

1A=5D] Si neutralizza 1.00 L di una soluzione 0.100 M di acido ossalico (avente formula $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) a 25°C , con 1.00 L di soluzione 0.200 M di KOH. Quale sarà il pH della soluzione risultante, tenuto conto del fatto che, per $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = K_{a1} = 5.9 \cdot 10^{-2}$ e $K_{a2} = 6.5 \cdot 10^{-5}$? **(13 punti)**

Svolgimento: Le moli di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sono: $1 \times 0.100 = 0.100$, quelle di KOH sono il doppio: $1 \times 0.200 = 0.200$. Si ha quindi la reazione essenzialmente completa: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 2\text{KOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$. (1)

Mentre K^+ non reagisce con l'acqua, lo ione $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ è la base debole coniugata dell'acido HC_2O_4^- avente $K_a = 6.5 \cdot 10^{-5}$. Avrà quindi $K_b = K_w/K_a = 1.0 \cdot 10^{-14}/6.5 \cdot 10^{-5} = 1.54 \cdot 10^{-10}$.

Si ha quindi la reazione: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$ e $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.54 \cdot 10^{-10}$

Trascurando gli OH^- provenienti dalla dissociazione dell'acqua, considerando che la reazione 1 è tutta spostata a destra, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.100 \text{ moli}/2.00 \text{ L} = 5.0 \cdot 10^{-2}$

Da cui $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{OH}^-] = (1.54 \cdot 10^{-10} \cdot 5.0 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 2.77 \cdot 10^{-6}$ che è trascurabile rispetto $5.0 \cdot 10^{-2}$

Sarà quindi $\text{pOH} = 6.00 - 0.44 = 5.56$ e quindi $\text{pH} = 14.00 - 5.56 = 8.44$

1B=5C] Si neutralizzano 2.00 L di una soluzione 0.100 M di acido solforoso (avente formula H_2SO_3) a 25°C , con 2.00 L di soluzione 0.200 M di NaOH. Quale sarà il pH della soluzione risultante, tenuto conto del fatto che, per H_2SO_3 $K_{a1} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ e $K_{a2} = 1.2 \cdot 10^{-7}$? **(13 punti)**

Svolgimento: Le moli di H_2SO_3 sono: $2 \times 0.100 = 0.200$, quelle di NaOH sono il doppio: $2 \times 0.200 = 0.400$. Si ha quindi la reazione essenzialmente completa: $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$. (1)

Mentre Na^+ non reagisce con l'acqua, lo ione SO_3^{2-} è la base debole coniugata dell'acido HSO_3^- avente $K_a = 1.2 \cdot 10^{-7}$. Avrà quindi $K_b = K_w/K_a = 1.0 \cdot 10^{-14}/1.2 \cdot 10^{-7} = 8.3 \cdot 10^{-8}$.

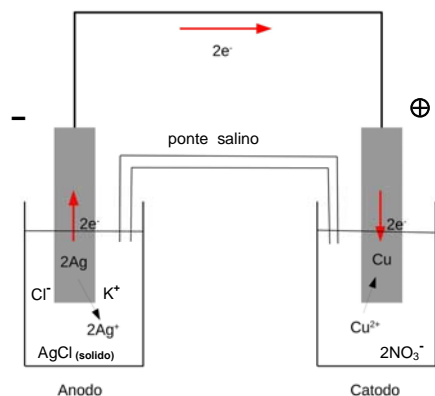
Si ha quindi la reazione: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ e $[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]/[\text{SO}_3^{2-}] = 8.3 \cdot 10^{-8}$

Trascurando gli OH^- provenienti dalla dissociazione dell'acqua, considerando che la reazione 1 è tutta spostata a destra, $[\text{SO}_3^{2-}] = 0.200 \text{ moli}/4.00 \text{ L} = 5.0 \cdot 10^{-2}$

Da cui $[\text{HSO}_3^-] = [\text{OH}^-] = (8.3 \cdot 10^{-8} \cdot 5.0 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 6.45 \cdot 10^{-5}$ che è trascurabile rispetto $5.0 \cdot 10^{-2}$

Sarà quindi $\text{pOH} = 5.00 - 0.81 = 4.19$ e quindi $\text{pH} = 14.00 - 4.19 = 9.81$.

2A=6D] Una pila a $T=25^\circ\text{C}$ è costituita dalle seguenti due semicelle: 1) un elettrodo di Ag immerso in una soluzione acquosa satura di AgCl, (contenente quindi anche AgCl (solido)) nonché anche KCl(aq), quest'ultimo con una concentrazione 0.50 M; e 2) un elettrodo di Cu immerso in una soluzione di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ con una concentrazione 0.35 M. Noto che a $T=25^\circ\text{C}$, $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.8 \cdot 10^{-10}$, determinate il potenziale di ciascuno dei due elettrodi, spiegando anche qualitativamente perché differiscono molto dai valori in condizioni standard. Fate poi un disegno della pila indicando catodo, anodo, polarità degli elettrodi, circolazione degli elettroni etc., precisando anche quale reazione avviene complessivamente. Che valore avranno la fem ed il ΔG iniziali della pila? Spiegate infine perché il potenziale dell'elettrodo di Ag può essere assunto costante, determinando invece quale valore dovrebbe raggiungere la concentrazione di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ perché la pila smetta di funzionare. **(15 punti)**



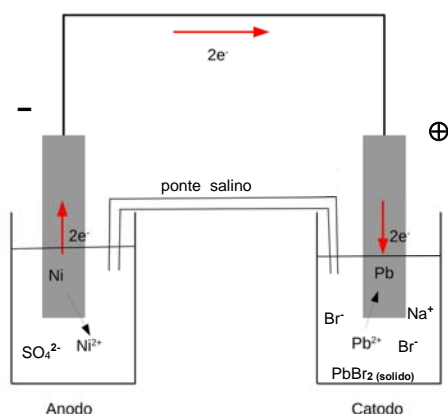
Svolgimento: All'elettrodo di rame si ha la reazione $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$. Dato che il nitrato di rame è un sale solubile, si ha $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.35 \text{ M}$. Pertanto il potenziale del semielemento $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0.059/2 \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] = 0.337 + 0.059/2 \cdot \log(0.35) = 0.32 \text{ V}$. All'altro elettrodo avviene la reazione dell'argento $\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$ e il potenziale è $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$. La $[\text{Ag}^+]$ dipende dal prodotto di solubilità del sale poco solubile AgCl $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. La $[\text{Cl}^-]$ degli ioni cloro è determinata da KCl, che è completamente disciolto e dissociato in acqua; si ha quindi $[\text{Cl}^-] = [\text{KCl}] = 0.50 \text{ M}$. Si trova così che $[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{Cl}^-] = 3.6 \cdot 10^{-10}$ e il potenziale risulta $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799 + 0.059 \log(3.6 \cdot 10^{-10}) = 0.24 \text{ V}$. Perciò, l'elettrodo di rame è il catodo, a cui avviene la riduzione, mentre quello di argento è l'anodo, a cui avviene

l'ossidazione. I potenziali dei due elettrodi sono molto diversi da quelli standard in quanto le concentrazioni delle

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

specie coinvolte sono lontane dalla concentrazione standard di 1 M. La forza elettromotrice iniziale della pila è quindi $fem = \Delta E = 0.32 - 0.24 = 0.080V$. La reazione complessiva e bilanciata che avviene è $Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)}$ e il ΔG corrispondente è $\Delta G = -2F\Delta E = -2 \cdot 96485 \cdot 0.080 = -15.4 \text{ kJ}$. Funzionando la pila genera ioni Ag^{+} , ma la loro concentrazione in soluzione rimane circa costante in quanto la quantità in eccesso precipita sotto forma di $AgCl$. Perché la pila smetta di funzionare, si deve avere $fem=0$. Ponendo $E = 0 = x - 0.24$, si trova che il potenziale del catodo deve essere pari a 0.24 V. La concentrazione di ioni rame che determina questo potenziale di semielemento è pari a $\log[Cu^{2+}] = 2(0.24 - 0.337)/0.059 = -3.3 \Rightarrow [Cu^{2+}] = 10^{-3.3} = 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

2B=6C] Una pila a $T=25^{\circ}C$ è costituita dalle seguenti due semicelle: 1) un elettrodo di Pb immerso in una soluzione acquosa satura di $PbBr_2$, (contenente quindi anche $PbBr_2$ (solido)) nonché anche $NaBr_{(aq)}$, quest'ultimo con una concentrazione 0.50 M; e 2) un elettrodo di Ni immerso in una soluzione di $NiSO_{4(aq)}$ con una concentrazione 0.010M. Noto che a $T=25^{\circ}C$, $K_{ps}(PbBr_2) = 6.3 \cdot 10^{-6}$, determinate il potenziale di ciascuno dei due elettrodi, spiegando anche qualitativamente perché differiscono molto dai valori in condizioni standard. Fate poi un disegno della pila indicando catodo, anodo, polarità degli elettrodi, circolazione degli elettroni etc., precisando anche quale reazione avviene complessivamente. Che valore avranno la fem ed il ΔG iniziali della pila? Spiegate in fine perché il potenziale dell'elettrodo di Pb può essere assunto costante, determinando invece quale valore dovrebbe raggiungere la concentrazione di $NiSO_{4(aq)}$ perché la pila smetta di funzionare. (15 punti)



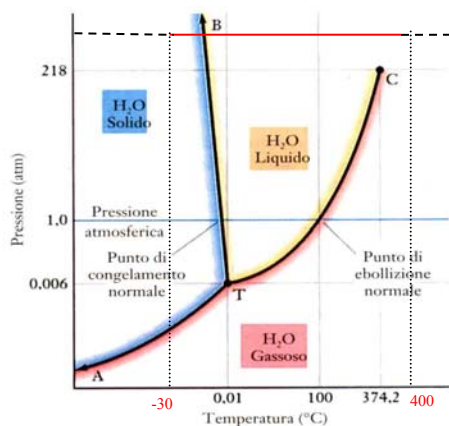
Svolgimento. All'elettrodo di nichel si ha la reazione $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)}$. Dato che il solfato di nichel è un sale solubile, si ha $[Ni^{2+}] = [NiSO_4] = 0.010 \text{ M}$. Pertanto il potenziale del semielemento $E_{Ni^{2+}/Ni} = E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} + 0.059/2 \cdot \log[Ni^{2+}] = -0.25 + 0.059/2 \cdot \log(0.010) = -0.31 \text{ V}$. All'altro elettrodo avviene la reazione del piombo $Pb_{(s)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$ e il potenziale è $E_{Pb^{2+}/Pb} = E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} + 0.059 \log[Pb^{2+}]$. La $[Pb^{2+}]$ dipende dal prodotto di solubilità del sale poco solubile $PbBr_2$ $K_{ps} = [Pb^{2+}][Br^{-}]^2 = 6.3 \cdot 10^{-6}$. La $[Br^{-}]$ degli ioni bromuro è determinata da $NaBr$, che è completamente disciolto e dissociato in acqua; si ha quindi $[Br^{-}] = [NaBr] = 0.50 \text{ M}$. Si trova così che $[Pb^{2+}] = K_{ps}/[Br^{-}]^2 = 2.5 \cdot 10^{-5}$ e il potenziale risulta $E_{Pb^{2+}/Pb} = -0.126 + 0.059 \cdot \log(2.5 \cdot 10^{-5}) = -0.26 \text{ V}$. Perciò, l'elettrodo di Pb è il catodo, a cui avviene la

riduzione, mentre quello di nichel è l'anodo, a cui avviene l'ossidazione. I potenziali dei due elettrodi sono molto diversi da quelli standard in quanto le concentrazioni delle specie coinvolte sono lontane dalla concentrazione standard di 1 M. La forza elettromotrice iniziale della pila è quindi $fem = \Delta E = -0.26 - (-0.31) = 0.050V$. La reazione complessiva e bilanciata che avviene è $Pb^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)} \rightarrow Pb_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)}$ e il ΔG corrispondente è $\Delta G = -2F\Delta E = -2 \cdot 96485 \cdot 0.050 = -9.6 \text{ kJ}$. Funzionando la pila consuma ioni Pb^{2+} , ma la loro concentrazione in soluzione rimane circa costante in quanto la quantità in difetto viene reintegrata dal corpo di fondo del sale poco solubile $PbBr_2$. Perché la pila smetta di funzionare, si deve avere $fem=0$. Ponendo $E = 0 = -0.26 - x$, si trova che il potenziale del catodo deve essere pari a -0.26 V. La concentrazione di ioni nichel che determina questo potenziale di semielemento è pari a $\log[Ni^{2+}] = 2(-0.26 + 0.25)/0.059 = 0.34 \Rightarrow [Ni^{2+}] = 10^{0.34} = 0.47 \text{ M}$.

3A=1D] Disegnare il diagramma di stato dell'acqua, noto che il suo punto triplo è a $T = 0.01^{\circ}C$ e $P = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ mentre il punto critico è a $T = 374^{\circ}C$ e $P = 218 \text{ atm}$. Cosa rappresentano le curve che avete tracciate sul diagramma? Perché alcune hanno pendenza > 0 , altre < 0 ? Descrivete qualitativamente le trasformazioni osservabili e come varia a) la densità, b) l'entalpia e c) l'energia libera di un campione di acqua che viene riscaldato a $P = 250.0 \text{ atm}$ da $T = -30^{\circ}C$ fino a $T = 400^{\circ}C$. (15 punti)

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

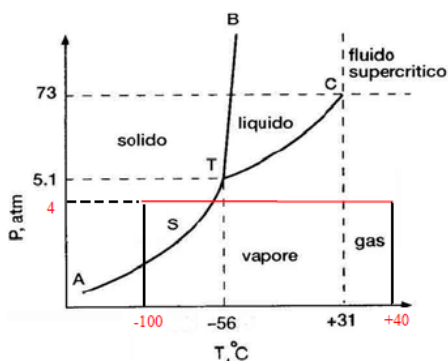
Svolgimento: Le curve nel diagramma rappresentano le condizioni di T e P in cui le fasi separate dalle curve hanno la medesima energia libera, e quindi sono in equilibrio. La loro pendenza è $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ (ΔS e ΔV del passaggio di stato, equazione di Clausius-Clapeyron). Poiché per passaggi di stato, da stati condensati allo stato gassoso, entrambe le variazioni sono sempre positive le pendenze delle curve solido/gas e liquido/gas sono quindi sempre positive.



Poiché nel caso dell'acqua il volume specifico del solido è maggiore di quello del liquido, si ha che mentre ΔS del passaggio solido-liquido è >0 , ΔV è <0 e conseguentemente questa curva ha pendenza negativa. Riscaldando un campione di acqua a $P = 250.0$ atm da $T = -30^\circ\text{C}$ fino a $T = 400^\circ\text{C}$ si osserva solo la transizione di fase solido/fluido supercritico in quanto il valore della pressione è $>$ della P_{crit} . In particolare a) la densità lungo l'isobara diminuirà in modo continuo, salvo presentare un salto in cui aumenta, in corrispondenza del passaggio di stato solido-liquido per poi riprendere a diminuire in modo continuo. b) L'entalpia dovrà crescere in modo continuo in quanto si tratta di un riscaldamento che richiede che venga fornito calore a P costante, (si avrà quindi $\Delta H > 0$), salvo presentare un incremento discreto in corrispondenza del

passaggio di stato solido-liquido. c) L'energia libera $G = H - TS$ diminuirà in modo continuo in quanto il termine TS diventa sempre più grande, perché S è >0 e aumenta, oltre che per il fatto che T aumenta, ma G resterà costante in corrispondenza del passaggio di stato solido-liquido, in corrispondenza del quale cambierà però la pendenza $\partial G/\partial T$ a P = costante.

3B=1C] Disegnare il diagramma di stato dell'anidride carbonica, noto che suo il punto triplo è a $T = -56.4^\circ\text{C}$ e $P = 5.1$ atm mentre il punto critico è a $T = 31.1^\circ\text{C}$ e $P = 72.9$ atm. Cosa rappresentano le curve che avete tracciate sul diagramma? Perché hanno tutte pendenza > 0 ? Descrivete qualitativamente le trasformazioni osservabili e come variano a) la densità, b) l'entalpia e c) l'energia libera di un campione di CO₂ che viene riscaldato a $P = 4.0$ atm da $T = -100^\circ\text{C}$ da fino a $T = 40^\circ\text{C}$. **(15 punti)**



Svolgimento: Le curve nel diagramma rappresentano le condizioni di T e P in cui le fasi separate dalle curve hanno la medesima energia libera, e quindi sono in equilibrio. La loro pendenza è $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ (ΔS e ΔV del passaggio di stato, equazione di Clausius-Clapeyron). Poiché per passaggi di stato, da stati condensati allo stato gassoso, entrambe le variazioni sono sempre positive le pendenze delle curve solido/gas e liquido/gas sono quindi sempre positive. Poiché nel caso della CO₂ il volume specifico del liquido è maggiore di quello del solido, si ha che, come ΔS del passaggio solido-liquido è >0 , lo è anche ΔV e conseguentemente anche questa curva ha pendenza positiva = $\Delta S/\Delta V$.

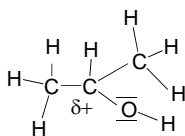
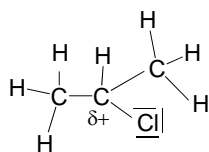
Riscaldando un campione di acqua a $P = 4.0$ atm da $T = -100^\circ\text{C}$ fino a $T = 400^\circ\text{C}$ si osserva solo la transizione di fase solido/vapore in quanto 4.0 atm è $<$

della pressione del punto triplo della CO₂. In particolare a) la densità lungo l'isobara diminuirà in modo continuo, salvo presentare un salto (diminuzione discreta) in corrispondenza del passaggio di stato solido-vapore. b) L'entalpia dovrà crescere in modo continuo in quanto si tratta di un riscaldamento che richiede che venga fornito calore a P costante, (si avrà quindi $\Delta H > 0$), salvo presentare un incremento discreto in corrispondenza del passaggio di stato solido-vapore. c) L'energia libera $G = H - TS$ diminuirà in modo continuo in quanto il termine TS diventa sempre più grande, perché S è >0 e aumenta, oltre che per il fatto che T aumenta, ma G resterà costante in corrispondenza del passaggio di stato solido-vapore, in corrispondenza del quale cambierà però la pendenza $\partial G/\partial T$ a P = costante.

4A= 7D] Facendo reagire del 2-cloropropano CH₃CHClCH₃ con NaOH acquoso si ottiene facilmente il 2-propanolo (alcol isopropilico). Scrivete la reazione bilanciata e rappresentate le formule di struttura dei composti per cui sono rilevanti. Identificate il tipo di reazione che ha luogo e le specie reattive nucleofile e/o elettrofile che hanno ruoli significativi. Esaminate infine la possibilità che del prodotto organico ottenuto esistano più isomeri, e che possano essere chirali. **(12 punti)**

Svolgimento: La reazione bilanciata si può scrivere: $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3(l) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(l) + \text{Cl}^-(aq)$

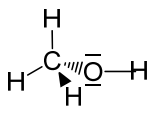
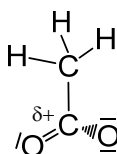
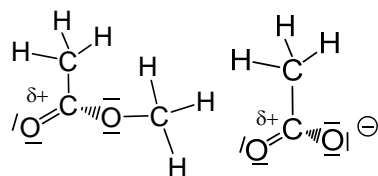
Corso di Laurea Ingegneria Fisica



Si tratta di una sostituzione nucleofila alifatica, in cui il nucleofilo OH^- attacca il C centrale (che presenta una carica parziale positiva) del 2-cloropropano. Anche lo ione cloruro uscente è un nucleofilo mentre potremmo vedere il C centrale, legato al Cl del 2-cloropropano come elettrofilo. Del prodotto organico finale (come di quello iniziale) esiste un solo isomero in quanto il C centrale tetraedrico sp^3 ha due sostituenti eguali. Poiché si ha rotazione libera attorno ai legami semplici è sovrapponibile e quindi coincidente con la sua immagine speculare e non è quindi chirale.

4B= 7C] Facendo reagire il metilacetato $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ con NaOH acquoso si ottiene alcol metilico e un altro prodotto. Scrivete la reazione bilanciata e rappresentate le formule di struttura dei composti per cui sono rilevanti. Identificate il tipo di reazione che ha luogo e le specie reattive nucleofile e/o elettrofile che hanno ruoli significativi. Esaminate infine la possibilità che dei prodotti organici ottenuti esistano più isomeri, e che possano essere chirali. **(12 punti)**

Svolgimento: La reazione bilanciata si può scrivere: $\text{CH}_3\text{COO-CH}_3(l) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(aq) + \text{CH}_3\text{OH}(l)$



Si tratta di una sostituzione nucleofila acilica, in cui il nucleofilo OH^- attacca il C del gruppo CO (che presenta una carica parziale positiva) del metilacetato. Anche l'alcool metilico uscente e lo ione acetato che si forma sono nucleofili mentre potremmo vedere il C del gruppo acilico come elettrofilo. Di ciascun prodotto finale (come di quello organico iniziale) esiste un solo isomero in quanto il C acilico è ibridizzato sp^2 ed è planare. E'

conseguentemente sovrapponibile avendo la possibilità di rotazione libera attorno ai legami semplici, con la sua immagine speculare e quindi coincidente con essa. Non è quindi chirale.

5A=5B=3D] La decomposizione del biossido di azoto avviene secondo la seguente reazione avente una cinetica del secondo ordine: $2\text{NO}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$

a) Noto che 2.00 moli di NO_2 sono poste in un reattore avente volume di 1.00 L alla temperatura di 300°C e che la costante cinetica alla stessa temperatura è pari a $0.550 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$, calcolate le concentrazioni di tutte le specie a 10.0 secondi dall'inizio della reazione.

b) Prevedete, motivando qualitativamente, se k_{cin} a 600 K sarà maggiore o minore rispetto a quella a 300°C .

c) Calcolate infine k_{cin} a 600 K, noto che l'energia di attivazione della reazione è pari a $E_A = 19.3 \text{ kJ/mol}$. **((15 punti))**

Svolgimento. a) La concentrazione iniziale di NO_2 è pari a $2.00 \text{ mol}/1.00 \text{ L} = 2.00 \text{ M}$. Applicando l'equazione cinetica del secondo ordine $1/[\text{NO}_2] = k_{\text{cin}} t + 1/[\text{NO}_2]_0$ ed esplicitando $[\text{NO}_2]$ si trova $[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_0 / (1 + k_{\text{cin}} t [\text{NO}_2]_0) = 2.00 \text{ M} / (1 + 0.550 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1} \cdot 10.0 \text{ s} \cdot 2.00 \text{ M}) = 0.167 \text{ M}$. Le moli consumate di

NO_2 sono pari a $n_{\text{consumate}} = [\text{NO}_2]_0 \cdot V - [\text{NO}_2] \cdot V = 2.00 \text{ M} \cdot 1.00 \text{ L} - 0.167 \text{ M} \cdot 1.00 \text{ L} = 1.83 \text{ moli}$. Quindi le moli di NO prodotte sono 1.83, e avrà quindi una concentrazione 1.83 M. Per la stechiometria di reazione, le moli di O_2 prodotte sono invece $1.83/2 = 0.915 \text{ moli}$, corrispondenti alla concentrazione di 0.915 M.

b) La costante cinetica a 600 K sarà maggiore rispetto a quella a 573 K, infatti ad una temperatura maggiore, un maggior numero di urti tra molecole risulterà efficace, ovvero avrà energia sufficiente a superare l'energia di attivazione.

c) Si ricorre all'equazione di Arrhenius $k = A \exp(-E_a/RT)$, applicandola alle due temperature di interesse

$T_1 = 300^\circ\text{C} = 573 \text{ K}$ e $T_2 = 600 \text{ K}$:

$k(T_1)/k(T_2) = A \exp(-E_a/RT_1) / A \exp(-E_a/RT_2) = \exp(-E_a/RT_1) / \exp(-E_a/RT_2)$ Esplicitando l'incognita k_2 si trova:

$k_2 = k_1 \exp[E_a/R(1/T_1 - 1/T_2)] = 0.550 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1} \exp[19300 \text{ J/Kmol} / 8.314 \text{ J/(K mol)} (1/573 \text{ K} - 1/600 \text{ K})] = 0.66 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$

3C] La decomposizione dello ioduro di idrogeno avviene secondo la seguente reazione avente una cinetica del secondo ordine: $2\text{HI}(g) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$

a) Noto che 4.00 moli di HI sono poste in un reattore avente volume di 1.50 L alla temperatura di 800 K e che la costante cinetica alla stessa temperatura è pari a $6.90 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$, calcolate le concentrazioni di tutte le specie a 500 secondi dall'inizio della reazione.

b) Prevedete, motivando qualitativamente, se k_{cin} a $T=227^\circ\text{C}$ sarà maggiore o minore rispetto a quella a 800 K.

c) Calcolate infine k_{cin} a $T=227^\circ\text{C}$, noto che l'energia di attivazione della reazione è pari a $E_A = 166 \text{ kJ/mol}$. **(15 punti)**

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

Svolgimento: a) La concentrazione iniziale di HI è pari a $4.00 \text{ mol}/1.50 \text{ L} = 2.67 \text{ M}$. Applicando l'equazione cinetica del secondo ordine $1/[HI] = k_{\text{cint}} + 1/[HI]_0$ ed esplicitando $[HI]$ si trova $[HI] = [HI]_0/(1 + k_{\text{cint}}[HI]_0) = 2.67 \text{ M}/(1 + 6.90 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot 500 \text{ s} \cdot 2.67 \text{ M}) = 1.39 \text{ M}$. Le moli consumate di HI sono pari a:

$n_{\text{consumate}} = 4.00 - [HI] \cdot V = 4.00 - 1.39 \text{ M} \cdot 1.50 \text{ L} = 1.92 \text{ moli}$. Quindi, per la stechiometria di reazione, le moli di H_2 prodotte sono $1.92/2 = 0.960$, così come quelle di I_2 ; entrambe le specie avranno quindi una concentrazione di 0.640 M .

b) La costante cinetica a $T = 227^\circ \text{C} = 500 \text{ K}$ sarà minore rispetto a quella a 800 K , infatti ad una temperatura minore, un minor numero di urti tra molecole risulterà efficace, ovvero avrà energia sufficiente a superare l'energia di attivazione.

c) Si ricorre all'equazione di Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$, applicandola alle due temperature di interesse $T_1 = 800 \text{ K}$ e $T_2 = 227^\circ \text{C} = 500 \text{ K}$: $k(T_1)/k(T_2) = A \exp(-E_a/RT_1)/A \exp(-E_a/RT_2) = \exp(-E_a/RT_1)/\exp(-E_a/RT_2)$

Esplicitando l'incognita k_2 si trova:

$$k_2 = k_1 \cdot e^{E_a/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)} = 6.90 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot e^{166000 \text{ J/mol}/8.314 \text{ J/(K mol)} \cdot (1/800 \text{ K} - 1/500 \text{ K})} = 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

6A=2D] Scrivere la reazione di polimerizzazione e, trascurando il contributo del passaggio di stato al ΔH° , stabilire il segno di ΔH° e ΔS° nella polimerizzazione del propene: $\text{CH}_3\text{HC}=\text{CH}_2(\text{g})$. Utilizzare i valori delle entalpie standard di legame [C-C 350, C=C 611, C-H 415 kJ/mol] per stimare il calore assorbito o sviluppato (specificare!) dalla polimerizzazione di 10 kg di propene. Se si tenesse conto della transizione di fase, come cambierebbe il risultato? (15 punti)

Soluzione: La reazione di polimerizzazione del propene è: $n \text{ CH}_3\text{HC}=\text{CH}_2(\text{g}) \rightarrow -(\text{HC}-\text{CH}_2)_{n(\text{s})} -$

Per ogni mole di butene, viene rotto un legame C=C e vengono formati due legami C-C singoli in quanto la polimerizzazione di alcheni è fondamentalmente una reazione di poliaddizione (radicalica, cationica o anionica a seconda dell'iniziatore) al doppio legame.

Dunque: $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} \cong \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{C}=\text{C}) - 2\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{C}-\text{C}) = -89 \text{ kJ/mol} < 0$ (reaz. esotermica, calore liberato) mentre il $\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$ sarà < 0 perché si passa da n moli di gas ad un solido. Per 10 kg di propene: $Q_{\text{liberato}} = n_{\text{C}_3\text{H}_6} \times |\Delta H^\circ_{\text{reaz}}| = (1.00 \cdot 10^4 \text{ g}/42 \text{ g mol}^{-1}) \times 89 \text{ kJ/mol} = 2.1 \times 10^4 \text{ kJ}$.

Se si tenesse conto del fatto che i prodotti, data l'elevata massa (e quindi l'elevato volume) molecolare, sono solidi il calore liberato aumenterebbe (in valore assoluto) perché nei prodotti abbiamo anche significative interazioni intermolecolari attrattive, che sono invece trascurabili nei reagenti gassosi.

6B=2C] Scrivere la reazione di polimerizzazione e, trascurando il contributo del passaggio di stato al ΔH° , stabilire il segno di ΔH° e ΔS° nella polimerizzazione del 1-butene: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HC}=\text{CH}_2(\text{g})$. Utilizzare i valori delle entalpie standard di legame [C-C 350, C=C 611, C-H 416 kJ/mol] per stimare il calore assorbito o sviluppato (specificare!) dalla polimerizzazione di 100 kg di butene. Se si tenesse conto della transizione di fase, come cambierebbe il risultato? (15 punti)

Soluzione: La reazione di polimerizzazione del butene è: $n \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{HC}=\text{CH}_2(\text{g}) \rightarrow -(\text{HC}-\text{CH}_2)_{n(\text{s})} -$

Per ogni mole di butene, viene rotto un legame C=C e vengono formati due legami C-C singoli in quanto la polimerizzazione di alcheni è fondamentalmente una reazione di poliaddizione (radicalica, cationica o anionica a seconda dell'iniziatore) al doppio legame. Dunque: $\Delta H^\circ_{\text{reaz}} \cong \Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{C}=\text{C}) - 2\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{C}-\text{C}) = -89 \text{ kJ/mol} < 0$ (reaz. esotermica, calore liberato) mentre il $\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$ sarà < 0 perché si passa da n moli di gas ad un solido.

Per 100 kg di butene: $Q_{\text{liberato}} = n_{\text{C}_4\text{H}_8} \times |\Delta H^\circ_{\text{reaz}}| = (10^5 \text{ g}/56 \text{ g mol}^{-1}) \times 89 \text{ kJ/mol} = 1.6 \times 10^5 \text{ kJ}$.

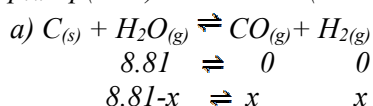
Se si tenesse conto del fatto che i prodotti, data l'elevata massa (e quindi l'elevato volume) molecolare, sono solidi il calore liberato aumenterebbe (in valore assoluto) perché nei prodotti abbiamo anche significative interazioni intermolecolari attrattive, che sono invece trascurabili nei reagenti gassosi.

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

7A=4D] Alla temperatura di 800°C la K_p della reazione chimica: $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$, in cui si fa passare vapore d'acqua su carbone solido, vale 14.1. Determinare: (a) Quali sono le pressioni parziali e la pressione totale all'equilibrio a questa temperatura se si conduce la reazione con carbonio solido in eccesso e 10.0 moli di H_2O in un recipiente di 100 L. (b) Se la reazione è eso- o endotermica, tenuto conto che la sua K_p a 120°C vale $8.0 \cdot 10^{-20}$. (c) la direzione in cui la reazione evolve e ΔG di reazione a 800°C, per un sistema in cui si ha carbone in eccesso e le pressioni parziali iniziali di $H_2O_{(g)}$, $CO_{(g)}$ e $H_{2(g)}$ valgono tutte 15.5 atm **(15 punti)**

Soluzione: Inizialmente, l'unica specie presente che determina la pressione nel reattore è H_2O , perciò:

$$p_{iniz} = p(H_2O) = nRT/V = 10(0.0821 \cdot 1073)/100 = 8.81 \text{ atm}$$



$$K_p = x^2/(8.81-x) = 14.1 \quad x^2 + 14.1x - 124.22 = 0 \quad x = 6.14$$

$$\text{All'equilibrio } p(CO) = p(H_2) = 6.14 \text{ atm}, p(H_2O) = 8.81 - 6.14 = 2.67 \text{ atm e } P_{tot} = 14.95 \text{ atm}$$

b) Poiché la K_p aumenta all'aumentare della temperatura, la reazione per il principio di Le Chatelier, sarà endotermica.

Alla medesima conclusione si giunge considerando la dipendenza di K_p dalla temperatura che risulta dall'equazione di van't Hoff: $d(\ln K_p)/dT = \Delta H^\circ_{reaz}/RT^2$. Infatti $\ln K_p$ (e quindi K_p) crescerà al crescere di T (derivata >0) se è $\Delta H^\circ_{reaz} > 0$.

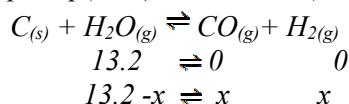
c) $Q = (15.5)^2/15.5 = 15.5 > K_p$ La reazione evolverà quindi verso i reagenti e ΔG sarà > 0 .

$$\text{Si avrà infatti: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln 15.5/14.1 = +0.844 \text{ kJ/mol}$$

7B=4C] Alla temperatura di 800°C la K_p della reazione chimica: $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$, in cui si fa passare vapore d'acqua su carbone solido, vale 14.1. Determinare: (a) Quali sono le pressioni parziali e la pressione totale all'equilibrio a questa temperatura se si conduce la reazione con carbonio solido in eccesso e 12.0 moli di H_2O in un recipiente di 80.0 L. (b) Se la reazione è eso- o endotermica, tenuto conto che la sua K_p a 120°C vale $8.0 \cdot 10^{-20}$ (c) la direzione in cui la reazione evolve e ΔG di reazione a 800°C, per un sistema in cui si ha carbone in eccesso e le pressioni parziali iniziali di $H_2O_{(g)}$, $CO_{(g)}$ e $H_{2(g)}$ valgono tutte 13.0 atm **(15 punti)**

Soluzione: Inizialmente, l'unica specie presente che determina la pressione nel reattore è H_2O , perciò:

$$p_{iniz} = p(H_2O) = nRT/V = 12(0.0821 \cdot 1073)/80.0 = 13.2 \text{ atm}$$



$$K_p = x^2/(13.2-x) = 14.1 \quad x^2 + 14.1x - 186.12 = 0 \quad x = [-14.1 + (198.81 + 744.48)^{1/2}]/2 = 8.31$$

$$\text{All'equilibrio } p(CO) = p(H_2) = 8.31 \text{ atm}, p(H_2O) = 13.2 - 8.31 = 4.89 \text{ atm e } P_{tot} = 21.5 \text{ atm}$$

b) Poiché la K_p aumenta all'aumentare della temperatura, la reazione per il principio di Le Chatelier, sarà endotermica.

Alla medesima conclusione si giunge considerando la dipendenza di K_p dalla temperatura che risulta dall'equazione di van't Hoff: $d(\ln K_p)/dT = \Delta H^\circ_{reaz}/RT^2$. Infatti $\ln K_p$ (e quindi K_p) crescerà al crescere di T (derivata >0) se è $\Delta H^\circ_{reaz} > 0$.

c) $Q = (13.0)^2/13.0 = 13.0 < K_p$. La reazione evolverà verso i prodotti e ΔG sarà < 0 .

$$\text{Si avrà infatti: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln 13.0/14.1 = -8.31 \cdot 1073 \cdot 0.0812 = -0.724 \text{ kJ/mol}$$