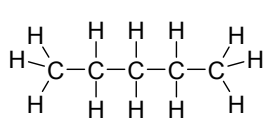
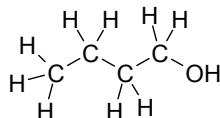


a disposizione degli e⁻ il restante σ 3p per la conduzione.

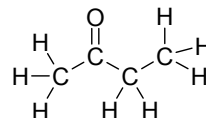
- 5 - Assegnare il corretto valore della temperatura di ebollizione ai tre composti sotto riportati, motivando la risposta: a) 36°C, b) 80°C, c) 118°C. Quale sostanza delle tre si scioglierà meglio in H₂O? Motivare la scelta. (3 punti)



Pentano



n-Butanolo



2-Butanone

Svolgimento:

Siccome la massa molare delle tre sostanze è pressoché uguale, si deve quindi considerare la polarità. Il pentano è una molecola a polarità pressoché inesistente: i legami C-H hanno una piccolissima differenza di elettronegatività e per questo può essere considerata apolare. L'n-butanolo è polare e, per la presenza di H legato ad O, può dare legame H. Il 2-butanone è una molecola polare, ma NON può fare legame H perché non ci sono H legati a O. Per questi motivi la corretta assegnazione è: pentano 36°C, 2-butanone 80°C e n-butanolo 118°C. L'n-butanolo sarà il più solubile in H₂O perché, oltre ad essere polare, può fare anche legame H con l' H₂O stessa.

- 6 - Calcolare quanto Fe è ottenibile da una tonnellata di un minerale, ammettendo che questo contenga l'88% in massa di Fe₂O₃ puro e che la resa complessiva del processo sia del 80%. (4 punti)

Svolgimento

Una tonnellata di minerale contiene 880 kg di Fe₂O₃ puro;

n di Fe₂O₃ = 880 (kg)/159.7 (kg/kmol) = 5.51 kmol di Fe₂O₃ ⇒

m teorica di Fe = 5.51 (kmol) x 55.8 (kg/kmol) x 2 = 615 kg di Fe teorici;

m sperimentale di Fe = 615 (kg) x 0.8 = 492 kg di Fe effettivi.

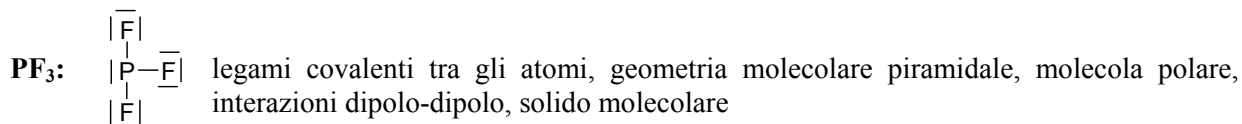
- 7 - Perché il comune sale da cucina NaCl fonde a 802°C mentre il bromo (Br₂) fonde “solamente” a -7°C? Motivare. (4 punti)

Svolgimento:

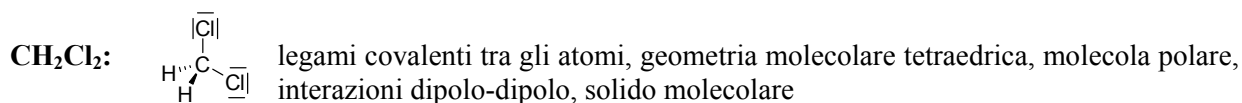
L'NaCl è un solido ionico, ovvero un solido costituito da ioni che sono tenuti insieme da intense forze elettrostatiche. Gli ioni si impaccano in modo da circondarsi del maggior numero possibile di ioni di segno opposto in modo da massimizzare le interazioni. Il bromo è una molecola apolare e costituisce un solido molecolare le cui molecole sono tenute insieme da deboli forze di London. Per questo l'NaCl fonde a 802°C mentre il BrI₂ a “soli” -7°C.

- 8 - Delle seguenti sostanze, descrivere le strutture di Lewis, tipologia di legami coinvolti tra gli atomi, geometria molecolare, polarità, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che formano: PF₃, KF, CH₂Cl₂, SiO₂, HNO₃ (5 punti)

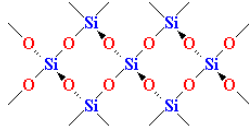
Svolgimento:



KF: [K⁺ F⁻] legame ionico, solido ionico, interazioni elettrostatiche

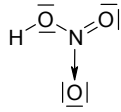


SiO₂:



legami covalenti tra gli atomi estesi a tutto il cristallo, solido covalente.

HNO₃:



legami covalenti tra gli atomi, geometria rispetto ad N trigonale, molecola polare, interazioni dipolo-dipolo e legame-H, solido molecolare

1 – Date le seguenti terne di numeri quantici dire quali sono possibili, specificandone il relativo orbitale, e quali non lo sono motivando la risposta. (4 punti)

a) $n = 3, l = 2, m = -1$

b) $n = 5, l = 1, m = 0$

c) $n = 2, l = 2, m = 0$

d) $n = 4, l = -1, m = -1$

Svolgimento:

a) ESISTE: se $n = 3 \Rightarrow l = 0, 1, 2$ e per $l = 2$ $m = -2, -1, 0, 1, 2 \Rightarrow 3d$

b) ESISTE: se $n = 5 \Rightarrow l = 0, 1, 2, 3, 4$ e per $l = 1$ $m = -1, 0, 1 \Rightarrow 5p$

c) NON ESISTE: per $n = 2$ $l = 0, 1$

d) NON ESISTE: l non può essere < 0

2 - Disporre in ordine di dimensioni crescenti i seguenti ioni isoelettronici: $S^{2-}, Ca^{2+}, Cl^-, Sc^{3+}$ (motivare). (4 punti)

Svolgimento

Il raggio ionico dipende dalla Z_{eff} . Trattandosi di specie isoelettroniche si avrà che:

- i cationi saranno più piccoli degli anioni per la maggiore carica nucleare risentita

- il raggio cationico diminuisce lungo il periodo perché aumenta Z_{eff}

- il raggio anionico aumenta aumentando il n° di cariche perché aumentando il n° di e^- aumentano le repulsioni. L'ordine sarà: raggio ionico $Sc^{3+} < Ca^{2+} < Cl^- < S^{2-}$

3 - Il TNT ($C_7H_5N_3O_{6(s)}$ $\Delta H^\circ_f = -66.17$ kJ/mole), se innescato si decompone violentemente secondo la reazione sotto riportata:



Calcolare il ΔH° della reazione e quanto calore si libera dalla decomposizione a pressione costante di 1kg di tritolo. Quanti litri di metano (CH_4 , methane) misurati a 1 atm e $25^\circ C$ sarebbe necessario bruciare (combustione) per ottenere la stessa quantità di calore? Calcolare il lavoro fatto dal TNT ipotizzando che la decomposizione avvenga a P costante = 1 atm e $T = 25^\circ C$. (5 punti)

Svolgimento:

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} \text{ molare} = (5/2 \Delta H^\circ_f H_2O_{(g)} + 7/2 \Delta H^\circ_f CO_{(g)}) - \Delta H^\circ_f TNT_{(s)} = -925.24 \text{ kJ/mole}$$

$$1\text{kg TNT} = 4.4 \text{ moli} \Rightarrow \Delta H^\circ_{\text{reaz}} = -925.24 \times 4.4 = -4071 \text{ kJ}$$

Sapendo che $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ metano = -890 KJ/mole

$$n^\circ \text{ moli metano necessarie} = -4071 / -890 = 4.57 \text{ moli di metano necessari per avere} = Q$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = (4.57 \times 0.0821 \times 298) / 1 = 112 \text{ L di metano necessari}$$

Nella decomposizione si ha espansione dovuta alla formazione di moli gassose \Rightarrow

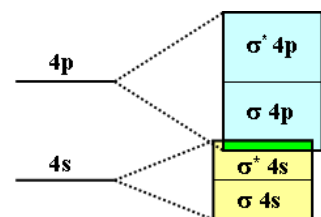
$$n^\circ \text{ tot. moli gassose} = 4.4 \times (3/2 + 5/2 + 7/2) = 33 \text{ moli di gas sviluppate}$$

$$L = P\Delta V = \Delta nRT = 33 \times 0.0821 \times 298 = 807 \text{ L}\cdot\text{atm} = 807 \times 1 \times 101.325 = 81.77 \text{ kJ}$$

Essendo un'espansione $L = -81.77$ kJ per convenzione

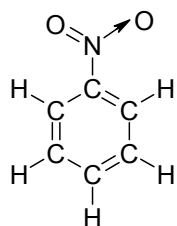
4 - Con riferimento alla teoria degli orbitali molecolari, spiegare perché il calcio è un buon conduttore di corrente. (4 punti)

Il Ca è un metallo appartenente al 2° gruppo A, caratterizzato quindi dall'aver 2 e^- nello strato più esterno. Costruendo gli orbitali molecolari utilizzando la tecnica LCAO si vede che sia gli orbitali $\sigma 4s$ leganti che $\sigma 4s$ antileganti sono completamente occupati, quindi su questa base il cristallo di Ca non potrebbe esistere perché l'ordine di legame risulterebbe ZERO. Tuttavia, in virtù delle proprietà dei metalli, i vari livelli sono molto ravvicinati e vengono a costituire delle bande che si sovrappongono. Nel Ca

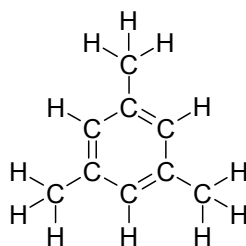


la banda $\sigma 4s$ completa si sovrappone alla banda $\sigma 4p$ vuota, permettendo così il legame (di fatto è come se spostassi e^- del $\sigma 4s$ antilegante nel $\sigma 4p$ legante) lasciando a disposizione degli e^- il restante $\sigma 4p$ per la conduzione.

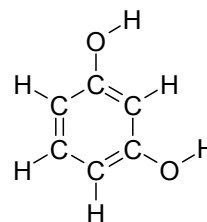
- 5 - Assegnare il corretto valore della temperatura di ebollizione ai tre composti sotto riportati, motivando la risposta: a) 265°C, b) 165°C, c) 138°C. Quale sostanza delle tre si scioglierà meglio in H₂O? Motivare la scelta. (3 punti)



Nitrobenzene



Mesitylene



Resorcina

Svolgimento:

Siccome la massa molare delle tre sostanze è pressoché uguale, si deve considerare la polarità. Il nitrobenzene non è simmetrico e presenta un momento di dipolo complessivo orientato verso il gruppo -NO₂, quindi la molecola è un dipolo permanente; il mesitilene è perfettamente simmetrico: la resorcina è asimmetrica, presenta un momento di dipolo orientato verso i gruppi -OH e può fare legami-H sempre per la presenza di gruppi -OH. Per questo l'ordine sarà: resorcina 265°C, nitrobenzene 165°C e mesitilene 138°C. La resorcina sarà il più solubile in H₂O perché, oltre ad essere polare, può fare anche legame H con l'H₂O stessa.

- 6 - Calcolare quanto zolfo (S) è ottenibile da una tonnellata di un minerale, ammettendo che questo contenga il 91% in massa di FeS₂ puro e che la resa complessiva del processo sia del 72%. (4 punti)

Svolgimento

Una tonnellata di minerale contiene 910 kg di FeS₂ puro;

n di FeS₂ = 910 (kg)/119.8 (kg/kmol) = 7.60 kmol di FeS₂ ⇒

m teorica di S = 7.60 (kmol) x 32 (kg/kmol) x 2 = 486 kg di S teorici;

m sperimentale di S = 486 (kg) x 0,72 = 350 kg di S effettivi.

- 7 - Perché la calce “viva” CaO fonde a 2580°C mentre lo iodio (I₂) fonde “solamente” a 114°C? Motivare. (4 punti)

Svolgimento:

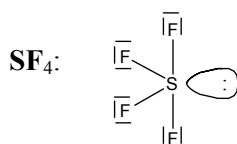
Il CaO è un solido ionico, ovvero un solido costituito da ioni che sono tenuti insieme da intense forze elettrostatiche. Gli ioni si impaccano in modo da circondarsi del maggior numero possibile di ioni di segno opposto in modo da massimizzare le interazioni. Lo iodio è una molecola apolare e costituisce un solido molecolare le cui molecole sono tenute insieme da deboli forze di London. Per questo il CaO fonde a 2580°C mentre l'I₂ a “soli” 114°C.

- 8 - Delle seguenti sostanze, descrivere le strutture di Lewis, tipologia di legami coinvolti tra gli atomi, geometria molecolare, polarità, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che formano: Ni, SrO, SF₄, H₂SO₄, POCl₃ (5 punti)

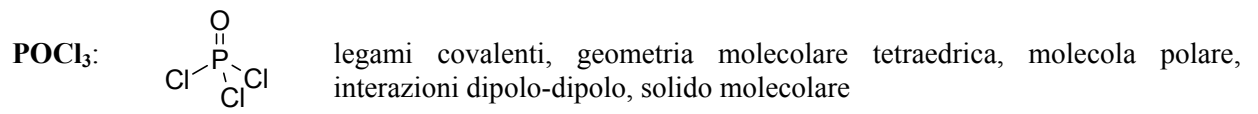
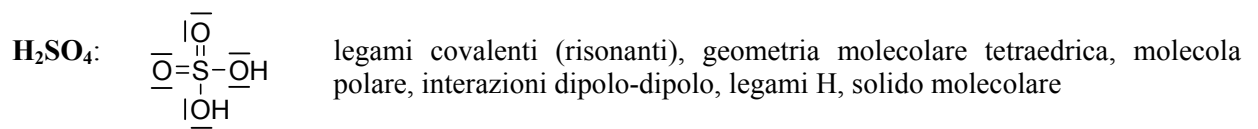
Svolgimento:

Ni: metallo, legame metallico, solido metallico

SrO: [Sr²⁺ O²⁻] legame ionico, solido ionico, interazioni elettrostatiche



legami covalenti tra gli atomi, geometria molecolare altalena, molecola polare, interazioni dipolo-dipolo, solido molecolare



POLITECNICO DI MILANO ING. ENG-AEE-MEC
 Corso di FONDAMENTI DI CHIMICA - sez. MOM – RADZ, docente Cristian Gamarotti
 a.a. 2013/2014 - I PROVA IN ITINERE – 22-11-2013 - C

1 – Date le seguenti terne di numeri quantici dire quali sono possibili, specificandone il relativo orbitale, e quali non lo sono motivando la risposta. (4 punti)

- a) $n = 1, l = 2, m = -1$ b) $n = 4, l = 1, m = -2$
 c) $n = 3, l = 1, m = 0$ d) $n = 5, l = 2, m = -1$

Svolgimento:

- a) NON ESISTE: per $n = 2 \quad l = 0$
 b) NON ESISTE: per $l = 1 \quad m = -1, 0, 1$
 c) ESISTE: se $n = 3 \Rightarrow l = 0, 1, 2$ e per $l = 1 \quad m = -1, 0, 1 \Rightarrow 3p$
 d) ESISTE: se $n = 5 \Rightarrow l = 0, 1, 2, 3, 4$ e per $l = 2 \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \Rightarrow 5d$

2 - Disporre in ordine di dimensioni crescenti i seguenti ioni isoelettronici: Br^- , As^{3-} , Sr^{2+} , Rb^+ (motivare). (4 punti)

Svolgimento

Il raggio ionico dipende dalla Z_{eff} . Trattandosi di specie isoelettroniche si avrà che:

- i cationi saranno più piccoli degli anioni per la maggiore carica nucleare risentita
- il raggio cationico diminuisce lungo il periodo perché aumenta Z_{eff}
- il raggio anionico aumenta aumentando il n° di cariche perché aumentando il n° di e^- aumentano le repulsioni. L'ordine sarà: raggio ionico $\text{Sr}^{2+} < \text{Rb}^+ < \text{Br}^- < \text{As}^{3-}$

3 - Il TNT ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_{6(s)}$, $\Delta H_f^\circ = -66.17 \text{ kJ/mole}$), se innescato si decompone violentemente secondo la reazione sotto riportata:



Calcolare il ΔH° della reazione e quanto calore si libera dalla decomposizione a pressione costante di 1kg di tritolo. Quanti g di etanolo liquido ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$, ethanol) sarebbe necessario bruciare (combustione) per ottenere la stessa quantità di calore? Calcolare il lavoro fatto dal TNT ipotizzando che la decomposizione avvenga a P costante = 1 atm e $T = 25^\circ\text{C}$.

(5 punti)

Svolgimento:

$$\Delta H_{\text{reaz}}^\circ \text{ molare} = (5/2 \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 7/2 \Delta H_f^\circ \text{CO}_{(g)}) - \Delta H_f^\circ \text{TNT}_{(s)} = -925.24 \text{ kJ/mole}$$

$$1\text{kg TNT} = 4.4 \text{ moli} \Rightarrow \Delta H_{\text{reaz}}^\circ = -925.24 \times 4.4 = -4071 \text{ kJ}$$

Sapendo che $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ etanolo liquido = -1368 kJ/mole

$$\text{n}^\circ \text{ moli etanolo necessarie} = -4071 / -1368 = 2.98 \text{ moli di etanolo necessari per avere } = Q$$

$$\text{PM etanolo} = 46.01 \text{ g/mole} \Rightarrow \text{g etanolo} = 2.98 \times 46.01 = 137 \text{ g di etanolo necessari per avere } = Q$$

Nella decomposizione si ha espansione dovuta alla formazione di moli gassose \Rightarrow

$$\text{n}^\circ \text{ tot. moli gassose} = 4.4 \times (3/2 + 5/2 + 7/2) = 33 \text{ moli di gas sviluppate}$$

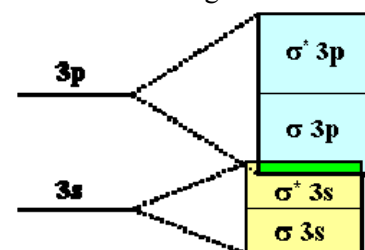
$$L = P\Delta V = \Delta nRT = 33 \times 0.0821 \times 298 = 807 \text{ L}\cdot\text{atm} = 807 \times 1 \times 101.325 = 81.77 \text{ kJ}$$

Essendo un'espansione $L = -81.77 \text{ kJ}$ per convenzione

4 - Con riferimento alla teoria degli orbitali molecolari, spiegare perché il magnesio è un buon conduttore di corrente. (4 punti)

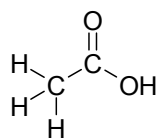
Svolgimento:

Il Mg è un metallo appartenente al 2° gruppo A, caratterizzato quindi dall'avere 2 e^- nello strato più esterno. Costruendo gli orbitali molecolari utilizzando la tecnica LCAO si vede che sia gli orbitali $\sigma 4s$ leganti che $\sigma 4s$ antileganti sono completamente occupati, quindi su questa base il cristallo di Mg non potrebbe esistere perché l'ordine di legame risulterebbe ZERO. Tuttavia, in virtù delle proprietà dei metalli, i vari livelli sono molto ravvicinati e vengono a costituire delle bande che si sovrappongono. Nel Mg la banda $\sigma 3s$ completa si sovrappone alla banda $\sigma 3p$ vuota, permettendo così il legame (di fatto è come se spostassi e^- del $\sigma 3s$ antilegante nel $\sigma 3p$ legante) lasciando

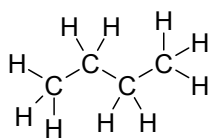


a disposizione degli e^- il restante σ 3p per la conduzione.

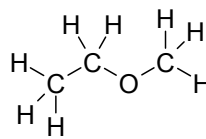
- 5 - Assegnare il corretto valore della temperatura di ebollizione ai tre composti sotto riportati, motivando la risposta: a) 118°C, b) 8°C, c) -1°C. Quale sostanza delle tre si scioglierà meglio in H₂O? Motivare la scelta. (3 punti)



acido acetico



butano



etilmetiletero

Svolgimento:

Siccome la massa molare delle tre sostanze è pressoché uguale, si deve considerare la polarità. L'acido acetico è una molecola polare, presenta un momento di dipolo permanente e può fare legami-H per la presenza di gruppi -OH; il butano presenta solo legami C-H a bassissima polarità pertanto si considera apolare; l'etilmetiletero è una molecola asimmetrica e polare per la presenza dell'O ma NON PUÒ fare legami H intermolecolari. Per questo l'ordine sarà: acido acetico 118°C, etilmetiletero 8°C e butano -1. L'acido acetico sarà il più solubile in H₂O perché, oltre ad essere polare, può fare anche legame H con l'H₂O stessa.

- 6 - Calcolare quanto rame (Cu) è ottenibile da una tonnellata di un minerale, ammettendo che questo contenga il 95% in massa di Cu₂O puro e che la resa complessiva del processo sia del 65%. (4 punti)

Svolgimento

Una tonnellata di minerale contiene 950 kg di Cu₂O puro;

n di Cu₂O = 950 (kg)/143.1 (kg/kmol) = 6.64 kmol di Cu₂O \Rightarrow

m teorica di Cu = 6.64 (kmol) x 63.55 (kg/kmol) x 2 = 844 kg di Cu teorici;

m sperimentale di Cu = 844 (kg) x 0,65 = 549 kg di Cu effettivi.

- 7 - Perché la silice (SiO₂) fonde intorno ai 1600°C mentre lo iodio (I₂) fonde "solamente" a 114°C? Motivare. (4 punti)

Svolgimento:

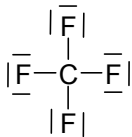
La silice è un solido covalente, ovvero costituito da atomi di Si e O legati per mezzo di legami covalenti estesi a tutto il materiale, pertanto fonderlo significa dover "rompere" legami covalenti. Lo iodio è una molecola apolare e costituisce un solido molecolare le cui molecole sono tenute insieme da deboli forze di London. Per questo la silice fonde a ~ 1600°C mentre l'I₂ a "soli" 114°C.

- 8 - Delle seguenti sostanze, descrivere le strutture di Lewis, tipologia di legami coinvolti tra gli atomi, geometria molecolare, polarità, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che formano: HCN, MnCl₂, CF₄, Na, BrF₅ (5 punti)

Svolgimento:

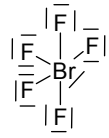
HCN: H—C≡N legami covalenti tra gli atomi, molecola lineare, polare, interazioni dipolo-dipolo, solido molecolare

MnCl₂: [Mn²⁺ 2Cl⁻] legame ionico, solido ionico, interazioni elettrostatiche

CF₄:  legami covalenti tra gli atomi, tetraedrica, molecola apolare, interazioni di London, solido molecolare

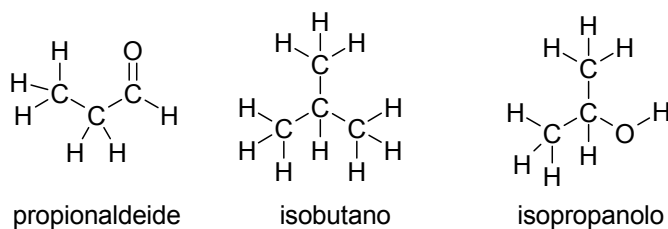
Na: metallo, legame metallico, solido metallico

BrF₅:



legami covalenti tra gli atomi, geometria molecolare piramide a base quadrata, molecola polare, interazioni dipolo-dipolo, solido molecolare

- 5 - Assegnare il corretto valore della temperatura di ebollizione ai tre composti sotto riportati, motivando la risposta: a) 82°C, b) 58°C, c) -12°C. Quale sostanza delle tre si scioglierà meglio in H₂O? Motivare la scelta. (3 punti)



Svolgimento:

Siccome la massa molare delle tre sostanze è pressoché uguale, si deve considerare la polarità. La propionaldeide è polare per la presenza del gruppo C=O, presenta quindi un momento di dipolo permanente non nullo. L'isobutano presenta legami (C-H) covalenti pressoché apolari e la molecola può essere considerata apolare. L'isopropanolo è polare e presenta un atomo d'idrogeno legato ad un atomo di O, condizione che permette la formazione di legami H intermolecolari. Per questo l'ordine sarà: isopropanolo 82°C, propionaldeide 58°C e isobutano -12°C. L'isopropanolo sarà il più solubile in H₂O perché, oltre ad essere polare, può fare anche legame H con l'H₂O stessa.

- 6 - Calcolare quanto alluminio (Al) è ottenibile da una tonnellata di un minerale, ammettendo che questo contenga il 70% in massa di Al₂O₃ puro e che la resa complessiva del processo sia del 85%. (4 punti)

Svolgimento

Una tonnellata di minerale contiene 700 kg di Al₂O₃ puro;

n di Al₂O₃ = 700 (kg)/102 (kg/kmol) = 6.86 kmol di Al₂O₃ ⇒

m teorica di Al = 6.86 (kmol) x 27 (kg/kmol) x 2 = 370 kg di Al teorici;

m sperimentale di Al = 370 (kg) x 0,85 = 315 kg di Al effettivi.

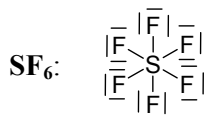
- 7 - Perché il silicio (Si) fonde a 1687°C mentre lo iodio (I₂) fonde “solamente” a 114°C? Motivare. (4 punti)

Svolgimento:

Il silicio è un solido covalente, ovvero costituito da atomi di Si legati per mezzo di legami covalenti estesi a tutto il materiale, pertanto fonderlo significa dover “rompere” legami covalenti. Lo iodio è una molecola apolare e costituisce un solido molecolare le cui molecole sono tenute insieme da deboli forze di London. Per questo il silicio fonde a 1687°C mentre l'I₂ a “soli” 114°C.

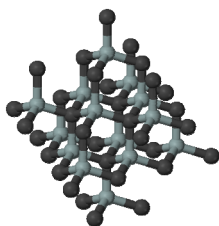
- 8 - Delle seguenti sostanze, descrivere le strutture di Lewis, tipologia di legami coinvolti tra gli atomi, geometria molecolare, polarità, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che formano: SF₆, SiC, Mg, CO₂, HClO (5 punti)

Svolgimento:



legami covalenti tra gli atomi, geometria ottaedrica, molecola apolare, interazioni London, solido molecolare

SiC:



legami covalenti tra gli atomi estesi a tutto il cristallo, solido covalente.

Mg: metallo, legame metallico, solido metallico

HClO: $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ | \\ \bar{\text{Cl}}-\text{O}-\text{H} \end{array}$ legami covalenti tra gli atomi, geometria angolare, polare, interazioni dipolo-dipolo + legame H, solido molecolare

CO₂: $\bar{\text{O}}=\text{C}=\bar{\text{O}}$ legami covalenti tra gli atomi, lineare, molecola apolare, interazioni di London, solido molecolare