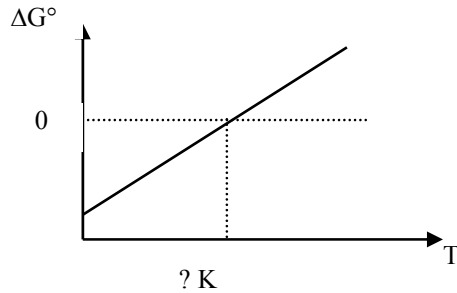


FONDAMENTI DI CHIMICA 10/02/2011

Corso di Laurea Ing. Mecc., Energ., Aerosp. – (Sez. SPL-Z; Famulari) Milano Bovisa

1] Si consideri l'equilibrio omogeneo $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$. Mostrare in un grafico qualitativo (motivando la scelta del segno di ΔH° e di ΔS°) l'andamento di ΔG° in funzione della temperatura e valutare in che condizioni si ha $K_p > 1$. Scrivere l'espressione di K_p e spiegare se è possibile prevedere se a 20°C $\text{SO}_3(\text{g})$ si decompone spontaneamente a $\text{SO}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ determinando anche il valore della K di equilibrio a questa temperatura. (4 punti)



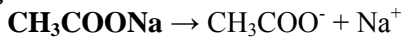
Svolgimento: Si tratta di una reazione di combustione quindi esotermica ($\Delta H^\circ < 0$) con diminuzione di entropia ($\Delta S^\circ < 0$). Infatti $\Delta H^\circ = \dots \text{ kJ}$ e $\Delta S^\circ = - \dots$. Di conseguenza, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ è una funzione crescente che si annulla per $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = ? \text{ K}$

A 20°C : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = ? \text{ kJ}$. Dato che $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, si ha $K_p = ? =$.

Da questo ragionamento posso stabilire se sono favoriti i reagenti o i prodotti ma non sono in grado di prevedere il segno di ΔG in quanto non conosco $Q \dots$

2] Si considerino i seguenti sali: CH_3COONa , KClO_4 , NH_4Br . Dire se, una volta disciolti in acqua, il pH della soluzione risultante sarà $= 7$, < 7 oppure > 7 , motivando la risposta. (3 punti)

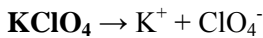
Svolgimento:



$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ non dà idrolisi (NaOH è una base forte)

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ (acido debole) + OH^- (base forte) \Rightarrow idrolisi basica

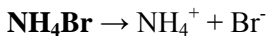
CH_3COONa deriva da acido debole e base forte \Rightarrow **pH soluzione > 7**



$\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$ non dà idrolisi (KOH è una base forte)

$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ non dà idrolisi (HClO_4 è un acido forte)

KClO_4 deriva da acido forte e base forte \Rightarrow **pH soluzione = 7**



$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3$ (base debole) + H_3O^+ (acido forte) \Rightarrow idrolisi acida

$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ non dà idrolisi (HBr è un acido forte)

NH_4Br deriva da acido forte e base debole \Rightarrow **pH soluzione < 7**

3] Si illustri con uno schema opportuno il funzionamento di una pila Cd-Ni costituita dai semielementi: 1) elettrodo di Cd immerso in una soluzione 1.0M di CdCl_2 ; 2) elettrodo di Ni immerso in una soluzione 1.0M di NiCl_2 . Si indichino: la polarità, le reazioni agli elettrodi e la reazione totale, la forza elettromotrice standard e si calcoli la costante della reazione complessiva. (4 punti)

Svolgimento

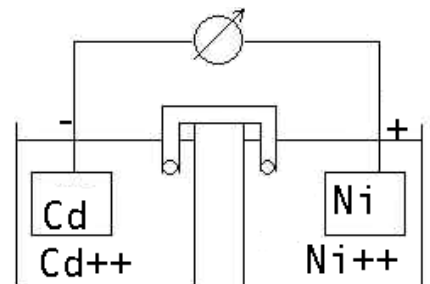
Elettrodo di Cd $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ ($E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403\text{V}$) - ossidazione

Elettrodo di Ni $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ ($E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.257\text{V}$) + riduzione

Reazione totale $\text{Cd} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Ni}$

$E^\circ = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}} = (-0.257 + 0.403\text{V}) = 0.146\text{V}$

Sapendo che $E = E^\circ - 0.0591/n \log Q$ allora quando $E = 0$ e $Q_{\text{eq}} = K = \dots$



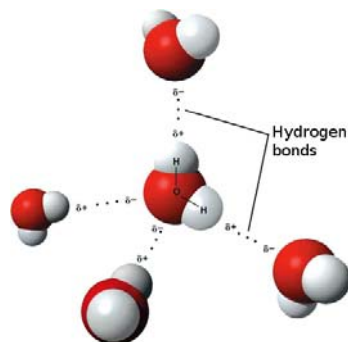
4] Dati i seguenti composti:

a) H_2O b) H_2S c) C_2H_2

Scrivere le strutture di Lewis specificando gli orbitali atomici coinvolti e l'eventuale ibridizzazione. Discutere la geometria della molecola e prevedere il momento di dipolo molecolare. Quale dei composti indicati vi aspettate abbia la temperatura critica più alta e quale la più bassa. Giustificare la risposta. (4 punti)

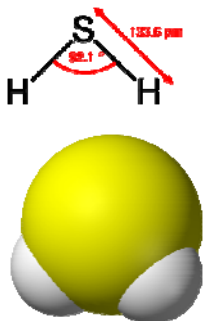
Svolgimento:

a) H_2O



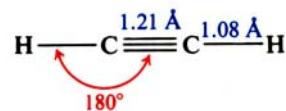
struttura angolare
O: ibridizzazione sp^3
 $\mu \neq 0$
Legami a idrogeno:
tensione di vapore più alta

b) H_2S



struttura angolare
S non ibridizzato o
ibridizzazione sp^3
 $\mu \neq 0$
Interazioni dipolo-dipolo
No legami a idrogeno

c) C_2H_2



struttura lineare
C: ibridizzazione sp
 $\mu = 0$
Interazioni fra dipoli istantanei
Tensione di vapore più bassa

5] Considerare gli elementi del IV gruppo. Dire quali sono isolanti, conduttori o semiconduttori. E' possibile stabilire qualitativamente l'andamento nel gruppo della separazione fra la banda di valenza e quella di conduzione? Motivare la risposta. (4 punti)

Svolgimento:

Il carattere metallico cresce in un gruppo dall'alto verso il basso. Il primo elemento C (diamante) è isolante. Si, Ge, Sn sono semiconduttori. L'ordine di E_{gap} crescente è: $\text{Sn} < \text{Ge} < \text{Si}$. Ciò è dovuto alle dimensioni degli orbitali che, crescendo con n , impediscono un efficiente overlap e quindi un buon effetto legante dei MO di legame e antilegante dei MO di antilegame. Conseguentemente E_{gap} decresce con il crescere di n . Pb è a tutti gli effetti un conduttore.

6] Data la reazione: $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$, la cui equazione cinetica risulta essere $v = k [\text{CO}] [\text{NO}_2]$, stabilire: a) l'ordine complessivo e gli ordini parziali di reazione; b) se la reazione può essere elementare; c) come varia la velocità di reazione se dimezza la concentrazione di NO_2 ; d) cosa succede se si unisce alla miscela di reazione un catalizzatore. (4 punti)

Svolgimento: a) La reazione è del secondo ordine, del primo rispetto tanto a CO che a NO_2 , b) La reazione può essere elementare perché la sua stechiometria è sufficientemente semplice e gli ordini parziali di reazione corrispondono ai coefficienti stechiometrici, l'ordine complessivo è ≤ 2 , c) $v_1 = k [\text{CO}] [\text{NO}_2] \Rightarrow v_2 = k(1/2)[\text{CO}][\text{NO}_2] = 1/2 v_1$. d) aumenta la velocità di reazione.

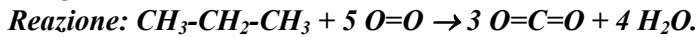
7] Confrontare i potenziali standard di riduzione $E^\circ (M^{2+}/M)$ per ioni di metalli del 2° gruppo con gli analoghi $E^\circ (M^{2+}/M)$ di ioni di metalli di transizione. Quali generalizzazioni si possono fare? Come possono essere spiegate? (3 punti)

Svolgimento:

I potenziali di riduzione di metalli del 2° gruppo sono tutti negativi e relativamente molto più grandi in valore assoluto degli $E^\circ (M^{2+}/M)$ di ioni di metalli di transizione. Questi ultimi hanno quindi una tendenza a ridursi molto maggiore che qualitativamente può essere legata al crescere dei valori dei potenziali di ionizzazione (1° e 2°) spostandosi da sinistra a destra nella tavola periodica. I metalli alcalino-terrosi hanno invece una elevata tendenza ad ossidarsi.

8] Utilizzando le energie dei legami che si rompono e che si formano nella opportuna reazione, calcolare la quantità di calore sviluppata dalla combustione di 32.6 litri di propano (C_3H_8), misurati a 1.3 atm e $27^\circ C$ in eccesso di ossigeno. Si considerino reagenti e prodotti in fase gas. Se si considerassero reagenti e prodotti nella loro fase più stabile in condizioni standard, come cambierebbe qualitativamente il risultato ottenuto? Motivare le risposte. **(4 punti)**
[Energie di legame in kJ/mol: $E_{O=O} = 498$; $E_{O-H} = 461$; $E_{C=O} = 840$; $E_{C-H} = 431$; $E_{C-C} = 348$].

Svolgimento:



$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} \sim \sum E_{(\text{legami rotti})} - \sum E_{(\text{legami formati})} = 2E_{C-C} + 8E_{C-H} + 5E_{O=O} - 6E_{C=O} - 8E_{O-H} = -2094 \text{ kJ/mol.}$$

$$n(C_3H_8) = (pV)/(RT) = [32.6(\text{litro}) \times 1.3(\text{atm})] / [0.0821(\text{litro atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times 300(\text{K})] = 1.72 \text{ mol.}$$

$$Q_{\text{sviluppato}} = n(C_3H_8) \times \Delta H^\circ_{\text{reaz}} = -3607 \text{ kJ.}$$

9] Descrivere il tipo di solido e la natura dei legami presenti in un cristallo di

- Al
- NH_4NO_3
- SO_3
- CH_3CH_2OH

Quale sostanza è solida, quale liquida e quale gassosa a temperatura ambiente. **(4 punti)**

Svolgimento:

- Legame metallico (catione in un mare di elettroni), solido a T_{amb}
- Composto ionico, legame ionico (attrazione elettrostatica catione anione) energia reticolare elevata, solido a T_{amb} .
- Composto covalente, solido molecolare, interazioni dipolo-dipolo, gas a T_{amb}
- Composto covalente, solido molecolare, legame ad idrogeno, liquido a T_{amb}