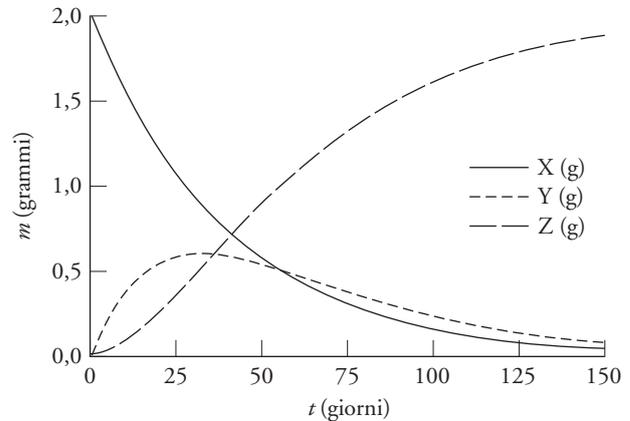
**17.49** 26,4%.

**17.51**  $[X] = [X]_0 e^{-k_1 t}$ ,  $[Y] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [X]_0$ ,

$[Z] = [X]_0 - \left( [X]_0 e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [X]_0 \right)$

$= [X]_0 \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$ ,  $k_1 = 0,0253$  d $^{-1}$ ,  $k_2 = 0,0371$  d $^{-1}$ .

Il grafico presuppone  $[X]_0 = 2,00$  g.



**17.53** Usando per la reazione  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  si può seguire il tracciante. Una volta separati i prodotti, si può far uso della spettroscopia vibrazionale o della spettrometria di massa per stabilire se il prodotto ha incorporato il  $^{18}\text{O}$ . Ad esempio, se il metanolo termina con l'ossigeno proveniente dalla molecola d'acqua, allora la sua massa sarà di  $34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , contro i  $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  validi per il metanolo quando gli elementi sono presenti secondo l'abbondanza isotopica naturale.

**17.55** La frequenza vibrazionale del legame C—D diminuirebbe.

**17.57** 44,4 d.

**17.59** (a)  $9,0 \times 10^{13}$  J; (b)  $8,20 \times 10^{-14}$  J; (c) 90 J; (d)  $1,51 \times 10^{-10}$  J.

**17.61**  $-4,3 \times 10^9$  kg $\cdot$ s $^{-1}$ .

**17.63** (a)  $1,41 \times 10^{-12}$  J $\cdot$ nucleone $^{-1}$ ; (b)  $1,21 \times 10^{-12}$  J $\cdot$ nucleone $^{-1}$ ; (c)  $1,8 \times 10^{-13}$  J $\cdot$ nucleone $^{-1}$ ; (d)  $4,3 \times 10^{-13}$  J $\cdot$ nucleone $^{-1}$ . (e)  $^{62}\text{Ni}$ .

**17.65** (a)  $-7,8 \times 10^{10}$  J $\cdot$ g $^{-1}$ ; (b)  $-3,52 \times 10^{11}$  J $\cdot$ g $^{-1}$ ; (c)  $-2,09 \times 10^{11}$  J $\cdot$ g $^{-1}$ ; (d)  $-3,36 \times 10^{11}$  J $\cdot$ g $^{-1}$ .

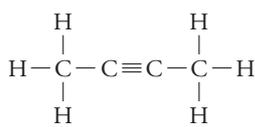
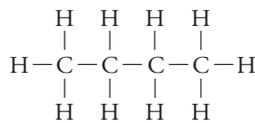
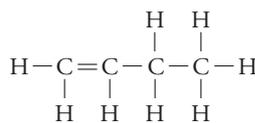
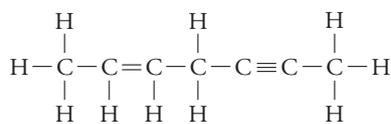
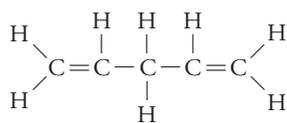
**17.67** (a)  $^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{24}_{12}\text{Mg} + ^0_{-1}\text{e}$ ; (b)  $-8,85 \times 10^{-13}$  J; (c)  $-3,69 \times 10^{-14}$  J $\cdot$ nucleone $^{-1}$ .

**17.69** (a)  $^{244}_{95}\text{Am} \rightarrow ^{134}_{53}\text{I} + ^{107}_{42}\text{Mo} + 3 ^1_0\text{n}$ ; (b)  $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{96}_{40}\text{Zr} + ^{138}_{52}\text{Te} + 2 ^1_0\text{n}$ ; (c)  $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{101}_{42}\text{Mo} + ^{132}_{50}\text{Sn} + 3 ^1_0\text{n}$ .

**17.71** (a) Falso; la dose equivalente è maggiore o uguale alla dose effettiva, per via del fattore Q. (b) Falso;  $1,8 \times 10^8$  Bq = 0,003 Ci, molto meno di 10 Ci; (c) vero; (d) vero.

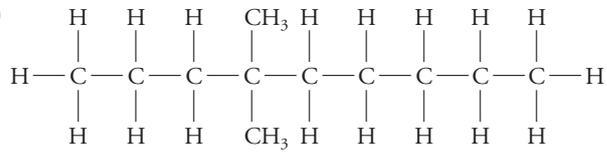
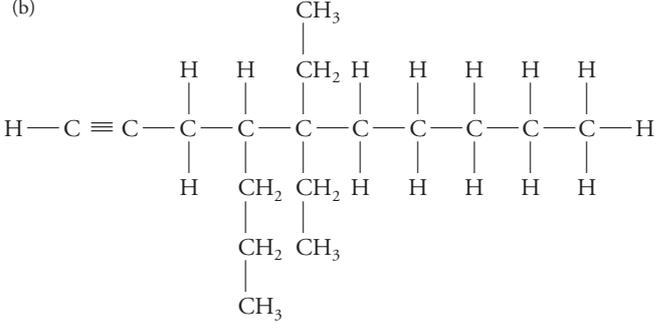
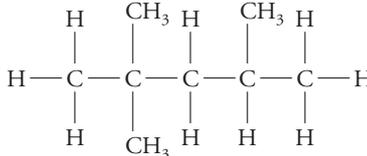
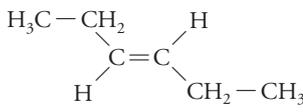
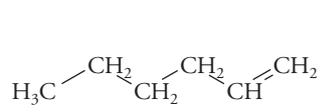
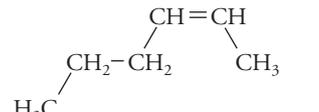
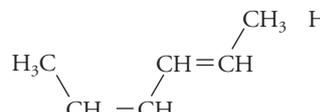
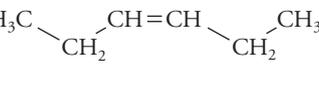
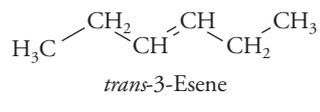
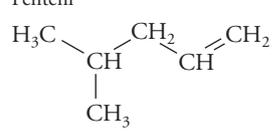
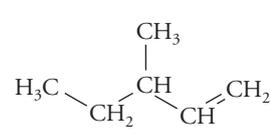
- 17.73** (a) 9 dpm; (b)  $7 \times 10^5$  disintegrazioni.  
**17.75** (a)  $3,4 \times 10^8$  pCi·L<sup>-1</sup>; (b)  $1,1 \times 10^{19}$  atomi; (c)  $1 \times 10^2$  giorni.  
**17.77** (a) 4,5 Ga; (b) 3,8 Ga.  
**17.79** (a)  $1,3 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>; 0,63 d; 0,22 mg.  
**17.81** (a) Per i procedimenti diagnostici rivelatori del tumore la radiazione  $\gamma$  ha la massima efficacia perché è meno distruttiva. I raggi  $\gamma$  attraversano facilmente i tessuti organici e possono essere contati, mentre le particelle  $\beta$  e  $\alpha$  ne vengono arrestate. (b) Le particelle  $\alpha$  si lasciano preferire ai fini terapeutici perché sono massimamente distruttive. (c) e (d) <sup>131</sup>I, 8 d (usato per ottenere l'immagine della tiroide); <sup>67</sup>Ga, 78 h (utilizzato il più delle volte come complesso citrato); <sup>99m</sup>Tc, 6 h (usato per diversi tessuti organici, variando i ligandi congiunti con l'atomo Tc).  
**17.83** (a)  ${}^{98}_{42}\text{Mo} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{99}_{42}\text{Mo} \rightarrow {}^{99m}_{43}\text{Tc} + {}^0_{-1}\beta$   
**17.85** Per realizzare un piccolo ordigno nucleare, è necessaria quella che si definisce «massa critica» del materiale radioattivo; si tratta della minima quantità del materiale necessaria per realizzare la fissione spontanea, processo che consente all'ordigno di esplodere. Per il plutonio, la massa critica è di circa 17 kg, grossomodo corrispondenti alla massa di un bambino di tre anni. Il plutonio, tuttavia, è molto denso, per cui le *dimensioni* effettive della massa critica sono pari a quelle di un pompelmo.  
**17.87** 0,26 L.  
**17.89**  $1,637\,42 \times 10^{-13}$  J.  
**17.91** (a) 262 dpm; (b)  $1,18 \times 10^{-4}$   $\mu\text{Ci}$ .  
**17.93** (a) 9%, 13%; (b) 0,47  $\mu\text{Ci}$ ; (c) 51,4; (d) 0,17; (e) approssimativamente 0%.

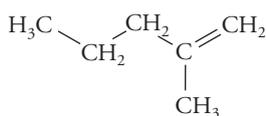
## Capitolo 18

- 18.1** (a)   
Alchino
- (b)   
Alcano
- (c)   
Alchene
- (d)   
Alchene e alchino
- (e)   
Alchene

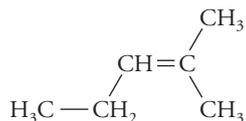
- 18.3** (a)  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}$  o  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , alcano; (b)  $\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_3$  o  $\text{C}_7\text{H}_{10}$ , alchene; (c)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , alcano; (d)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , alcano.  
**18.5** (a)  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ , alcano; (b)  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ , alchene; (c)  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ , alcano; (d)  $\text{C}_{14}\text{H}_8$ , idrocarburo aromatico.  
**18.7** (a) Propano; (b) butano; (c) eptano; (d) decano.  
**18.9** (a) Metile; (b) pentile; (c) propile, (d) esile.  
**18.11** (a) Propano; (b) etano; (c) pentano; (d) 2,3-dimetilbutano.

- 18.13** (a) 4-Metil-2-pentene; (b) 2,3-dimetil-2-fenilpentano.  
**18.15** (a)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  
 (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ;  
 (c)  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 (d)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

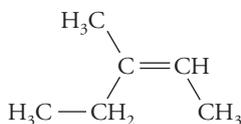
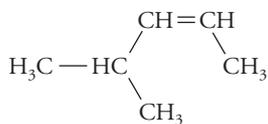
- 18.17**
- (a) 
- (b) 
- (c) 
- (d) 
- 18.19** (a)   
 (b)   
 (c) 
- 18.21** (a) Eseni:
-  1-Esene
-  cis-2-Esene
-  trans-2-Esene
-  cis-3-Esene
-  trans-3-Esene
- Penteni
-  4-Metil-1-pentene
-  3-Metil-1-pentene



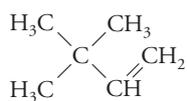
2-Metil-1-pentene



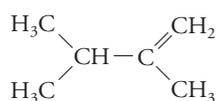
2-Metil-2-pentene

*cis*-3-Metil-2-pentene  
(+ isomero *trans*)*cis*-4-Metil-2-pentene  
(+ isomero *trans*)

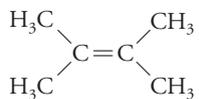
Buteni



3,3-Dimetil-1-butene



2,3-Dimetil-1-butene

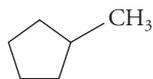


2,3-Dimetil-2-butene

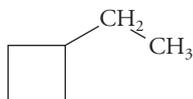
(b) Molecole cicliche:



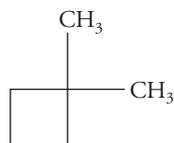
Cicloesano



Metilciclopentano

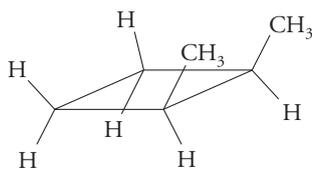
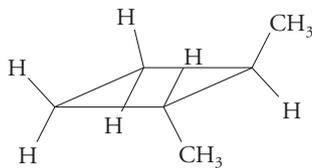
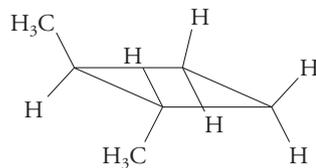
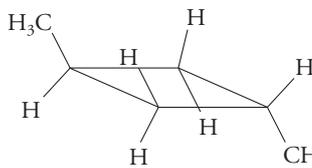
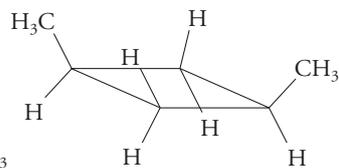
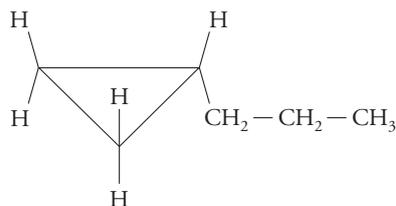


Etilciclobutano

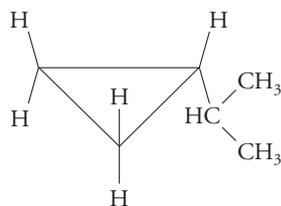
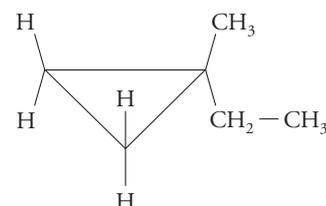


1,1-Dimetilciclobutano

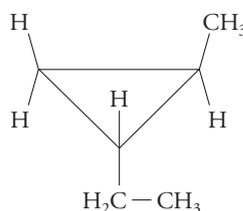
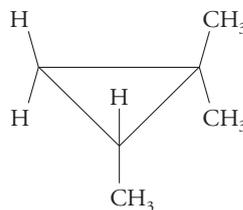
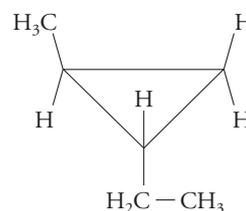
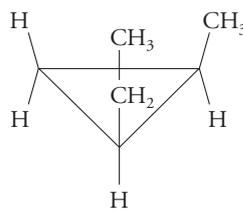
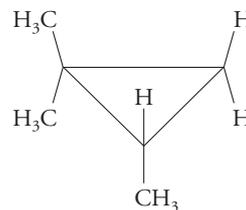
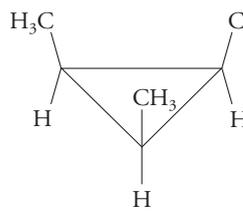
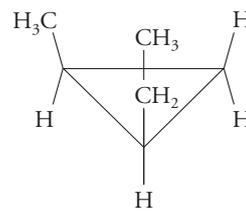
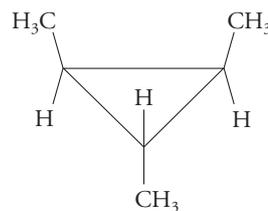
Le strutture seguenti tendono a mettere in evidenza la stereochimica:

*cis*-1,2-Dimetilciclobutano*trans*-1,2-Dimetilciclobutano  
(immagini speculari non sovrapponibili)*cis*-1,3-Dimetilciclobutano*trans*-1,3-Dimetilciclobutano*cis*-1,3-Dimetilciclobutano

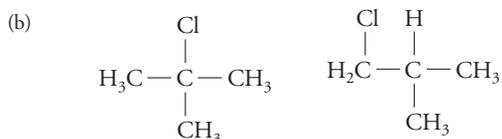
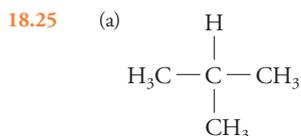
Propilciclopriano

Isopropilciclopriano  
o 2-ciclopilpropano

1-Etil-1-metilciclopriano

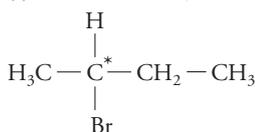
*trans*-1-Etil-2-metilciclopriano  
(immagini speculari non sovrapponibili)1,1,2-Trimetilciclopriano  
(immagini speculari non sovrapponibili)*cis*-1-Etil-2-metilciclopriano  
(immagini speculari non sovrapponibili)1,2,3-Trimetilciclopriano  
(isomero tutto *cis*)1,2,3-Trimetilciclopriano  
(isomero *cis-trans*)

18.23 (a) Non isomeri; (b) isomeri di struttura; (c) isomeri geometrici; (d) non isomeri, solo viste differenti della stessa molecola.

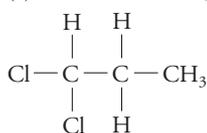


18.27 L'asterisco (\*) denota il carbonio chirale:

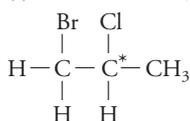
(a) otticamente attivo,



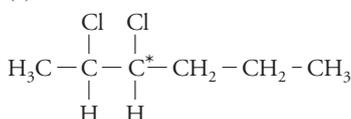
(b) otticamente inattivo,



(c) otticamente attivo,

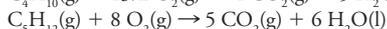
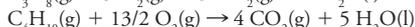
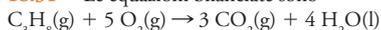


(d) otticamente attivo



18.29 La differenza è riconducibile alle più deboli forze di London che si esercitano tra molecole ramificate. Gli atomi delle molecole ramificate adiacenti non possono disporsi così vicine come negli isomeri non ramificati.

18.31 Le equazioni bilanciate sono



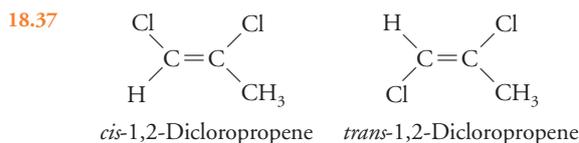
Le entalpie di combustione corrispondenti a tali reazioni sono riportate nell'Appendice 2:

Composto	(a) Entalpia di combustione, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	(b) Calore emesso, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
Propano	-2220	50,3
Butano	-2878	49,5
Pentano	-3537	49,0

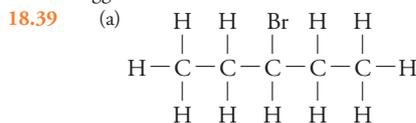
L'entalpia molare di combustione aumenta con la massa molare, come è prevedibile, perché il numero di moli di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{H}_2\text{O}$  formate aumenta con il numero degli atomi di carbonio e di idrogeno presenti nei composti. Il calore emesso a grammo da questi idrocarburi è praticamente lo stesso, perché la proporzione atomi H/atom C è simile nei tre idrocarburi.

18.33 Nove, nessuno dei quali isomero ottico.

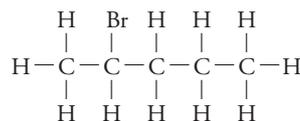
18.35 (a) Quattro legami semplici di tipo  $\sigma$ ; (b) due legami semplici di tipo  $\sigma$  e un doppio legame costituito da un legame  $\sigma$  e un legame  $\pi$ ; (c) un legame semplice di tipo  $\sigma$  e un triplo legame costituito da un legame  $\sigma$  e due legami  $\pi$ .



Il *cis*-1,2-dicloropropene è polare; il *trans*-1,2-dicloropropene lo è anch'esso, sebbene leggermente.

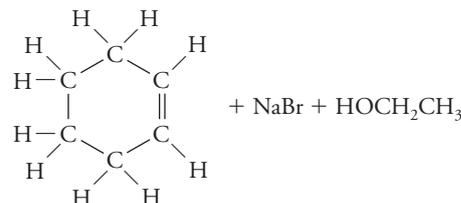
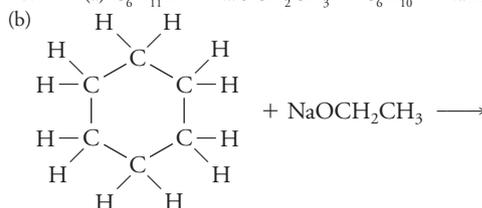


3-Bromopentano



2-Bromopentano

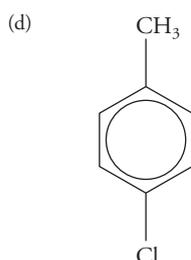
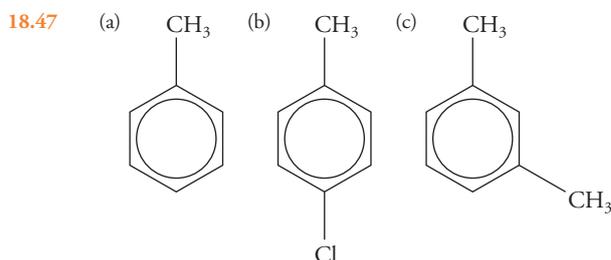
(b) Reazione di addizione



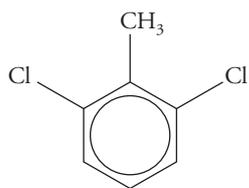
(c) Reazione di eliminazione.

18.43 Quanto più pesante è l'alogeno, tanto meno esotermica è la reazione. In generale la reattività, così come il pericolo che accompagna l'impiego degli alogeni nelle reazioni, diminuisce discendendo per la tavola periodica.

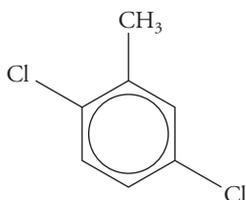
18.45 (a) 1-Etil-3-metilbenzene. (b) Pentametilbenzene. (Anche 1,2,3,4,5-pentametilbenzene è giusto, ma poiché esiste un unico possibile pentametilbenzene, l'impiego della notazione numerica è superfluo.)



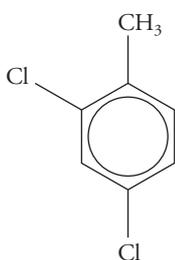
18.49 (a)



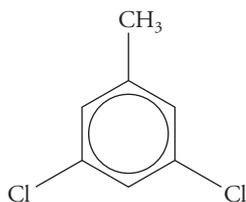
1,3-Dicloro-2-metilbenzene



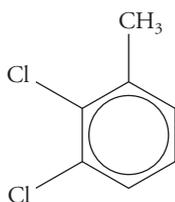
1,4-Dicloro-2-metilbenzene



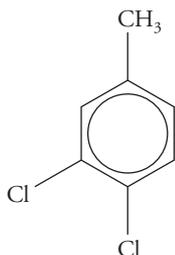
1,5-Dicloro-2-metilbenzene



1,3-Dicloro-5-metilbenzene



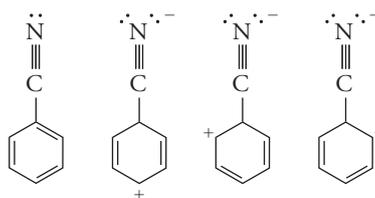
1,2-Dicloro-3-metilbenzene



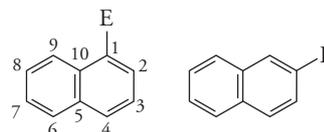
1,2-Dicloro-4-metilbenzene

(b) Tutte queste molecole sono almeno leggermente polari.

18.51



18.53 Si possono produrre due composti. La risonanza rende equivalenti le posizioni 1, 4, 6 e 9, ma anche le posizioni 2, 3, 7 e 8. Le posizioni 5 e 10 sono equivalenti ma non recano atomi H.



18.55 Questi idrocarburi sono eccessivamente volatili (tutti gas a temperatura ordinaria) e non rimarrebbero allo stato liquido.

18.57  $\text{CH}_2\text{CHCH}_3(\text{g}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ .

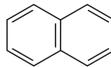
18.59 (a) Sostituzione,  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ ; (b) addizione,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ .

18.61 L'acqua non è utilizzata perché i reagenti apolari non si disciolgono facilmente in un solvente altamente polare come  $\text{H}_2\text{O}$ . Inoltre l'acqua reagirebbe con l'etossido.

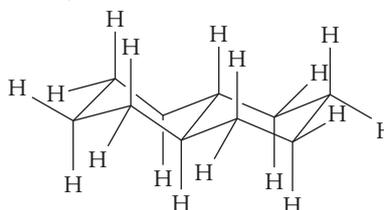
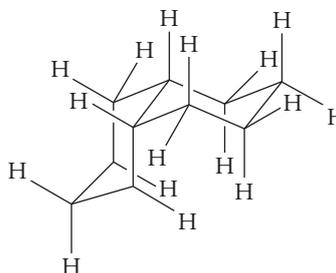
18.63 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ;  $\text{CHCH} + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

(b) Propano:  $-46,35 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ; etino:  $-48,22 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ . (c) L'etino rilascia più calore a grammo e quindi la sua fiamma è più calda.

18.65 (a) 2-Metil-1-propene, non vi sono isomeri geometrici; (b) *cis*-3-metil-2-pentene, *trans*-3-metil-2-pentene; (c) 1-esino, non vi sono isomeri geometrici; (d) 3-esino, non vi sono isomeri geometrici; (e) 2-esino, non vi sono isomeri geometrici.

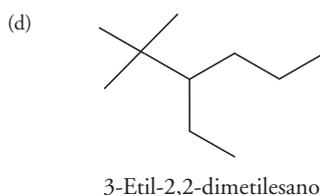
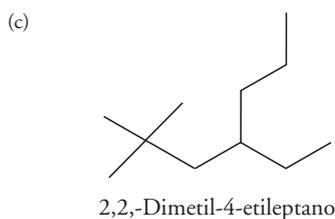
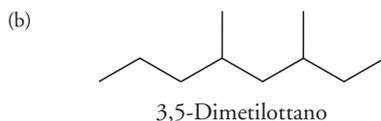
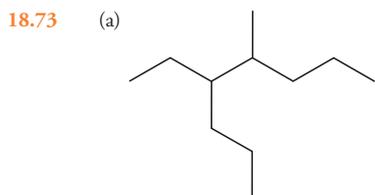
18.67 (a)  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , (b) naftalene,   $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , (c) Sì. Sono possibili

le forme *cis* e *trans* (rispetto al legame C—C in comune tra i due anelli a sei termini).

*trans*-Decalina*cis*-Decalina

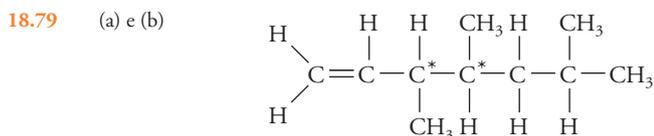
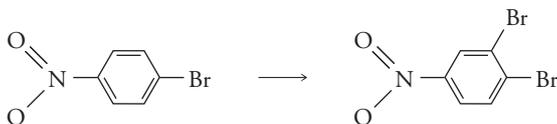
18.69 (a)  $60^\circ$ . (b) Forte tensione angolare. (c)  $-1488 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (d) Il ciclopropano rilascia più calore per combustione perché, per via della forte tensione angolare, non è una molecola stabile. I legami C—C e C—H del ciclopropano non godono della stessa stabilità dei corrispondenti legami normali e quindi le loro entalpie di legame sono più basse.

18.71 La formula empirica è  $\text{C}_4\text{H}_9$ ; la formula molecolare potrebbe essere  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , che si accorda con quella generale degli alcani ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ). Non si tratta di un alchene o di un alchino, perché non vi è alcuna struttura di Lewis ragionevole per un composto di formula  $\text{C}_4\text{H}_9$  che contenga legami multipli.



### 18.75 Ciclopropano.

18.77 Il gruppo  $\text{NO}_2$  orienta in meta e l'atomo di Br in orto-para. Essendo la posizione para già sostituita con il gruppo  $\text{NO}_2$ , non avrà luogo ulteriore bromurazione. Le forme di risonanza mostrano che l'atomo di bromo attiva la posizione orto, come è prevedibile. Il gruppo  $\text{NO}_2$  disattiva la posizione orto, quindi, di fatto, esaltando la reattività della posizione meta. Quest'ultima è orto rispetto all'atomo Br, quindi gli effetti dei gruppi Br e  $\text{NO}_2$  si rinforzano a vicenda. Vi è da attendersi, perciò, che la bromurazione abbia luogo come qui si mostra:



(c) No.

18.81 Per una molecola come l'1,2-dicloro-4-dietilbenzene,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $175,04 m_u$ , è relativamente semplice perdere atomi pesanti come il cloro o gruppi di atomi come i frammenti metile ed etile. Le molecole possono anche perdere atomi di idrogeno. In spettrometria di massa, con  $P$  si denota lo *ione progenitore*, vale a dire lo ione originato dalla molecola prima che avvenga qualsiasi processo di frammentazione. I frammenti si indicano con  $P-x$ , dove  $x$  è lo specifico frammento perso dallo ione progenitore per conseguire la massa osservata. Poiché lo spettro di massa misura la massa delle singole molecole, la massa del carbonio sarà  $12,00 m_u$  (per definizione) giacché la maggior parte

delle molecole conterrà  $^{12}\text{C}$ . La massa di H è  $1,0078 m_u$ . Alcuni picchi caratteristici sono elencati nella tabella sottostante.

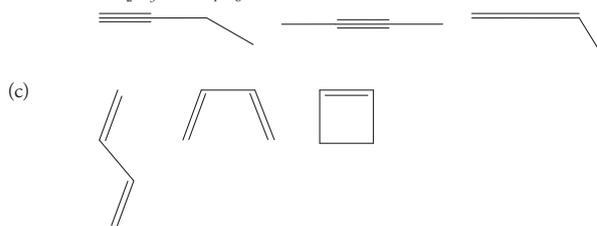
Formula del frammento	Relazione con lo ione progenitore	Massa ( $m_u$ )
$\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	$P$	174,00
$\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	$P$	176,00
$\text{C}_6\text{H}_3^{37}\text{Cl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	$P$	177,99
$\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	$P-\text{Cl}$	139,03
$\text{C}_6\text{H}_3^{37}\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	$P-\text{Cl}$	141,03
$\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2(\text{CH}_2)$	$P-\text{CH}_3$	158,98
$\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}(\text{CH}_2)$	$P-\text{CH}_3$	160,97
$\text{C}_6\text{H}_3^{37}\text{Cl}_2(\text{CH}_2)$	$P-\text{CH}_3$	162,97
$\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{Cl}_2$	$P-\text{CH}_3\text{CH}_2$	144,96
$\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	$P-\text{CH}_3\text{CH}_2$	146,96
$\text{C}_6\text{H}_3^{37}\text{Cl}_2$	$P-\text{CH}_3\text{CH}_2$	148,96
$\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{Cl}$	$P-\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}$	109,99
$\text{C}_6\text{H}_3^{37}\text{Cl}$	$P-\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl}$	111,99

ecc.

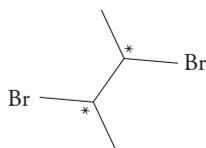
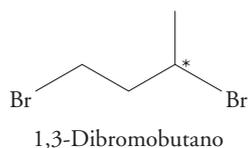
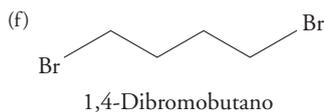
18.83 La presenza di un atomo Br produce negli ioni contenenti Br picchi affiancati a distanza di due  $m_u$ . Qualunque frammento contenga Br mostra questo «doppio», nel quale i picchi appaiono quasi (ma non esattamente) della stessa intensità. Di conseguenza, quando manifesta doppietti siffatti lo spettro di massa di un composto che notoriamente contiene Br o ha partecipato a una reazione nella quale sia stato addizionato o sottratto Br, lo spettro costituisce un buon indizio della presenza di Br nel composto. Gli atomi Br si rivelano anche facilmente nello spettro di massa a  $79$  e  $81 m_u$ , confermando la propria presenza. Se è presente più di un atomo Br, si osserva un'immagine più complicata, a causa della presenza dei due isotopi. Le combinazioni possibili per una molecola di formula sconosciuta contenente due atomi Br sono  $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$ ,  $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$ . Ne consegue la comparsa di un insieme di tre picchi (le due possibilità  $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$  hanno massa identica) che differiscono in massa di due unità. Il picco centrale, prodotto dalle combinazioni  $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$ , avrà intensità doppia rispetto ai due picchi esterni perché, statisticamente, a produrre questa massa è il doppio delle combinazioni. Tutti gli spettrometri di massa moderni contengono programmi di simulazione spettrale atti a calcolare rapidamente e stampare la distribuzione isotopica relativa prevista per qualsiasi formulazione di composto, quindi si può confrontare facilmente il risultato sperimentale con la figura sperimentale di un particolare ione.

18.85  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  presenta un massimo di assorbimento alla lunghezza d'onda maggiore. La teoria degli orbitali molecolari prevede che negli idrocarburi coniugati (molecole contenenti una catena di atomi di carbonio con legami semplici e doppi alterni) gli elettroni si delocalizzano e siano liberi di muoversi lungo la catena carboniosa. Tali elettroni possono essere descritti con l'ausilio del modello della particella nella scatola presentato nel capitolo 1. In base a esso, con l'allungarsi della scatola nella quale gli elettroni sono ristretti, gli stati quantizzati di energia a essi accessibili si ravvicinano. Il risultato è che l'energia necessaria a eccitare un elettrone dallo stato fondamentale a quello immediatamente superiore è minore nelle scatole più lunghe. In definitiva la molecola  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  assorbe fotoni di minore energia (cioè di maggiore lunghezza d'onda) perché individua una «scatola» più lunga di  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

18.87 (a)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; (b)  $\text{C}_4\text{H}_6$



(d) I sei composti (ciclobutene); (e)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$



2,3- Dibromobutano

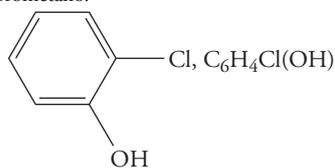
(g) Tutti gli atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^2$ . (b) *trans*- e *cis*-1,3-butadiene.

## Capitolo 19

19.1 (a)  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$ ; (b) ROH; (c) RCOOH; (d) RCHO.

19.3 (a) Etere; (b) chetone; (c) ammina; (d) estere.

19.5 (a) 2-Iodo-2-butene; (b) 2,4-dicloro-4-metilesano; (c) 1,1,1-triiodoetano; (d) diclorometano.

19.7 (a)  fenolo;  $C_6H_4Cl(OH)$

b)  $CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_2CH_3$ , alcol secondario;

(c)  $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2OH$ , alcol primario;

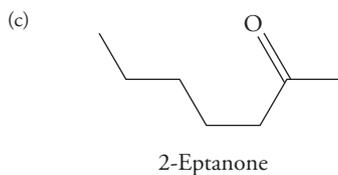
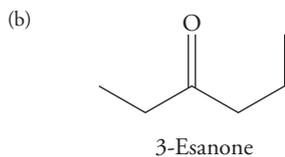
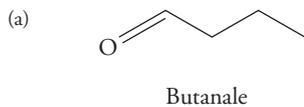
(d)  $CH_3C(CH_3)(OH)CH_2CH_3$ , alcol terziario.

19.9 (a),  $CH_3CH_2OCH_3$ ; (b)  $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$ ; (c)  $CH_3OCH_3$ .

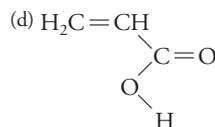
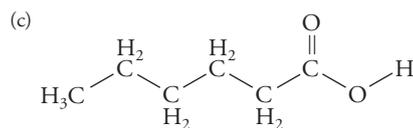
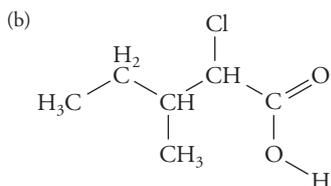
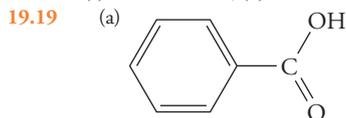
19.11 (a) Etere butilpropilico; (b) etere fenilmetilico; (c) etere pentilpropilico.

19.13 (a) Aldeide, etanale; (b) chetone, propanone; (c) chetone, 3-pentanone.

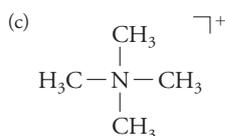
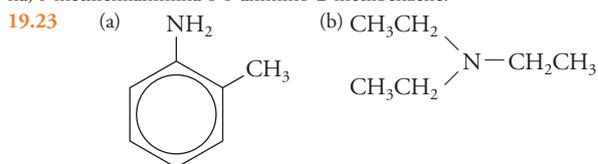
19.15



19.17 (a) Acido etanoico; (b) acido butanoico; (c) acido 2-amminoetanoico.

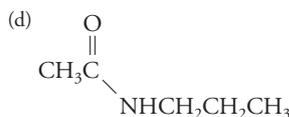
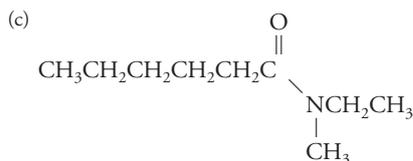
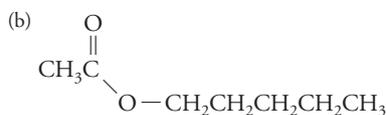
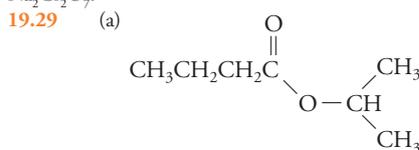


19.21 (a) Metilammina; (b) dietilammina; (c) *o*-metilanilina, 2-metilanilina, *o*-metilfenilammina o 1-ammino-2-metilbenzene.



19.25 (a) e (c).

19.27 (a) Etanolo; (b) 2-ottanolo; (c) 5-metil-1-ottanolo. Queste reazioni si possono effettuare con un ossidante come il bicromato di sodio acido,  $Na_2Cr_2O_7$ .



19.31 (a) Addizione; (b) condensazione; (c) addizione; (d) addizione; (e) condensazione.

19.33 Si può ricorrere ai seguenti procedimenti: (1) disciogliere i composti in acqua e usare un indicatore acido-base per rivelare il viraggio di colore.

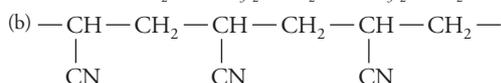
(2)  $CH_3CH_2CHO \xrightarrow{\text{reagente di Tollens}} CH_3CH_2COOH + Ag(s)$

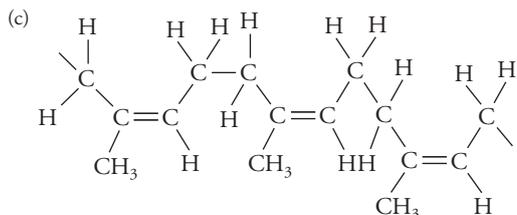
(3)  $CH_3COCH_3 \xrightarrow{\text{reagente di Tollens}} \text{nessuna reazione}$

Il procedimento 1 distingue l'acido etanoico; quelli 2 e 3 distinguono il propanale dal 2-propanone.

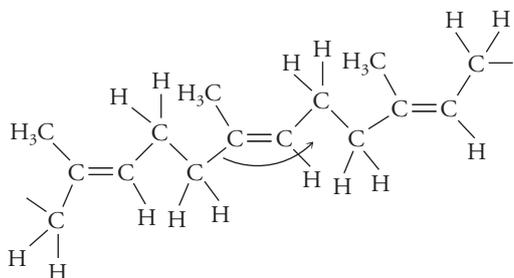
19.35  $CH_3CH_2COOH < CH_3COOH < ClCH_2COOH < Cl_3CCOOH$ . Quanto maggiore è l'elettronegatività dei gruppi legati al carbonile, tanto più forte risulta l'acido.

19.37 (a)  $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-$





Versione cis



Versione trans

19.39  $\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{COOH}$ ;  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

19.41 (a)  $\text{ClCH}=\text{CH}_2$ ; (b)  $\text{FCIC}=\text{CF}_2$ .

19.43 (a)  $-\text{OC}\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCOC}\text{ONH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-$ ;

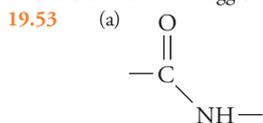
(b)  $-\text{OC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{OC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}-$ .

19.45 Copolimero a blocchi.

19.47 I polimeri in genere non hanno masse molari definite poiché il processo di allungamento della catena non si arresta per tutte le molecole allo stesso punto. L'arresto della crescita delle catene è dovuto alla mancanza o alla scarsità delle specifiche unità monomeriche o alla mancanza di aggregati polimerici più piccoli adeguatamente orientati. In un certo senso, il polimero non è un composto puro, bensì una miscela di composti simili che differiscono per la lunghezza della catena. Non vi è quindi una massa molare definita, bensì una massa molare media. Non essendoci un unico composto, non vi è un unico punto di fusione, ma un intervallo di punti di fusione.

19.49 Aumentano tutte con l'aumentare della massa molare.

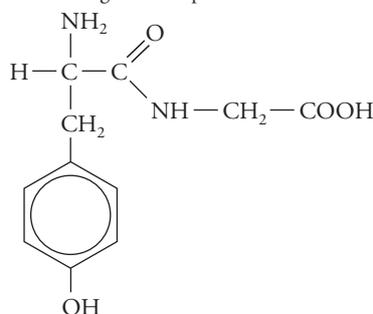
19.51 Le catene altamente lineari, non ramificate permettono la massima interazione reciproca. Maggiori sono i contatti intermolecolari, più intense sono le forze tra le catene e maggiore è la robustezza del materiale.



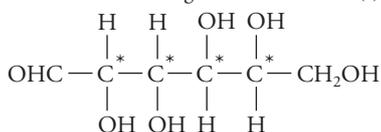
(b) ammido; (c) condensazione.

19.55 Serina, treonina, tirosina, acido aspartico, acido glutammico, lisina, arginina, istidina, asparagina e glutammina concorrono a determinare la struttura terziaria delle proteine tramite i legami a idrogeno. Generalmente prolina e triptofano non contribuiscono con legami a idrogeno, perché si trovano normalmente situati in regioni della proteina a carattere idrofobo.

19.57



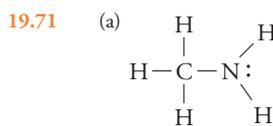
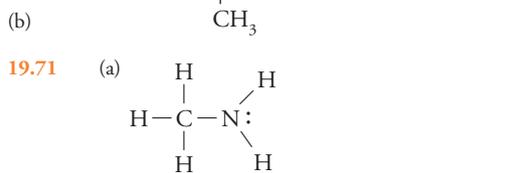
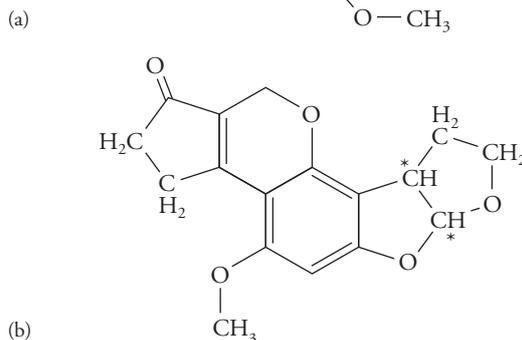
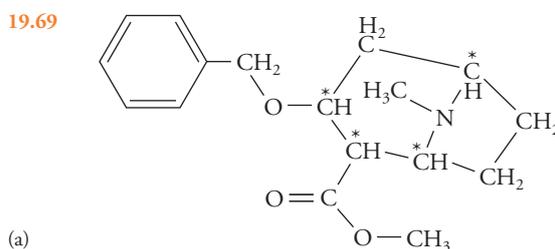
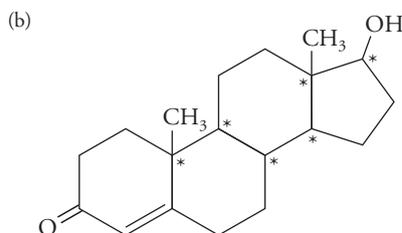
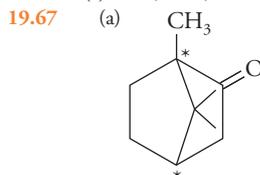
19.59 (a) I gruppi funzionali sono alcoli e aldeidi. (b) Gli atomi di carbonio chirali sono contrassegnati da un asterisco (\*):



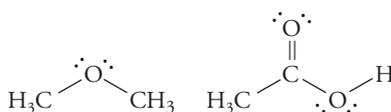
19.61 (a) GTACTCAAT; (b) ACTTAACGT.

19.63 (a)  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ ; (b)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; (c)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ .

19.65 (a) Alcol, etere, aldeide; (b) chetone, alchene; (c) ammina, ammido.



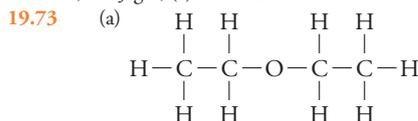
Metilammina



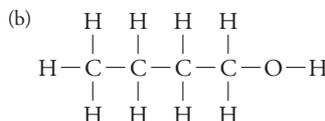
Etere dimetilico

Acido acetico

(b) metilammina:  $-27,94 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ; etere dimetilico:  $-17,84 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ; acido acetico:  $-11,36 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (c) etere dimetilico.



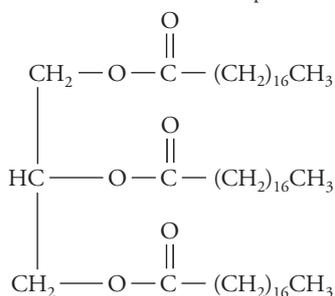
Etere dietilico



1-Butanolo

L'1-butanolo è in grado di stabilire legami a idrogeno con se stesso, mentre l'etere dietilico non può farlo; ne consegue che in fase liquida le molecole di 1-butanolo sono tenute insieme più fortemente, e il punto di ebollizione della sostanza è più alto. Entrambi i composti possono instaurare legami a idrogeno con l'acqua, sicché la solubilità in essa è comparabile.

19.75 (a)



(b)



19.77 (a)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ;

(b)  $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOCCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ;

(c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

19.79 (a) 7180 g·mol<sup>-1</sup>. (b) 135. (c) 23,75 Torr. (d) La pressione osmotica della soluzione polimerica si misura facilmente mentre la pressione parziale di H<sub>2</sub>O(g) varia meno dello 0,1% per aggiunta del polimero.

19.81 (a) La struttura primaria coincide con la sequenza degli amminoacidi lungo la catena proteica. La struttura secondaria individua la conformazione della proteina, ossia la maniera in cui la catena si avvolge e ripiega o si stratifica per effetto delle interazioni tra gruppi ammidici e carbossilici. La struttura terziaria è la forma nella quale sezioni della proteina si ritorcono e si intrecciano grazie alle interazioni tra i gruppi laterali degli amminoacidi. Se la proteina è costituita da più unità polipeptidiche, la maniera in cui tali unità aderiscono costituisce la struttura quaternaria. (b) La struttura primaria si basa su legami covalenti; quella secondaria è stabilizzata da forze «intermolecolari» (tra catene, per esempio). Le strutture terziaria e quaternaria sono fissate dall'insieme di forze di London, legami a idrogeno e alle volte interazioni ione-ione.

19.83 (a)  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow ^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ;  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

(b)  $\text{p}K_{\text{a}1} = 2,35$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} = 9,78$

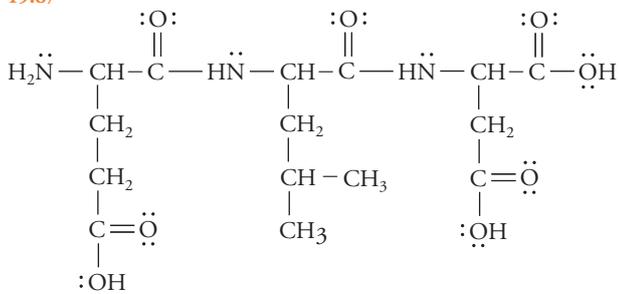
$\text{pH} = 2$ ,  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$

$\text{pH} = 5$ ,  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$

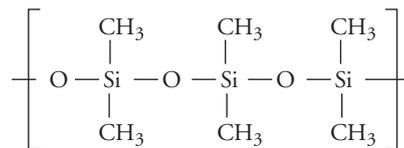
$\text{pH} = 12$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$

19.85 La polimerizzazione per condensazione si risolve nella perdita di una piccola molecola, spesso acqua o HCl, all'atto della combinazione dei monomeri. Il dacron è più lineare del polimero ottenuto dall'acido benzeno-1,2-bicarbossilico e dal glicole etilenico, per cui il dacron può essere filato con maggiore facilità.

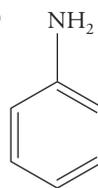
19.87



19.89



19.91 (a)



(b) *sp*<sup>3</sup>. (c) *sp*<sup>2</sup>. (d) Ciascun atomo N reca una coppia solitaria di elettroni. (e) Sì, gli atomi N servono a trasportare la corrente, perché l'orbitale non ibrido *p* su ciascuno di essi fa parte della coniugazione  $\pi$  estesa (legami  $\pi$  delocalizzati) che permette il libero movimento degli elettroni lungo il polimero.

19.93 Si osservano due picchi di intensità relativa complessiva 3:1. Il picco maggiore è dovuto ai tre protoni metilici e si scinde in due righe di uguale intensità. Il picco minore è dovuto al protone sul carbonio carbonilico e si separa in quattro righe di intensità relativa 1:3:3:1.

19.95 I picchi dello spettro si possono assegnare in base all'intensità e all'accoppiamento con altri picchi. Gli atomi di idrogeno dell'unità CH<sub>3</sub> del gruppo etile avranno intensità 3 e si scinderanno in un tripletto a opera dei due protoni dell'unità CH<sub>2</sub>. Questo picco si registra a  $\delta \approx 1,2$ . L'unità CH<sub>2</sub> avrà intensità 2 e si sdoppierà in un quadrupletto a opera dei tre protoni del metile. Questo picco si registra a  $\delta \approx 4,1$ . Il gruppo CH<sub>2</sub> fa parte della funzione butile, perché sugli atomi di carbonio adiacenti non vi sono protoni. Questo segnale si riscontra a  $\delta = 2,1$ . I gruppi CH<sub>3</sub> rimanenti si equivalgono e non manifestano accoppiamento. Li si può attribuire al segnale a  $\delta = 1,0$ . Si noti che il picco a campo inferiore è quello del gruppo CH<sub>2</sub> legato direttamente all'atomo di ossigeno elettronegativo, e che il secondo picco a campo più basso è quello legato al carbonile.

19.97 2-Cloropropano.

19.99 (a) <sup>13</sup>C; (b) 1,11%. (c) La probabilità di trovare due nuclei <sup>13</sup>C vicini è molto piccola. Un nucleo <sup>12</sup>C vicino a uno <sup>13</sup>C non interagisce con il nucleo <sup>13</sup>C perché <sup>12</sup>C non possiede spin. Poiché l'abbondanza naturale di <sup>13</sup>C è 1,11%, la probabilità di rinvenire due nuclei <sup>13</sup>C adiacenti l'uno all'altro in una molecola organica è  $0,0111 \times 0,0111 = 1,23 \times 10^{-4}$ . Sebbene l'accoppiamento sia possibile, in genere non è osservato perché il segnale è molto più debole di quello emesso da molecole con un unico nucleo <sup>13</sup>C. (d) Può darsi. Dato che la maggior parte del carbonio al quale si legano i protoni è costituita da <sup>12</sup>C, il grosso del segnale non si sdoppierà. I protoni legati agli atomi <sup>13</sup>C si sdoppieranno, ma questi protoni ammontano solo all'1,11% del campione, per cui i picchi sono piccolissimi. I picchi derivanti dall'accoppiamento con una piccola percentuale di un isotopo magneticamente attivo sono detti picchi satelliti e sono osservabili negli spettri registrati con strumenti molto sensibili. (e) Sì. Anche se la separazione dei protoni a opera di <sup>13</sup>C può non essere osservata, perché la quantità di <sup>13</sup>C è bassa, la situazione opposta non si verifica. Se un atomo <sup>13</sup>C è legato ad atomi H, la maggior parte di questi ultimi avrà uno spin, quindi l'atomo <sup>13</sup>C manifesterà struttura fine dovuta allo sdoppiamento a opera degli atomi H.

19.101 (a) Uno. (b) Uno. (c) Uno. (d) Due. (e) La libera rotazione intorno ai legami C—C e C—Cl compensa gli effetti di contesto, sicché entrambi gli atomi H di CH<sub>2</sub> sono equivalenti e tali sono anche tutti e tre gli atomi H del CH<sub>3</sub>; risultano quindi solo due differenti segnali dell'idrogeno.