

- 1 - Definire l'energia di prima ionizzazione spiegando come varia lungo gruppi e periodi nella tavola periodica (motivare). (2 punti)**

Svolgimento

L'energia di prima ionizzazione è l'energia necessaria per rimuovere (distanza infinita) 1 e<sup>-</sup> da un atomo gassoso:  $X(g) \rightarrow X^+ + e^- + EI$ . Aumenta molto lungo il periodo perché  $Z_{\text{eff}}$  aumenta mentre  $r_A$  diminuisce, mentre diminuisce poco lungo il gruppo perché  $Z_{\text{eff}}$  resta pressoché costante mentre  $r_A$  aumenta.

- 2 - 88 g di C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> vengono completamente bruciati secondo la reazione (DA BILANCIARE) C<sub>3</sub>H<sub>8(g)</sub> + O<sub>2(g)</sub> → CO<sub>2(g)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> in presenza del doppio della quantità stechiometrica di ossigeno. Sapendo che i gas di combustione sono raccolti in un pallone del volume di 20.0 L alla temperatura di 227°C, calcolare la pressione totale del recipiente, le frazioni molari e le pressioni parziali dei componenti la miscela. (4 punti)**

Svolgimento:

Reazione bilanciata:  $C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)}$

n di C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 88/44 = 2 moli di C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ⇒ n° moli O<sub>2</sub> stechiometriche = 10, doppio = 20

moli	C <sub>3</sub> H <sub>8(g)</sub>	+	5O <sub>2(g)</sub>	→	3CO <sub>2(g)</sub>	+	4H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
inizio	2		20		-		-
fine	-		10		6		8

n di gas totali finali = 24 mol

$PV = nRT \Rightarrow P_{\text{totale}} = (24 \times 0.0821 \times 500)/20 = 49.3 \text{ atm}$

$\chi$  di O<sub>2</sub> = n O<sub>2</sub>/n<sub>tot</sub> = 10/24 = 0.417 ⇒ p di O<sub>2</sub> = 0.417 x 49.3 atm = 20.6 atm

$\chi$  di CO<sub>2</sub> = n CO<sub>2</sub>/n<sub>tot</sub> = 6/24 = 0.25 ⇒ p di CO<sub>2</sub> = 0.25 x 49.3 atm = 12.3 atm

$\chi$  di H<sub>2</sub>O = n H<sub>2</sub>O /n<sub>tot</sub> = 8/24 = 0.333 ⇒ p di H<sub>2</sub>O = 0.333 x 49.3 atm = 16.4 atm

- 3 - Calcolare quale volume di metano (CH<sub>4</sub>, methane) misurato a 25°C e 1 atm che occorre bruciare (combustione) per portare 360kg di ghiaccio d'acqua alla T iniziale di -30°C allo stato di vapore a 100°C a 1atm, considerando la resa globale del processo pari al 45%. c<sub>p</sub> H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> = 37.1 J/mol•K; c<sub>p</sub> H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> = 75.4 J/mol•K; ΔH°<sub>fus</sub> = 6 kJ/mol; ΔH°<sub>evap</sub> = 40.7 kJ/mol (4 punti)**

Svolgimento:

n° moli H<sub>2</sub>O = (360 x 1000)/18 = 20000 moli

H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> (-30°C) → H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> (0°C) → H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> (0°C) → H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> (100°C) → H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> (100°C)

Q<sub>tot</sub> = (20000 x 37.1 x 30) + (20000 x 6000) + (20000 x 75.4 x 100) + (20000 x 40700) = 1107 MJ

ΔH°<sub>comb</sub> CH<sub>4</sub> = 890 kJ/mole

n° moli metano richieste = (1107 x 1000) / (890 x 0.45) = 2764 moli

$PV = nRT \Rightarrow V \text{ metano} = (2764 \times 0.0821 \times 298) / 1 = 67.62 \text{ m}^3$

- 4 - L'equilibrio PCl<sub>3(g)</sub> + Cl<sub>2(g)</sub> ⇌ PCl<sub>5(g)</sub> ad una certa T presenta K<sub>p</sub> = 0.0127, supponendo di avere inizialmente p(PCl<sub>3</sub>) = 5 atm, p(Cl<sub>2</sub>) = 4 atm, p(PCl<sub>5</sub>) = 0.5atm, la reazione sarà spontanea verso destra o verso sinistra? (motivare). Che effetto ha un aumento di temperatura sull'equilibrio e sulla K<sub>p</sub>? Che effetto ha sull'equilibrio l'aggiunta di N<sub>2</sub> supponendo che l'aggiunta venga fatta mantenendo costanti pressione e temperatura all'interno del recipiente (ovvero il recipiente è munito di un coperchio mobile)? (4 punti)**

Svolgimento:

$Q = p(PCl_5) / [p(PCl_3) \times p(Cl_2)] = 0.5 / (5 \times 4) = 0.025 > K_p \Rightarrow$  si sposta verso i reagenti

ΔH<sub>r</sub>° = ΔH<sub>f</sub>° (PCl<sub>5</sub>) - ΔH<sub>f</sub>° (PCl<sub>3(g)</sub>) = -374.9 - (-287.0) = -87.9 kJ/mol

Essendo esotermica un aumento di T la sfavorisce e K<sub>p</sub> diminuisce.

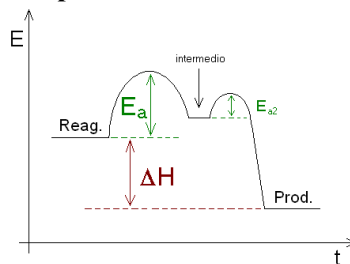
L'aggiunta di N<sub>2</sub> a P e T costanti ha l'effetto di diminuire le pressioni parziali delle specie gassose ed essendo Δn < 0 (= -1) Q diventa > di K<sub>p</sub> e la reazione si sposta verso i reagenti

- 5 - La generica reazione esotermica  $A + B \rightarrow 2C + D$  presenta l'equazione cinetica  $v = k[B]^2$ . Definire l'ordine di reazione, il tipo di meccanismo e tracciarne il grafico E vs tempo, indicando  $E_a$  e  $\Delta H$  di reazione? (2 punti)

Svolgimento:

Reazione multistadio di 2° ordine nel reagente B.

$E_a$  è l'energia di attivazione,  $E_{a2}$  è l'energia di attivazione del secondo stadio, la sella rappresenta l'intermedio di reazione.



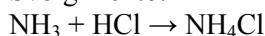
- 6 - Perché il processo di ebollizione avviene a temperatura costante nonostante si continui a somministrare calore? Per rispondere, discutere il passaggio  $Br_{2(l)} \rightarrow Br_{2(g)}$  (3 punti)

Svolgimento:

Durante il passaggio di stato si ha la "rottura" delle interazioni intermolecolari London presenti tra le molecole apolari del  $Br_2$ ; pertanto tutto il calore fornito verrà utilizzato a tale scopo e la temperatura rimarrà costante sino a che tutto il liquido non si sarà trasformato in gas (vapore).

- 7 - Un campione di 20.00mL di ammoniaca commerciale ha richiesto 22.5mL di HCl 2.00M per essere titolata (neutralizzata). Calcolare il pH iniziale del  $NH_3$  commerciale ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ). (3 punti)

Svolgimento:



n di HCl =  $2.00 \times 0.0225 = 0,045$  mol di  $NH_3$  nel campione

$$[NH_3] = 0.045/0.02000 = 2.25M$$

$$pOH = -\log[(K_b \times c_b)^{1/2}] = -\log[(1.8 \times 10^{-5} \times 2.25)^{1/2}] = 2.2 \Rightarrow pH = 14 - 2.2 = 11.8$$

- 8 - Una pila è così costituita: semicella 1)  $Cd/Cd^{2+}$  (0.2M), semicella 2)  $C_{grafite}/Fe^{2+}$  (0.5M),  $Fe^{3+}$  (0.1M). Calcolare la f.e.m. della pila, indicare il processo elettromotore, schematizzare la pila indicando catodo, anodo e verso degli  $e^-$ . (3 punti)

Svolgimento:

$$E^\circ (Cd^{2+}/Cd) = -0.40V$$

$$E^\circ (Fe^{3+}, Fe^{2+}) = +0.77V$$

$$E_{semicella (1)} = -0.40 - 0.0592/2 \times \log(1/0.2) = -0.42V$$

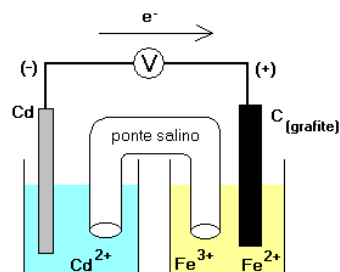
$$E_{semicella (2)} = +0.77 - 0.0592 \times \log(0.5/0.1) = +0.73V$$

$$\text{Catodo} = \text{semicella 2} \Rightarrow E_{rid} = +0.73V$$

$$\text{Anodo} = \text{semicella 1} \Rightarrow E_{ox} = +0.42V$$



$$\Delta E_{pila} = E_{rid} + E_{ox} = 1.15V$$



- 9 - Una mole di gas ideale ( $C_p = 5/2 R$ ,  $C_v = 3/2 R$ ;  $R =$  costante dei gas ideali) subisce la trasformazione ciclica reversibile riportata in figura; i percorsi 2→3 e 4→1 sono trasformazioni isoterme reversibili. (5 punti)

Calcolare:

a) La temperatura nei punti 1, 2, 3 e 4.

b) Il lavoro nei singoli tratti 1→2, 2→3, 3→4 e 4→1.

c)  $\Delta H$  e  $\Delta U$  nei singoli tratti 1→2, 2→3, 3→4 e 4→1 ?

Svolgimento:

$$PV = RT \text{ (1 mole di gas ideale)}$$

$$T_1 = T_4 = P_1 V_1 / R = (1 \times 22.414) / 0.0821 = 273 \text{ K}$$

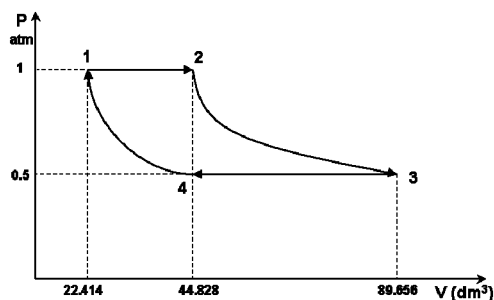
$$T_2 = T_3 = P_2 V_2 / R = (1 \times 44.828) / 0.0821 = 546 \text{ K}$$

$$L_{1 \rightarrow 2} = P_1 \times (V_2 - V_1) \times 101.325 = 2271 \text{ J (= -2271 J espansione)}$$

$$L_{2 \rightarrow 3} = RT_2 \ln(V_3/V_2) = 8.31 \times 546 \times \ln(89.656/44.828) = 3145 \text{ J (= -3145 J espansione)}$$

$$L_{3 \rightarrow 4} = P_3 \times (V_4 - V_3) \times 101.325 = -2271 \text{ J (= +2271 J compressione)}$$

$$L_{4 \rightarrow 1} = RT_4 \ln(V_1/V_4) = 8.31 \times 273 \times \ln(22.414/44.828) = -1573 \text{ J (= +1573 J compressione)}$$



$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = -\Delta H_{3 \rightarrow 4} = c_p \times (T_2 - T_1) = 5/2 \times 8.31 \times (546 - 273) = 5672 \text{ J}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = -\Delta U_{3 \rightarrow 4} = c_v \times (T_2 - T_1) = 3/2 \times 8.31 \times (546 - 273) = 3403 \text{ J}$$

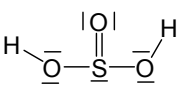
$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = \Delta H_{4 \rightarrow 1} = \Delta U_{4 \rightarrow 1} = 0 \text{ perchè isoterma reversibile}$$

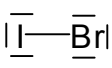
**10 - Delle seguenti sostanze, descrivere le strutture di Lewis, tipologia di legami coinvolti tra gli atomi, geometria molecolare, polarità, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che formano:**

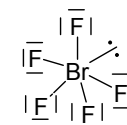
**H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, IBr, BrF<sub>5</sub>**

**(3 punti)**

Svolgimento:

**H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>:**  legami covalenti tra gli atomi, geometria molecolare piramidale trigonale in riferimento a S, polare, interazioni dipolo-dipolo e legami-H, solido molecolare

**IBr:**  legami covalente tra gli atomi, geometria molecolare lineare, polare, interazioni dipolo-dipolo, solido molecolare

**BrF<sub>5</sub>:**  legami covalenti tra gli atomi, geometria molecolare piramide a base quadrata, molecola polare, interazioni dipolo-dipolo, solido molecolare

- 1 - Definire l'affinità elettronica spiegando come varia lungo gruppi e periodi nella tavola periodica (motivare). (2 punti)**

Svolgimento:

L'affinità elettronica è l'energia che viene liberata quando un atomo neutro (isolato-gassoso) viene addizionato di un  $e^-$ :  $X(g) + e^- \rightarrow X^- + EA$ . Aumenta (in valore assoluto) molto lungo il periodo perché  $Z_{eff}$  aumenta mentre  $r_A$  diminuisce, mentre diminuisce (in valore assoluto) poco lungo il gruppo perché  $Z_{eff}$  resta pressoché costante mentre  $r_A$  aumenta.

- 2 - 60 g di  $C_2H_6$  vengono completamente bruciati secondo la reazione (DA BILANCIARE)  $C_2H_{6(g)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$  in presenza del doppio della quantità stechiometrica di ossigeno. Sapendo che i gas di combustione sono raccolti in un pallone del volume di 10.0 L alla temperatura di 177°C, calcolare la pressione totale del recipiente, le frazioni molari e le pressioni parziali dei componenti la miscela. (4 punti)**

Svolgimento:

Reazione bilanciata:  $C_2H_{6(g)} + 7/2 O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$

n di  $C_2H_6 = 60/30 = 2$  moli di  $C_2H_6 \Rightarrow n^\circ$  moli  $O_2$  stechiometriche = 7, doppio = 14

moli	$C_2H_{6(g)}$	+	$7/2 O_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2CO_{2(g)}$	+	$3H_2O_{(g)}$
inizio	2		14		-		-
fine	-		7		4		6

n di gas totali finali = 17 mol

$PV = nRT \Rightarrow P_{totale} = (17 \times 0.0821 \times 450)/10 = 62.8$  atm

$\chi$  di  $O_2 = n O_2/n_{tot} = 7/17 = 0.412 \Rightarrow p$  di  $O_2 = 0.412 \times 62.8$  atm = 25.87 atm

$\chi$  di  $CO_2 = n CO_2/n_{tot} = 4/17 = 0.235 \Rightarrow p$  di  $CO_2 = 0.235 \times 62.8$  atm = 14.76 atm

$\chi$  di  $H_2O = n H_2O/n_{tot} = 6/17 = 0.353 \Rightarrow p$  di  $H_2O = 0.353 \times 62.8$  atm = 22.17 atm

- 3 - Calcolare quale volume di metano ( $CH_4$ , methane) misurato a 25°C e 1 atm che occorre bruciare (combustione) per portare 720kg di ghiaccio d'acqua alla T iniziale di -20°C allo stato di vapore a 100°C a 1atm, considerando la resa globale del processo pari al 55%.  $c_p H_2O_{(s)} = 37.1$  J/mol•K;  $c_p H_2O_{(l)} = 75.4$  J/mol•K;  $\Delta H^\circ_{fus} = 6$  kJ/mol;  $\Delta H^\circ_{evap} = 40.7$  kJ/mol (4 punti)**

Svolgimento:

$n^\circ$  moli  $H_2O = (720 \times 1000)/18 = 40000$  moli

$H_2O_{(s)}(-20^\circ C) \rightarrow H_2O_{(s)}(0^\circ C) \rightarrow H_2O_{(l)}(0^\circ C) \rightarrow H_2O_{(l)}(100^\circ C) \rightarrow H_2O_{(v)}(100^\circ C)$

$Q_{tot} = (40000 \times 37.1 \times 20) + (40000 \times 6000) + (40000 \times 75.4 \times 100) + (40000 \times 40700) = 2200$  MJ

$\Delta H^\circ_{comb} CH_4 = 890$  kJ/mole

$n^\circ$  moli metano richieste =  $(2200 \times 1000) / (890 \times 0.55) = 4494$  moli

$PV = nRT \Rightarrow V$  metano =  $(4497 \times 0.0821 \times 298) / 1 = 110$  m<sup>3</sup>

- 4 - L'equilibrio  $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$  ad una certa T presenta  $K_p = 78.7$ , supponendo di avere inizialmente  $p(PCl_5) = 0.5$ atm,  $p(PCl_3) = 5$  atm,  $p(Cl_2) = 4$  atm, la reazione sarà spontanea verso destra o verso sinistra? (motivare). Che effetto ha una diminuzione di temperatura sull'equilibrio e sulla  $K_p$ ? Che effetto ha sull'equilibrio l'aggiunta di  $N_2$  supponendo che l'aggiunta venga fatta mantenendo costanti pressione e temperatura all'interno del recipiente (ovvero il recipiente è munito di un coperchio mobile)? (4 punti)**

Svolgimento:

$Q = [p(PCl_{3(g)}) \times p(Cl_2)] / p(PCl_5) = (5 \times 4)/0.5 = 40 < K_p \Rightarrow$  si sposta verso i prodotti

$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(PCl_{3(g)}) - \Delta H_f^\circ(PCl_5) = -287.0 - (-374.9) = +87.9$  kJ/mol

Essendo endotermica una diminuzione di T la sfavorisce e  $K_p$  diminuisce.

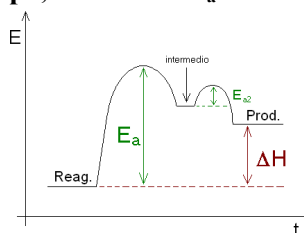
L'aggiunta di  $N_2$  a P e T costanti ha l'effetto di diminuire le pressioni parziali delle specie gassose ed essendo  $\Delta n > 0$  ( $= +1$ ) Q diventa  $<$  di  $K_p$  e la reazione si sposta verso i prodotti

- 5 - La generica reazione endotermica  $A + B \rightarrow 2C$  presenta l'equazione cinetica  $v = k[A]^2$ . Definire l'ordine di reazione, il tipo di meccanismo e tracciarne il grafico E vs tempo, indicando  $E_a$  e  $\Delta H$  di reazione. (2 punti)

Svolgimento:

Reazione multistadio di 2° ordine nel reagente A.

$E_a$  è l'energia di attivazione,  $E_{a2}$  è l'energia di attivazione relativa al solo 2° stadio, la sella rappresenta la formazione dell'intermedio di reazione



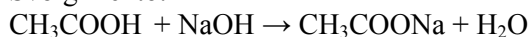
- 6 - Perché il processo di sublimazione avviene a temperatura costante nonostante si continui a somministrare calore? Per rispondere, discutere il passaggio  $CO_{2(s)} \rightarrow CO_{2(g)}$  (3 punti)

Svolgimento:

Durante il passaggio di stato si ha la "rottura" delle interazioni intermolecolari London presenti tra le molecole apolari della  $CO_2$ ; pertanto tutto il calore fornito verrà utilizzato a tale scopo e la temperatura rimarrà costante sino a che tutto il liquido non si sarà trasformato in gas (vapore).

- 7 - Un campione di 10.00mL di aceto commerciale (soluzione acquosa di  $CH_3COOH$ ) ha richiesto 43.7mL di  $NaOH$  0.200M per essere titolato (neutralizzato). Calcolare il pH iniziale dell'aceto commerciale ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ). (3 punti)

Svolgimento:



n di  $NaOH = 0.200 \times 0.0437 = 0,00874$  mol di  $CH_3COOH$  nel campione

$[CH_3COOH] = 0.00874/0.01000 = 0.874M$

$pH = -\log[(K_a \times c_a)^{1/2}] = -\log[(1.8 \times 10^{-5} \times 0.874)]^{1/2} = 2.4$

- 8 - Una pila è così costituita: semicella 1)  $Ni/Ni^{2+}$  (0.1M), semicella 2)  $C_{grafite}/Fe^{2+}$  (0.2M),  $Fe^{3+}$  (0.5M). Calcolare la f.e.m. della pila, indicare il processo elettromotore, schematizzare la pila indicando catodo, anodo e verso degli  $e^-$ . (3 punti)

Svolgimento:

$E^\circ (Ni^{2+}/Ni) = -0.23V$

$E^\circ (Fe^{3+}, Fe^{2+}) = +0.77V$

$E_{semicella (1)} = -0.23 - 0.0592/2 \times \log(1/0.1) = -0.26V$

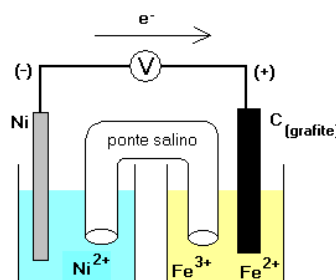
$E_{semicella (2)} = +0.77 - 0.0592 \times \log(0.2/0.5) = +0.79V$

Catodo = semicella 2  $\Rightarrow E_{rid} = +0.79V$

Anodo = semicella 1  $\Rightarrow E_{ox} = +0.26V$

Processo elettromotore:  $Ni + 2Fe^{3+} \rightarrow Ni^{2+} + 2Fe^{2+}$

$\Delta E_{pila} = E_{rid} + E_{ox} = 1.05V$



- 9 - Una mole di gas ideale ( $C_p = 5/2 R$ ,  $C_v = 3/2 R$ ;  $R =$  costante dei gas ideali) subisce la trasformazione ciclica reversibile riportata in figura; i percorsi 2→3 e 4→1 sono trasformazioni isoterme reversibili. (5 punti)

Calcolare:

a) La temperatura nei punti 1, 2, 3 e 4.

b) Il lavoro nei singoli tratti 1→2, 2→3, 3→4 e 4→1.

c)  $\Delta H$  e  $\Delta U$  nei singoli tratti 1→2, 2→3, 3→4 e 4→1 ?

Svolgimento:

$PV = RT$  (1 mole di gas ideale)

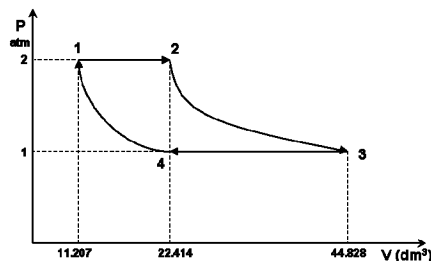
$T_1 = T_4 = P_1 V_1 / R = (2 \times 11.207) / 0.0821 = 273 K$

$T_2 = T_3 = P_2 V_2 / R = (2 \times 22.414) / 0.0821 = 546 K$

$L_{1\rightarrow 2} = P_1 \times (V_2 - V_1) \times 101.325 = 2271 J$  (= -2271 J espansione)

$L_{2\rightarrow 3} = RT_2 \ln(V_3/V_2) = 8.31 \times 546 \times \ln(89.656/44.828) = 3145 J$  (= -3145 J espansione)

$L_{3\rightarrow 4} = P_3 \times (V_4 - V_3) \times 101.325 = -2271 J$  (= +2271 J compressione)



$$L_{4 \rightarrow 1} = RT_4 \ln(V_1/V_4) = 8.31 \times 273 \times \ln(22.414/44.828) = -1573 \text{ J} (= +1573 \text{ J compressione})$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = -\Delta H_{3 \rightarrow 4} = c_p \times (T_2 - T_1) = 5/2 \times 8.31 \times (546 - 273) = 5672 \text{ J}$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = -\Delta U_{3 \rightarrow 4} = c_v \times (T_2 - T_1) = 3/2 \times 8.31 \times (546 - 273) = 3403 \text{ J}$$

$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = \Delta H_{4 \rightarrow 1} = \Delta U_{4 \rightarrow 1} = 0 \text{ perchè isoterma reversibile}$$

**10 - 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:**

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BrF<sub>3</sub>, IBr,**

**(3 punti)**

Svolgimento:

