

Prova d'ammissione

STAGE DI CHIMICA 2024

Scuola Normale Superiore

Istruzioni

La prova è composta da 4 pagine e 6 esercizi, ogni esercizio è introdotto da una panoramica dell'argomento trattato. Alcuni quesiti sono più elaborati di altri e hanno lo scopo di valutare la capacità di ragionamento di fronte a concetti più avanzati, questi sono marcati con il simbolo **A**. Sarà **assegnato un bonus ad ogni prova nella quale è stato affrontato almeno un quesito per pagina**. Vi consigliamo di concentrarvi prima sugli esercizi più facili senza **A**, una volta terminati, passate a quelli più complessi. Inoltre vi invitiamo a consegnare anche soluzioni parziali ai quesiti, ogni tentativo di soluzione è apprezzato. Potete utilizzare libri, manuali o dispense per la risoluzione dei problemi, ed è possibile consultare Internet. Le vostre soluzioni andranno consegnate in un unico file pdf. Possono essere delle foto degli esercizi svolti a mano (numerati e con grafia leggibile), un file word convertito o un pdf scritto in \LaTeX .

**Avete tempo fino alle 18:00 di domenica 7 gennaio 2024 per consegnare le vostre risposte.
Buon lavoro!**

1 Solubilità

L'obiettivo del seguente esercizio è studiare la solubilità di due sali e capire come alterarla in maniera mirata agendo su condizioni come il pH. Consideriamo innanzitutto Ag_2SO_4 ($k_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-5}$).

- 1) Determinarne la solubilità s (in mol/L).

Se invece consideriamo un sale come CoS , dove l'anione è la base coniugata di un acido debole, la solubilità varia al variare del pH. Le costanti da prendere in esame sono il prodotto di solubilità di CoS ($k_{ps} = 4,0 \cdot 10^{-21}$) e le costanti di dissociazione acida di H_2S ($k_{A1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ e $k_{A2} = 1,0 \cdot 10^{-19}$).

- 2) Scrivere le espressioni matematiche di queste costanti e le reazioni a cui si riferiscono.
- 3) Ricavare, alla luce di quanto scritto al punto precedente, un'espressione che legghi la solubilità s al pH della soluzione e disegnare un grafico qualitativo di s in funzione del pH.

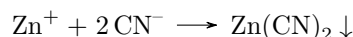
Si supponga di aggiungere a 100 mL di acqua 5,4 g di CoS e di voler portare in soluzione il 95% del sale.

- 4) Giustificando la risposta sulla base degli equilibri, è necessario aggiungere un acido o una base? Determinare il pH a cui bisogna portare la soluzione per solubilizzare la percentuale di CoS richiesta.

2 Retrotitolazione

Un beaker contiene 1L di soluzione con una concentrazione incognita del sale ZnF_2 . Lo scopo di questo problema è calcolare la concentrazione del sale e il pH della soluzione iniziale sfruttando una successione di reazioni di precipitazione e complessazione (le reazioni seguenti indicate con la freccia singola \longrightarrow si possono considerare quantitative).

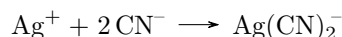
- i. Il primo passo è quello di far precipitare tutto lo zinco attraverso la reazione



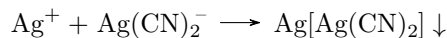
Alla soluzione iniziale quindi vengono aggiunti lentamente 0.175g di KCN, avendo cura di osservare che l'ultima aggiunta di KCN non produce ulteriore precipitato.

- ii. Successivamente la soluzione viene filtrata per rimuovere il corpo di fondo.
- iii. La soluzione rimanente viene ora titolata utilizzando del AgNO_3 0.01M. La titolazione sfrutta due reazioni:

- All'inizio l' Ag^+ che viene aggiunto si trova in un ambiente ricco di CN^- e di conseguenza prevale la seguente reazione



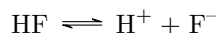
- Una volta che tutto il cianuro si è legato all'argento per formare $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, inizia a precipitare secondo la reazione



Tenendo in considerazione queste reazioni, il punto finale della titolazione si ha quando si osserva l'inizio della precipitazione di $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ che nel caso in questione corrisponde a 58.5mL.

- 1) \blacktriangle Sapendo ciò, quale era la concentrazione della soluzione iniziale?

Tenendo in considerazione che HF è un acido debole con costante di acidità $K_A = 7.2 \cdot 10^{-4}$ che si dissocia secondo la reazione



- 2) \blacktriangle Quale era il pH della soluzione iniziale?

3 Orbitali e cariche

Un orbitale è una funzione che associa ad un punto dello spazio la probabilità di trovare un elettrone, per rappresentarlo solitamente viene disegnato un guscio dentro il quale la probabilità di trovare l'elettrone è maggiore di un valore soglia. Si modellizzino gli orbitali in questo modo: si sostituisce ad ogni lobo dell'orbitale una carica puntiforme posizionata approssimativamente al centro del lobo: q_p per gli orbitali p e q_d per gli orbitali d . Per esempio l'orbitale p_x (vedasi figura 1), sarà modellizzato con due cariche q_p poste a distanza R_p e $-R_p$ lungo l'asse x . Assumiamo di aggiungere un'altra carica di prova puntiforme negativa q lungo l'asse z , a una certa distanza R dal nucleo ma esterna all'orbitale (ad esempio un elettrone). L'energia elettrostatica è:

$$E = \frac{q_p q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

con q_p carica su un lobo, q carica di prova, r distanza tra le cariche, ϵ_0 costante dielettrica del vuoto¹.

- 1) Valuta l'energia elettrostatica tra la carica e gli orbitali p_x , p_y e p_z . Quale energia è minore? Quale viene maggiormente destabilizzato? Esistono orbitali che subiscono una destabilizzazione simile?

Consideriamo ora una distribuzione di cariche ottaedrica, ovvero sei cariche disposte in corrispondenza dei vertici di un ottaedro. Ognuna di queste sei cariche si trova a distanza R dal centro del sistema di riferimento e giace lungo uno degli assi come riportato in Fig 2.

- 2) Che effetto hanno le cariche sugli orbitali p ? L'energia degli orbitali p in presenza delle cariche negative è più alta o più bassa che l'energia degli orbitali p nel vuoto?
- 3) \blacktriangle Trovare una distribuzione di cariche puntiformi che rimuove completamente la degenerazione (in modo che gli orbitali abbiano tre valori d'interazione elettrostatica diversi).

Consideriamo ora gli orbitali d . In un campo elettrico generato da cariche disposte ai vertici di un ottaedro si separano in energia nel seguente modo:

$$E_{d_{xy}} = E_{d_{yz}} = E_{d_{xz}} \quad \text{e} \quad E_{d_{x^2-y^2}} = E_{d_{z^2}}.$$

- 4) Per gli orbitali $E_{d_{x^2-y^2}}$ e $E_{d_{xy}}$ si considerino quattro cariche q_d a distanza R_d dal centro, poste opportunamente. Si calcoli l'energia elettrostatica entrambi e si calcoli la differenza. Chi è il gruppo di orbitali più destabilizzato?

Definiamo Δ_o la differenza di energia tra i due insiemi di orbitali ricavata nel punto precedente e \mathcal{E}_p l'energia necessaria per mettere due elettroni di spin opposto nello stesso orbitale.

- 5) \blacktriangle Spiegare come varia il modo in cui si riempiono gli orbitali in funzione del rapporto tra Δ_o e \mathcal{E}_p , tenendo presente che il sistema assume sempre la configurazione di minor energia possibile.

¹Se lo desiderate potete sostituire le variabili con valori numerici per riuscire ad ottenere risultati di più facile interpretazione. $q_p = \frac{e}{2}$, $q_d = \frac{e}{4}$, $R_p = 4a_0$, $R_d = 9a_0$ con e carica dell'elettrone e a_0 raggio di Bohr

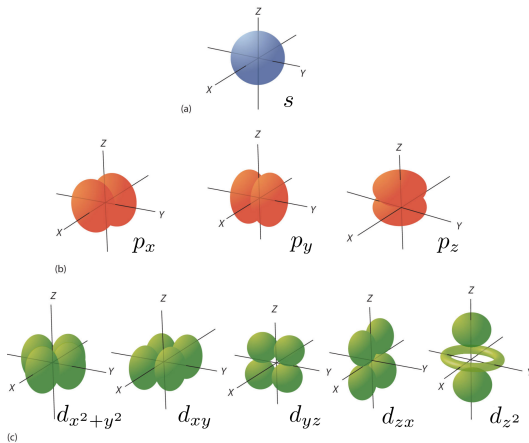


Figura 1: In blu gli orbitali s , in rosso gli orbitali p , in verde gli orbitali d .

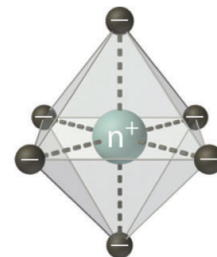
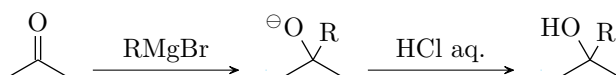


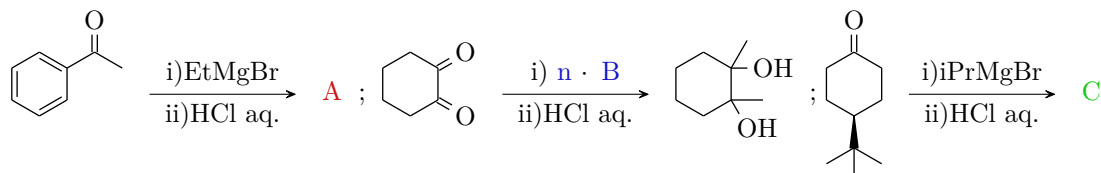
Figura 2: Distribuzione ottaedrica di cariche.

4 Attacco al carbonile

La reazione di Grignard è una reazione che permette di legare un gruppo R ad un carbonio carbonilico, ha due passaggi:

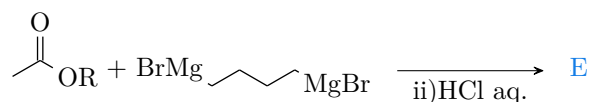


Trascurando possibili stereoisomeri, trovare (1) la **molecola A**, (2) la **molecola B** e il **numero n**, (3) la **molecola C**.



- 4) **⚠** Considera ora i possibili stereoisomeri: disegni tutti specificando quando uno di questi è maggioritario, giustificando.

Ipotizzare cosa avviene se si utilizza un estere al posto di un composto carbonilico, considerando la seguente reazione:

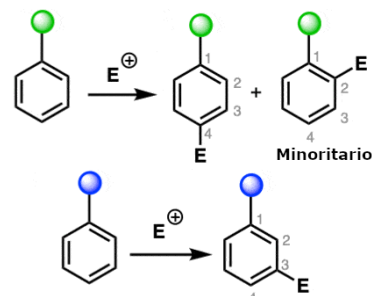


- 5) **⚠** Trovare la **molecola E** riportando il meccanismo.

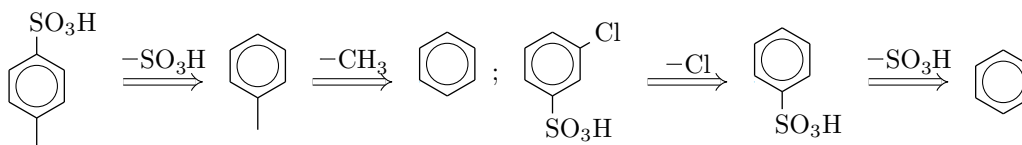
5 Reattività del benzene

Le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica sono reazioni in cui un atomo di idrogeno di un anello aromatico viene sostituito da un altro gruppo funzionale. I gruppi funzionali inseriti nel benzene hanno la capacità di influenzare le successive sostituzioni. Questi si dividono in due gruppi:

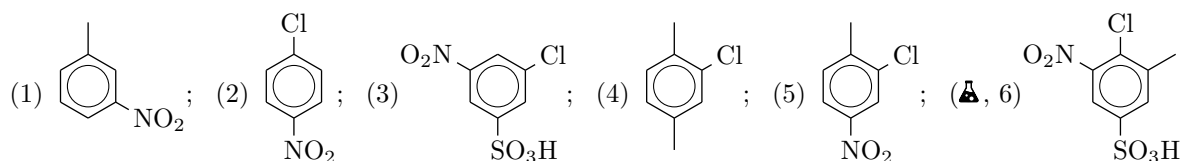
- **Gruppi Orto-Para Orientanti:** Indirizzano le successive sostituzioni nella posizione para. Se questa è occupata indirizzano in posizione orto². Esempi: $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$.
- **Gruppi Meta Orientanti:** Orientano le successive sostituzioni nella posizione meta. Esempi: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$.



Ad esempio possiamo scrivere i passaggi retrosintetici³ per questi due prodotti:



Considerando **solo** le proprietà orientanti dei sostituenti discusse, proporre un ordine di sostituzione ottimale per ottenere i seguenti composti a partire dal benzene (le soluzioni non sono sempre univoche):



²Questo non è del tutto vero ma per semplificare questo esercizio assumiamo lo sia. In realtà si otterrà una miscela di orto e para in rapporto variabile in funzione dell'ingombro

³passaggi inversi alla sintesi, si parte dal prodotto e si arriva ai reagenti

6 Atomi e potenziali

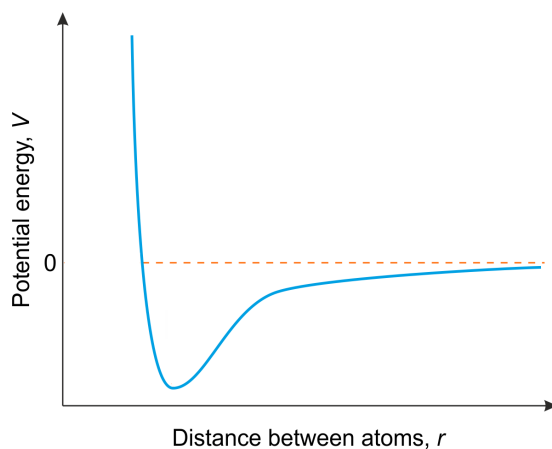
Consideriamo due particelle di un gas nobile. A grande distanza, queste non avvertono la presenza reciproca. Quando vengono avvicinate, cominciano a interagire. Inizialmente, si attraggono, ma se portate troppo vicine, si respingono. La presenza di una forza attrattiva e una repulsiva fa sì che esista una distanza, detta distanza di equilibrio, tale per cui il sistema raggiunge la massima stabilità. Un modello per descrivere questo sistema è il potenziale di Lennard-Jones (LJ) dato dalla somma di un termine attrattivo e uno repulsivo tra le particelle.

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

dove

- V è l'energia di interazione
- ε e σ sono due parametri
- r è la distanza tra le due particelle

- 1) Determinare le unità di misura dei parametri ε e σ , sapendo che V ha le dimensioni di un'energia. Si utilizzino i kJ come unità di misura per l'energia e gli Å come unità di misura per la lunghezza.
- 2)
 - a. Qual è il termine attrattivo e quale quello repulsivo?
 - b. A distanze elevate, le particelle non sentono più la presenza l'una dell'altra e il potenziale d'interazione tende a zero. Quale dei due termini va a zero più velocemente?
- 3)
 - a. Si ponga $V = 0$, quanto vale r ? Sulla base del risultato, fornire un'interpretazione del significato fisico del parametro σ .
 - b. Sapendo che il valore di r tale per cui il potenziale è minimo è $r_{eq} = 2^{1/6}\sigma$ (distanza di equilibrio), si calcoli $V(r_{eq})$. Sulla base del risultato, fornire un'interpretazione del significato fisico del parametro ε .
 - c. Si indichino nel grafico in Fig. 3 i parametri ε e σ e la distanza di equilibrio r_{eq} .
- 4) 🗡 Nella Tabella 4 sono riportati i valori della temperatura di ebollizione di tre gas nobili e i rispettivi valori del parametro ε . È possibile giustificare l'andamento delle temperature di ebollizione sulla base del significato fisico di ε ? Per quale dei tre gas nobili le interazioni sono più forti?
- 5) 🗡 Il parametro σ è legato al raggio di van der Waals (vdW) della particella secondo la relazione $r_{vdW} = \frac{\sigma}{2}$. Immaginiamo adesso che le due particelle non siano più dello stesso gas nobile. La particella a è caratterizzata dal parametro σ_a e la particella b dal parametro σ_b . Come può essere approssimata la distanza di massimo avvicinamento tra le due particelle?



Gas nobile	T_{eb} (K)	ε (KJ/mol)
Ne	27.07	0.2960
Ar	87.3	0.9961
Kr	119.93	1.42

Figura 4: Tabella

Figura 3: Grafico del potenziale di Lennard-Jones, la riga tratteggiata arancione ($y = 0$) è l'asintoto verticale