

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

1A]=4B] Il bromo elementare reagisce con il propene (C_3H_6) a temperature prossime a T ambiente in solventi organici dando dibromopropano. Scrivere la reazione bilanciata ed identificare di che tipo di reazione si tratta. Si formerà essenzialmente un solo prodotto o più isomeri? Scrivere le strutture di Lewis di reagenti e prodotti e calcolare l'entalpia di reazione dalle entalpie di legame confrontandolo con quello che si ottiene dai ΔH_f° . Quale contributo importante all'entalpia reazione viene trascurato facendo il calcolo in base all'energia di legame? Come spiegate il segno del contributo trascurato? Quale sarà il calore sviluppato o assorbito dalla reazione in cui si formano 300.0 g di dibromopropano? Spiegate infine se si può dire qualitativamente qualcosa sull'entropia di reazione e quale influenza avrà un aumento della temperatura sull'equilibrio. [Dati in kJ/mol: $\Delta H_B(Br-Br)=193$, $\Delta H_B(C-Br)=276$, $\Delta H_B(C-H)=412$, $\Delta H_B(C-C)=348$, $\Delta H_B(C=C)=612$, $\Delta H_f^\circ(\text{dibromopropano})=-101.1$, $\Delta H_f^\circ(\text{propene})=20.4$]. **(16 punti)**

Svolgimento: La reazione è: $Br_{2(l)} + C_3H_{6(g)} \rightarrow C_3H_6Br_{2(l)}$ e si tratta di un'addizione elettrofila di Br_2 ad un alchene. che possiamo rappresentare in modo più completo come: $Br-Br_{(l)} + CH_2=CH-CH_{3(g)} \rightarrow Br-CH_2-CBrH-CH_{3(l)}$
Per ogni mole di propene che reagisce si rompe 1 mole di legami $C=C$, 1 mole di legami $Br-Br$ e si formano 2 moli di legami $C-Br$ e 1 mole di $C-C$. Considerando solo le energia di legame possiamo stimare il ΔH° di reazione: $\Delta H_{reaz}^\circ \approx H_{Br-Br} + H_{C=C} - H_{C-Br} - 2 H_{C-C} = (193+612-348-2\cdot276) \text{ kJ/mol} = -95 \text{ kJ/mol}(\text{dibromopropano})$. Facendo i conti in base ai ΔH_f° si ottiene $\Delta H_{reaz}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{dibromopropano liq}) - \Delta H_f^\circ(\text{propene}) = -101.1 - 20.4 = -121.4 \text{ kJ/mol}(\text{dibromopropano liq})$. Facendo i conti in base alle entalpie di legame, si approssima in quanto si utilizzano valori di entalpia di legame media. Inoltre non si considerano le interazioni intermolecolari, il che è accettabile se reagenti e prodotti sono tutti in fase gas. Nel nostro caso non è così, e le interazioni intermolecolari saranno più importanti per il dibromopropano piuttosto che per Br_2 . In altre parole l'entalpia di evaporazione del dibromopropano è plausibilmente un po' più elevata di quella del bromo elementare perché ci sono anche interazioni intermolecolari assenti in Br_2 . Poiché la massa molare per l'unità ($CH_3CHBrCBrH_2$) è 201.8 g si hanno $300\text{g}/201.8 \text{ g mol}^{-1} = 1.487 \text{ mol}$ e l'entalpia per 300.0 g di dibromopropano utilizzando il valore più attendibile ottenuto dai ΔH_f° , è -180.2 kJ. Il ΔS_{reaz}° sarà negativo perché nella reazione si ha una riduzione del numero di moli gassose. Conseguentemente ΔG_{reaz}° diventerà meno negativo al crescere della T. ma più significativo è il fatto che la reazione sia esotermica: conseguentemente possiamo prevedere in base al Principio di Le Chatelier che l'equilibrio si sposterà più verso i prodotti al diminuire della temperatura. Alle medesime conclusioni si arriva considerando la van't Hoff che ci dice che la K di equilibrio della reazione cresce al diminuire della temperatura.

1C]= 4D] Il cloro elementare reagisce con il propene (C_3H_6) a temperature prossime a T ambiente in solventi organici dando dicloropropano. Scrivere la reazione bilanciata ed identificare di che tipo di reazione si tratta. Si formerà essenzialmente un solo prodotto o più isomeri? Scrivere le strutture di Lewis di reagenti e prodotti e calcolare l'entalpia di reazione dalle entalpie di legame confrontandolo con quello che si ottiene dai ΔH_f° . Quale contributo importante all'entalpia reazione viene trascurato facendo il calcolo in base all'energia di legame? Come spiegate il segno del contributo trascurato? Quale sarà il calore sviluppato o assorbito dalla reazione in cui si formano 320.0 g di dicloropropano. Spiegate infine se si può dire qualitativamente qualcosa sull'entropia di reazione e quale influenza avrà una diminuzione della temperatura sull'equilibrio. [Dati in kJ/mol a 25°C: $\Delta H_B(Cl-Cl)=242$, $\Delta H_B(C-Cl)=338$, $\Delta H_B(C-H)=412$, $\Delta H_B(C-C)=348$, $\Delta H_B(C=C)=612$, $\Delta H_f^\circ(\text{dicloropropano})=-199.0$, $\Delta H_f^\circ(\text{propene})=20.4$]. **(16 punti)**

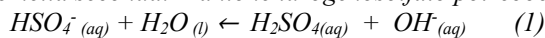
Svolgimento: La reazione è: $Cl_{2(g)} + C_3H_{6(g)} \rightarrow C_3H_6Cl_{2(l)}$ e si tratta di un'addizione elettrofila di Cl_2 ad un alchene. che possiamo rappresentare in modo più completo come: $Cl-Cl_{(g)} + CH_2=CH-CH_{3(g)} \rightarrow Cl-CH_2-CHCl-CH_{3(l)}$
Per ogni mole di propene che reagisce si rompe 1 mole di legami $C=C$, 1 mole di $Cl-Cl$ e si formano 2 moli di legami $C-Cl$ e 1 di $C-C$. Considerando solo le energia di legame possiamo stimare il ΔH° di reazione: $\Delta H_{reaz}^\circ \approx H_{Cl-Cl} + H_{C=C} - H_{C-Cl} - 2 H_{C-C} = (242+612-348-2\cdot338) \text{ kJ/mol} = -170 \text{ kJ/mol}(\text{dicloropropano})$. Facendo i conti in base ai ΔH_f° si ottiene $\Delta H_{reaz}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{dicloropropano}) - \Delta H_f^\circ(\text{propene}) = -199.0 - 20.4 = -219.4$. Facendo i conti in base alle energie di legame si approssima in quanto si utilizzano valori di entalpia di legame media. Inoltre non si considerano le interazioni intermolecolari, il che è accettabile se reagenti e prodotti sono tutti in fase gas. Nel nostro caso trascura il fatto che il dicloropropano è liquido e quindi presenta interazioni intermolecolari assenti nei reagenti. Poiché la massa molare per l'unità ($CH_3CHClCHClH_2$) è 112.9 g si hanno $320\text{g}/112.9 \text{ g mol}^{-1} = 2.834 \text{ mol}$ e l'entalpia per 320.0 g di dicloropropano utilizzando il valore più attendibile ottenuto dai ΔH_f° , è -621.8 kJ. Il ΔS_{reaz}° sarà negativo perché nella reazione si ha una riduzione del numero di moli gassose. Conseguentemente ΔG_{reaz}° diventerà meno negativo al crescere della T ma più significativo è il fatto che la reazione sia esotermica: conseguentemente possiamo prevedere in base al Principio di Le Chatelier che l'equilibrio si sposterà più verso i prodotti al diminuire della temperatura. Alle medesime conclusioni si arriva considerando la van't Hoff che ci dice che la K di equilibrio della reazione cresce al diminuire della temperatura.

2A]= 5B] 9.00 g di idrogenosolfato di sodio ($NaHSO_4$) vengono sciolti in 500 mL di acqua. Noto che per l'acido solforico si ha $pK_{A2} = 1.92$: a) prevedere qualitativamente quali ioni parteciperanno alla determinazione del pH della soluzione finale e se questa sarà acida, neutra o basica; b) calcolare il pH della soluzione finale. **(12 punti)**

Svolgimento: a) Sciogliendo $NaHSO_4$ in acqua, in soluzione si avranno gli ioni Na^+ e HSO_4^- . Lo ione Na^+ deriva dalla base forte $NaOH$ e dunque non darà luogo ad idrolisi e non influenzerà il pH. L'anione HSO_4^- deriva dall'acido solforico che è forte nella

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

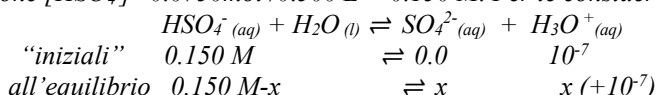
prima dissociazione ma debole nella seconda. L'anione idrogenosolfato potrebbe quindi, in linea di principio, sia dare idrolisi basica:



che dissociarsi ulteriormente: $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \quad (2)$

Tuttavia, poiché però in prima dissociazione l'acido solforico è un acido forte con $K_{A1} \gg 1$, avremo che la sua base coniugata avrà una $K_{B1} = K_w/K_{A1} \ll 10^{-14}$. Poiché la K della reazione (1) è appunto questa K_{B1} , la reazione (1) sarà essenzialmente tutta spostata verso i reagenti e non influenzerà apprezzabilmente il pH. Invece la K della reazione 2 è K_{A2} di H_2SO_4 e vale $1.2 \cdot 10^{-2}$, tipica di un acido ben più forte dell'acido acetico. Pertanto il pH risultante sarà nettamente acido.

b) Le moli di sale disciolte in acqua sono $n(\text{NaHSO}_4) = 9.00 \text{ g} / 120.06 \text{ g/mol} = 0.0750 \text{ mol}$ ed essendo NaHSO_4 completamente dissociato la concentrazione $[\text{HSO}_4^-] = 0.0750 \text{ mol} / 0.500 \text{ L} = 0.150 \text{ M}$. Per le considerazioni fatte al punto a) si considera solo la reazione (2). Si avrà:



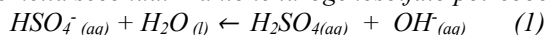
Trascurando gli H_3O^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua se si prova a trascurare x anche rispetto a 0.150 si ottiene:

$x^2 / 0.150 \approx K_{A2} = 1.2 \cdot 10^{-2}$, da cui $x \approx 0.042$ che evidentemente non è trascurabile rispetto a 0.150, come si poteva desumere dal fatto che K_{A2} è di un solo ordine di grandezza inferiore rispetto alle concentrazioni coinvolte. Si otterrebbe $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 - \log_{10} 4.2 = 2 - 0.62 = 1.38$

Risolvendo invece per bene si ha la $x^2 / (0.150 - x) = K_{A2} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ si ottiene $x^2 + 0.0120x - 0.0018 = 0$. Da cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = [-0.012 + (0.012 + 4 \cdot 0.0018)^{1/2}] / 2 = 0.0368$ Da cui $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 - \log_{10} 3.68 = 2 - 0.566 = 1.434$

2C]= 5D] 5.00 g di idrogenosolfato di sodio (NaHSO_4) vengono sciolti in 250 mL di acqua. Noto che per l'acido solforico si ha $\text{p}K_{A2} = 1.92$: a) prevedere qualitativamente quali ioni parteciperanno alla determinazione del pH della soluzione finale e se questa sarà acida, neutra o basica; b) calcolare il pH della soluzione finale. **(12 punti)**

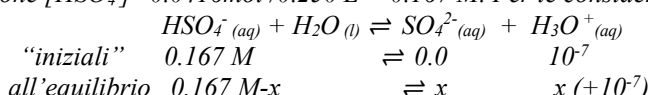
Svolgimento: a) Sciogliendo NaHSO_4 in acqua, in soluzione si avranno gli ioni Na^+ e HSO_4^- . Lo ione Na^+ deriva dalla base forte NaOH e dunque non darà luogo ad idrolisi e non influenzerà il pH. L'anione HSO_4^- deriva dall'acido solforico che è forte nella prima dissociazione ma debole nella seconda. L'anione idrogenosolfato potrebbe quindi, in linea di principio, sia dare idrolisi basica:



che dissociarsi ulteriormente: $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \quad (2)$

Tuttavia, poiché però in prima dissociazione l'acido solforico è un acido forte con $K_{A1} \gg 1$, avremo che la sua base coniugata avrà una $K_{B1} = K_w/K_{A1} \ll 10^{-14}$. Poiché la K della reazione (1) è appunto questa K_{B1} , la reazione (1) sarà essenzialmente tutta spostata verso i reagenti e non influenzerà apprezzabilmente il pH. Invece la K della reazione 2 è K_{A2} di H_2SO_4 e vale $1.2 \cdot 10^{-2}$, tipica di un acido ben più forte dell'acido acetico. Pertanto il pH risultante sarà nettamente acido.

b) Le moli di sale disciolte in acqua sono $n(\text{NaHSO}_4) = 5.00 \text{ g} / 120.06 \text{ g/mol} = 0.0416 \text{ mol}$ ed essendo NaHSO_4 completamente dissociato la concentrazione $[\text{HSO}_4^-] = 0.0416 \text{ mol} / 0.250 \text{ L} = 0.167 \text{ M}$. Per le considerazioni fatte al punto a) si considera solo la reazione (2). Si avrà:



Trascurando gli H_3O^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua se si prova a trascurare x anche rispetto a 0.150 si ottiene:

$x^2 / 0.167 \approx K_{A2} = 1.2 \cdot 10^{-2}$, da cui $x \approx 0.045$ che evidentemente non è trascurabile rispetto a 0.167, come si poteva desumere dal fatto che K_{A2} è di un solo ordine di grandezza inferiore rispetto alle concentrazioni coinvolte. Si otterrebbe $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 - \log_{10} 4.5 = 2 - 0.65 = 1.35$

Risolvendo invece per bene si ha la $x^2 / (0.150 - x) = K_{A2} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ si ottiene $x^2 + 0.0120x - 0.0020 = 0$. Da cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = [-0.012 + (0.012 + 4 \cdot 0.0020)^{1/2}] / 2 = 0.0396$ Da cui $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 - \log_{10} 3.68 = 2 - 0.598 = 1.402$

3A]= 7B] 30.0 mL di n-pentano (un idrocarburo privo di legami π e con una catena lineare di 5 atomi di carbonio) vengono mescolati a 45.0 mL di n-eptano (analogo al pentano, ma con una catena lineare di 7 atomi di carbonio) a 20°C . Alla stessa temperatura il n-pentano ha una densità di 0.635 g/mL e una tensione di vapore $p^\circ(\text{pentano}) = 420 \text{ torr}$, mentre l'n-eptano ha una densità di 0.690 g/mL e una tensione di vapore $p^\circ(\text{eptano})$ di 36 torr. a) Spiegare perché i due composti hanno diversa tensione di vapore, nonché diversa densità. b) Prevedere qualitativamente quale dei due composti sarà presente in maggior quantità nel vapore della miscela in equilibrio con la fase liquida spiegando anche perché possiamo aspettarci un comportamento prossimo all'ideale. c) Calcolare la tensione di vapore della miscela e la composizione in termini di frazione molare del vapore. **(12 punti).**

Svolgimento: a) Il pentano è costituito da una catena di 5 atomi di C e da $2 \cdot 5 + 2 = 12$ atomi di H, mentre l'n-eptano ha una catena più lunga, formata da 7 atomi di C e da $2 \cdot 7 + 2 = 16$ atomi di H. Poiché entrambe le molecole sono essenzialmente apolari, sia per il pentano che per l'eptano le forze intermolecolari sono forze di dispersione di London. Date le maggiori dimensioni della molecola, l'eptano darà luogo a forze intermolecolari complessivamente di intensità un po' maggiori e avrà una minor tendenza a passare alla fase vapore rispetto al pentano e dunque una minore tensione di vapore. La diversa intensità delle forze intermolecolari

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

determina anche la densità leggermente diversa dei due composti, che peraltro sono miscibili anche in fase liquida in tutte le proporzioni e danno soluzioni con un comportamento molto prossimo all'ideale.

b) Per le considerazioni fatte al punto a), si prevede che il composto con la tensione di vapore più alta, ovvero il pentano, sarà presente in maggior misura nel vapore della miscela, in quanto ha più tendenza a passare in fase vapore. Il comportamento prossimo all'ideale dei due idrocarburi in miscela è dovuto al fatto che hanno strutture molto simili che danno luogo a forze intermolecolari dello stesso tipo e di simile entità (seppur sufficientemente diverse da dar luogo a diverse tensioni di vapore e densità).

c) Possiamo calcolare le masse dei due composti da i loro volumi e le loro densità: $m_{\text{(pentano)}} = 30.0 \text{ mL} \cdot 0.635 \text{ g/mL} = 19.1 \text{ g}$; $m_{\text{(eptano)}} = 45.0 \text{ mL} \cdot 0.690 \text{ g/mL} = 31.1 \text{ g}$. A tali masse corrisponde un numero di moli pari a: $n_{\text{(pentano)}} = 19.1 \text{ g} / 72.15 \text{ g/mol} = 0.265 \text{ mol}$; $n_{\text{(eptano)}} = 31.1 \text{ g} / 100.2 \text{ g/mol} = 0.310 \text{ mol}$. Le frazioni molari nella soluzione liquida dei due composti sono quindi: $x_{\text{(pentano)}} = n_{\text{(pentano)}} / n_{\text{(tot)}} = 0.265 / (0.265 + 0.310) = 0.461$; $x_{\text{(eptano)}} = n_{\text{(eptano)}} / n_{\text{(tot)}} = 0.310 / (0.265 + 0.310) = 0.539$. La tensione di vapore della miscela è data dalla legge di Raoult: $P_{\text{vap}} = x_{\text{(pentano)}} P_{\text{(pentano)}} + x_{\text{(eptano)}} P_{\text{(eptano)}} = 0.461 \cdot 420 \text{ torr} + 0.539 \cdot 36 \text{ torr} = 193 \text{ torr} + 19.4 \text{ torr} = 212 \text{ torr}$.

La composizione del vapore si determina tramite la legge di Dalton: $x_{\text{vap(pentano)}} = p_{\text{(pentano)}} / p_{\text{(tot)}} = 193 \text{ torr} / 212 \text{ torr} = 0.910$ e $x_{\text{vap(eptano)}} = p_{\text{(eptano)}} / p_{\text{(tot)}} = 19.4 \text{ torr} / 212 \text{ torr} = 0.0915$. Si noti che la frazione molare del pentano, avente tensione di vapore maggiore, è maggiore nella fase vapore rispetto a quella nella fase liquida.

3C]=7D] 25.0 mL di n-pentano (un idrocarburo privo di legami π e con una catena lineare di 5 atomi di carbonio) vengono mescolati a 50.0 mL di n-esano (analogo al pentano, ma con una catena lineare di 6 atomi di carbonio) a 25°C. Alla stessa temperatura il n-pentano ha una densità di 0.626 g/mL e una tensione di vapore $p^\circ(\text{pentano}) = 511 \text{ torr}$, mentre l'n-esano ha una densità di 0.655 g/mL e una $p^\circ(\text{esano})$ di 150 torr. a) Spiegare perché i due composti hanno diversa tensione di vapore, nonché diversa densità. b) Prevedere qualitativamente quale dei due composti sarà presente in maggior quantità nel vapore della miscela in equilibrio con la fase liquida spiegando anche perché possiamo aspettarci un comportamento prossimo all'ideale. c) Calcolare la tensione di vapore della miscela e la composizione in termini di frazione molare del vapore. **(12 punti).**

Svolgimento: a) Il pentano è costituito da una catena di 5 atomi di C e da $2 \cdot 5 + 2 = 12$ atomi di H, mentre l'n-esano ha una catena più lunga, formata da 6 atomi di C e da $2 \cdot 6 + 2 = 14$ atomi di H. Poiché entrambe le molecole sono essenzialmente apolari, sia per il pentano che per l'esano le forze intermolecolari sono forze di dispersione di London. Date le maggiori dimensioni della molecola, l'esano darà luogo a forze intermolecolari complessivamente di intensità un po' maggiori e avrà una minor tendenza a passare alla fase vapore rispetto al pentano e dunque una minore tensione di vapore. La diversa intensità delle forze intermolecolari determina anche la densità leggermente diversa dei due composti, che peraltro sono miscibili anche in fase liquida in tutte le proporzioni e danno soluzioni con un comportamento molto prossimo all'ideale.

b) Per le considerazioni fatte al punto a), si prevede che il composto con la tensione di vapore più alta, ovvero il pentano, sarà presente in maggior misura nel vapore della miscela, in quanto ha più tendenza a passare in fase vapore. Il comportamento prossimo all'ideale dei due idrocarburi in miscela è dovuto al fatto che hanno strutture molto simili che danno luogo a forze intermolecolari dello stesso tipo e di simile entità (seppur sufficientemente diverse da dar luogo a diverse tensioni di vapore e densità).

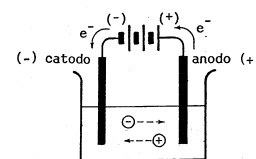
c) Possiamo calcolare le masse dei due composti da i loro volumi e le loro densità: $m_{\text{(pentano)}} = 25.0 \text{ mL} \cdot 0.626 \text{ g/mL} = 15.65 \text{ g}$; $m_{\text{(esano)}} = 50.0 \text{ mL} \cdot 0.655 \text{ g/mL} = 32.75 \text{ g}$. A tali masse corrispondono un numero di moli pari a: $n_{\text{(pentano)}} = 15.6 \text{ g} / 72.15 \text{ g/mol} = 0.216 \text{ mol}$; $n_{\text{(esano)}} = 32.8 \text{ g} / 86.18 \text{ g/mol} = 0.381 \text{ mol}$. Le frazioni molari nella miscela dei due composti sono quindi: $x_{\text{(pentano)}} = n_{\text{(pentano)}} / n_{\text{(tot)}} = 0.216 / (0.216 + 0.381) = 0.362$; $x_{\text{(esano)}} = n_{\text{(esano)}} / n_{\text{(tot)}} = 0.381 / (0.216 + 0.381) = 0.638$. La tensione di vapore della miscela è data dalla legge di Raoult: $P_{\text{vap}} = x_{\text{(pentano)}} P_{\text{(pentano)}} + x_{\text{(esano)}} P_{\text{(esano)}} = 0.362 \cdot 511 \text{ torr} + 0.638 \cdot 150 \text{ torr} = 185 \text{ torr} + 95.7 \text{ torr} = 281 \text{ torr}$. La composizione del vapore si determina tramite la legge di Dalton: $x_{\text{vap(pentano)}} = p_{\text{(pentano)}} / p_{\text{(tot)}} = 185 \text{ torr} / 281 \text{ torr} = 0.658$ e $x_{\text{vap(esano)}} = p_{\text{(esano)}} / p_{\text{(tot)}} = 95.7 \text{ torr} / 281 \text{ torr} = 0.341$. Si noti che la frazione molare del pentano, avente tensione di vapore maggiore, è maggiore nella fase vapore rispetto a quella nella fase liquida.

4A]=8B] Sotto forma di quale specie viene trovato il Ca in natura? Schematizzate con delle reazioni pertinenti e un disegno accettabile una procedura semplificata per la preparazione di Ca metallico: se si tratta di una procedura elettrochimica specificate la circolazione degli elettroni, la polarità degli elettrodi e approssimativamente la forza elettromotrice in gioco. **(12 punti).**

Svolgimento: Il calcio presenta la reattività tipica dei metalli del 2° gruppo, molto reattivi per i bassi valori dei potenziali di 1° e 2° ionizzazione (cui è associata una bassissima elettronegatività) e per i valori della energia coesiva dei metalli relativamente bassi, per il basso valore del rapporto (numero di elettroni di valenza)/atomo che partecipano al legame metallico, che implicano bassi punti di fusione del metallo. Questi fattori portano a valori del potenziali standard di riduzione della coppia $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$ all'estremo inferiore della scala dei potenziali standard di riduzione ($E^0(\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Ca}_{(\text{s})}) = -2.87 \text{ V}$) e rendono estremamente difficile la riduzione di questi specie, allo stato metallico (nr di ossidazione 0). In natura questo elemento è quindi presente unicamente come ione Ca^{2+} . Notiamo che il potenziale standard di riduzione dell'acqua:

per la semireazione $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ con $[\text{OH}^-] = 1\text{M}$, e quindi a $\text{pH} = 14$ vale $= -0.83 \text{ V}$ mentre a $\text{pH} = 0$, e quindi per la semireazione $2\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{2(\text{g})}$, diventa $= 0.00 \text{ V}$.

Possiamo quindi concludere che, a qualsiasi pH, l'acqua eventualmente presente ossiderebbe a $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ l'eventuale $\text{Ca}_{(\text{s})}$ presente. Possiamo anche dire che l'acqua ha una tendenza a ridursi ad $\text{H}_{2(\text{g})}$ molto maggiore di quella di $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ a $\text{Ca}_{(\text{s})}$ e che nonostante possibili sovratensioni allo sviluppo di $\text{H}_{2(\text{g})}$, sarà sempre l'acqua e non $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ a ridursi. La preparazione di $\text{Ca}_{(\text{s})}$ richiede quindi

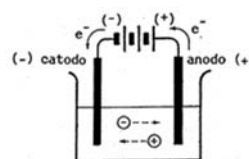


Corso di Laurea Ingegneria Fisica

l'elettrolisi di sali di calcio fusi, (e quindi temperature elevate), in assenza di acqua, operando in modo che i prodotti della ossidazione (al esempio di Cl^- a Cl_2 , ove si utilizzi CaCl_2) non vengano per nessun motivo in contatto con il $\text{Ca}_{(l)}$ che si forma al catodo. Per ridurre la temperatura a cui si opera, è utile lavorare con una miscela di sali in modo da abbassare la temperatura di fusione del sale di Ca, evitando ovviamente specie che si riducano preferenzialmente rispetto a Ca^{2+} . Da questo punto di vista, e per definire il potenziale da applicare per il processo, la tabella dei potenziali standard è utile solo indicativamente in quanto si riferisce alla riduzione di cationi in soluzione acquosa, e non in una soluzione di sali fusi. Tuttavia l'ordine di grandezza dei potenziali da applicare per la riduzione di Ca^{2+} da sali fusi resta dell'ordine di qualche volt, perché le energie in gioco sono solo marginalmente diverse rispetto a quelle in cui Ca^{2+} è solvatato in acqua.

4C]=8D] Sotto forma di quale specie viene trovato il Li in natura? Schematizzate con delle reazioni pertinenti e un disegno accettabile una procedura semplificata per la preparazione di Li metallico: se si tratta di una procedura elettrochimica specificate la circolazione degli elettroni, la polarità degli elettrodi e approssimativamente la forza elettromotrice in gioco. **(12 punti).**

Svolgimento: Il litio presenta la reattività tipica degli elementi del 1° gruppo per il basso valore del potenziale di 1° ionizzazione (cui è associata una bassissima elettronegatività), una bassa energia coesiva del metallo, legata al basso valore del rapporto (numero di elettroni di valenza)/atomo che partecipano al legame metallico, e quindi una bassa temperatura di fusione del Li metallico. Questi fattori portano a valori dei potenziali standard di riduzione che collocano la coppia $\text{Li}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Li}_{(s)}$ all'estremo inferiore della scala dei potenziali standard di riduzione ($E^0(\text{Li}^+_{(aq)}/\text{Li}_{(s)}) = -3.04 \text{ V}$) e rendono estremamente difficile ridurre questa specie allo stato metallico (nr di ossidazione 0).



In natura questo elemento è quindi presente unicamente come ione Li^+ . Notiamo che il potenziale standard di riduzione dell'acqua, per la semireazione $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$ con $[\text{OH}^-] = 1\text{M}$, e quindi a $\text{pH} = 14$, vale $= -0.83 \text{ V}$, mentre a $\text{pH} = 0$, e quindi per la semireazione $2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{2(g)}$ diventa $= 0.00 \text{ V}$.

Possiamo quindi concludere che, a qualsiasi pH, l'acqua eventualmente presente ossiderebbe a $\text{Li}^+_{(aq)}$ l'eventuale $\text{Li}_{(s)}$ presente. In ogni situazione l'acqua ha quindi una tendenza a ridursi ad $\text{H}_{2(g)}$ molto maggiore di quella di $\text{Li}^+_{(aq)}$ a $\text{Li}_{(s)}$ e quindi, nonostante possibili sovratensioni allo sviluppo di $\text{H}_{2(g)}$, sarà sempre l'acqua e non $\text{Li}_{(aq)}^+$ a ridursi. La preparazione di $\text{Li}_{(s)}$ richiede perciò l'elettrolisi di sali di litio fusi (e quindi temperature elevate), in assenza di acqua, operando in modo che i prodotti della ossidazione all'anodo (ad esempio di Cl^- a Cl_2 , ove si utilizzi LiCl) non vengano per nessun motivo in contatto con il $\text{Li}_{(l)}$ che si forma al catodo, e che sarà presumibilmente liquido visto che la temperatura elevata. Per ridurre la temperatura a cui si opera, è utile lavorare con una miscela di sali in modo da abbassare la temperatura di fusione del sale di Li, evitando ovviamente specie che si riducano preferenzialmente rispetto a Li^+ . Da questo punto di vista, e per definire il potenziale da applicare per il processo, la tabella dei potenziali standard è utile solo indicativamente in quanto si riferisce alla riduzione di cationi in soluzione acquosa, e non in una soluzione di sali fusi. Tuttavia l'ordine di grandezza dei potenziali da applicare per la riduzione di $\text{Li}^+_{(aq)}$ da sali fusi resta dell'ordine di qualche volt, perché le energie in gioco sono solo marginalmente diverse rispetto a quelle in cui Li^+ è solvatato in acqua.

5A]=2B] Quali proprietà delle specie coinvolte influenzano i potenziali di riduzione di Cl_2 e F_2 gassosi ai corrispondenti anioni monoatomici in condizioni standard? Scrivere le semireazioni pertinenti e discutere se è sufficiente far riferimento ad un'unica proprietà periodica o se è necessario considerare più contributi per razionalizzare i differenti valori dei potenziali standard delle due coppie? **(12 punti)**

Svolgimento: I valori dei potenziali standard $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, $E^0(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2.87 \text{ V}$ e si riferiscono alle reazioni: $1/2 \text{X}_{2(g)} + e^- \rightarrow \text{X}^-_{(aq)}$. Il fatto che entrambe le specie ossidate siano ossidanti è molto ragionevole perché sono due elementi entrambi del 17° gruppo, a destra in alto nella Tavola Periodica, e il fatto F_2 sia un ossidante più forte di Cl_2 è qualitativamente in accordo con la più elevata elettronegatività di F (2° periodo) rispetto a Cl (3° periodo). Tuttavia, l'affinità per l'elettrone, che intuitivamente dovrebbe essere la proprietà periodica più correlata al potere ossidante, è leggermente minore per F che per Cl. Va ricordato tuttavia che l'affinità per l'elettrone si riferisce alla reazione:

$\text{X}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{X}^-_{(g)}$ mentre i potenziali di riduzione, cioè la capacità ossidante, come visto alla: $1/2 \text{X}_{2(g)} + e^- \rightarrow \text{X}^-_{(aq)}$. Il valore della AE è rilevante ma, in questo caso, è particolarmente importante l'energia del legame X-X (che diminuendo stabilizza lo stato ridotto spostando la semireazione a dx), e che è nettamente minore nel caso di F_2 che per Cl_2 . Inoltre la tendenza di $\text{X}_{2(g)}$ a ridursi a $\text{X}^-_{(aq)}$ è favorita da un'alta energia d'idratazione di $\text{X}^-_{(g)}$, che aumenta al diminuire delle dimensioni di uno ione. Il raggio di F^- è nettamente minore di quello di Cl^- . Sarà quindi più facile che F_2 catturi elettroni riducendosi a $\text{F}^-_{(aq)}$ agendo quindi da ossidante, piuttosto che Cl_2 a $\text{Cl}^-_{(aq)}$. I valori dei potenziali standard $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ e $E^0(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2.87 \text{ V}$ sono in accordo con tali previsioni. Ricordiamo che la debolezza del legame F-F può essere qualitativamente spiegata con la repulsione tra doppietti di non legame forte proprio perché F è piccolo e quindi gli atomi in F_2 devono essere molto vicini perché si abbia legame.

5C]=2D] Quali proprietà delle specie coinvolte influenzano i potenziali di riduzione di Cl_2 e Br_2 ai corrispondenti anioni monoatomici in condizioni standard? Scrivere le semireazioni pertinenti e discutere se è sufficiente far riferimento ad un'unica proprietà periodica o se è necessario considerare i contributi di più per razionalizzare i differenti valori dei potenziali standard delle due coppie? **(12 punti)**

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

Svolgimento: I valori dei potenziali standard sono: $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)=1.09 \text{ V}$ e si riferiscono alle reazioni: $1/2 \text{ Cl}_{2(\text{g})} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ e $1/2 \text{ Br}_{2(\text{g})} + e^- \rightarrow \text{Br}^-_{(\text{aq})}$. Il fatto che entrambe le specie ossidate siano ossidanti è molto ragionevole perché sono due elementi entrambi del 17° gruppo, a destra in alto nella Tavola Periodica, e il fatto Cl_2 sia un ossidante più forte di Br_2 è qualitativamente in accordo con la più elevata elettronegatività di Cl (3° periodo) rispetto a Br (4° periodo). In particolare, l'affinità per l'elettrone, che intuitivamente è la proprietà periodica più correlata al potere ossidante, è un po' minore per Br che per Cl. Va ricordato che l'affinità per l'elettrone si riferisce alla reazione: $X_{(\text{g})} + e^- \rightarrow X^-_{(\text{g})}$, mentre i potenziali di riduzione, cioè la capacità ossidante, come visto alla: $1/2 X_{2(\text{g})} + e^- \rightarrow X^-_{(\text{aq})}$. Oltre ad AE è quindi rilevante anche l'energia del legame X-X (che diminuendo stabilizza lo stato ridotto spostando la semireazione a dx), e che è un po' minore nel caso di Br_2 che per Cl_2 . Tuttavia il fatto che Br_2 sia in stato liquido tende a stabilizzarlo anche se in modo molto più modesto. Inoltre la tendenza di $X_{2(\text{g})}$ a ridursi a $X^-_{(\text{aq})}$ è favorita da un'alta energia d'idratazione di $X^-_{(\text{g})}$, che aumenta al diminuire delle dimensioni di uno ione, fattore questo che tende ad aumentare il potenziale di riduzione di Cl_2 perché Cl^- è più piccolo di Br^- . Abbiamo quindi 2 fattori rilevanti (AE e energia d'idratazione degli ioni) e uno modesto (stato di aggregazione di Br_2) che suggeriscono che Cl_2 sia un ossidante più forte, mentre l'energia di legame X-X favorisce il potere ossidante di Br_2 . Riassumendo è ragionevole che sia un po' più facile che Cl_2 catturi elettroni riducendosi a $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ agendo quindi da ossidante, piuttosto che $\text{Br}_{2(\text{l})}$ a $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$. I valori dei potenziali standard $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)=1.09 \text{ V}$ sono in accordo con tali previsioni e differiscono in modo abbastanza limitato. Ricordiamo che la debolezza del legame Br-Br può esser qualitativamente spiegata con la minor sovrapposizione di orbitali atomici più espansi nello spazio e quindi con le maggiori dimensioni di Br rispetto a Cl.

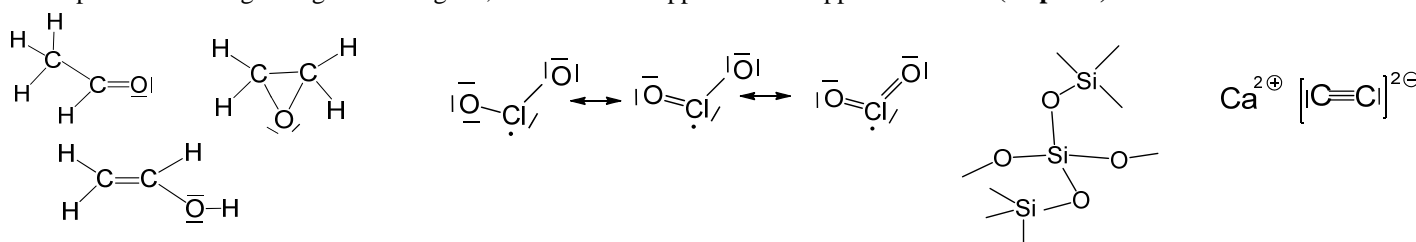
6A]=1B] La reazione $A+B \rightarrow C$ è del primo ordine rispetto a B e di ordine zero rispetto ad A. Scrivere la legge cinetica della reazione, e la legge di variazione nel tempo della concentrazione di B (eq. cinetica integrata). Se $k=6.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, quanto tempo trascorrerà prima che [B] decada da 0.600 M a 0.020 M? Quanto sarà [A] alla fine dello stesso intervallo di tempo, se la sua concentrazione iniziale era 0.70 M? (10 punti)

Svolgimento: La legge cinetica della reazione è $v=k[B][A]^0=k[B]$, ovvero la velocità di reazione non dipende dalla concentrazione di A; l'equazione cinetica integrata rispetto a B è invece $\ln[B]_t = \ln[B]_0 - kt$. Si può usare quest'ultima equazione per ricavare il tempo dopo cui B passa da $[B]_0=0.600 \text{ M}$ a $[B]_t=0.020 \text{ M}$: $t = (\ln[B]_0 - \ln[B]_t)/k = (\ln(0.600) - \ln(0.020))/(6.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}) = 567 \text{ s}$. Per la stechiometria di reazione la variazione di A sarà pari a quella di B: $\Delta A = \Delta B$ e dato che la quantità di B consumata è data da $\Delta B = [B]_0 - [B]_t = 0.600 \text{ M} - 0.020 \text{ M} = 0.580 \text{ M}$, si avrà che la concentrazione di A dopo 567 s sarà data da $[A] = [A]_0 - \Delta A = 0.70 \text{ M} - 0.580 \text{ M} = 0.12 \text{ M}$.

6C]=1D] La reazione $A+B \rightarrow C$ è del primo ordine rispetto ad A e di ordine zero rispetto a B. Scrivere la legge cinetica della reazione, e la legge di variazione nel tempo della concentrazione di A (eq. cinetica integrata). Se $k=2.40 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, quanto tempo trascorrerà prima che [A] decada da 0.400 M a 0.020 M? Quanto sarà [B] alla fine dello stesso intervallo di tempo, se la sua concentrazione iniziale era 1.00 M? (10 punti)

Svolgimento: La legge cinetica della reazione è $v=k[A][B]^0=k[A]$, ovvero la velocità di reazione non dipende dalla concentrazione di B; l'equazione cinetica integrata rispetto a A è invece $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$. Si può usare quest'ultima equazione per ricavare il tempo dopo cui A passa da $[A]_0=0.400 \text{ M}$ a $[A]_t=0.020 \text{ M}$: $t = (\ln[A]_0 - \ln[A]_t)/k = (\ln(0.400) - \ln(0.020))/(2.40 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}) = 1248 \text{ s}$. Per la stechiometria di reazione la variazione di B sarà pari a quella di A: $\Delta B = \Delta A$ e dato che la quantità di A consumata è data da $\Delta A = [A]_0 - [A]_t = 0.400 \text{ M} - 0.020 \text{ M} = 0.380 \text{ M}$, si avrà che la concentrazione di B dopo 1248 s sarà data da $[B] = [B]_0 - \Delta B = 1.00 \text{ M} - 0.380 \text{ M} = 0.62 \text{ M}$.

7A]=3B] Dite, motivando, in quale stato di aggregazione si trovano a temperatura ambiente, i seguenti composti, dopo averne tracciata la formula di struttura, indicando anche gli eventuali doppietti solitari e l'ibridazione eventuale degli atomi (ove la cosa abbia rilevanza): $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, ClO_2 , SiO_2 , CaC_2 . Quali delle formule indicate sono compatibili con più isomeri? Ove possibile, disegnate. Se i composti danno luogo a legami a idrogeno, descriveteli e rappresentateli opportunamente. (16 punti)



Svolgimento: La formula molecolare $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, essendo costituita solo da atomi non metallici, definisce delle specie molecolari caratterizzate da legami esclusivamente covalenti, in parte polari in quanto tra atomi a diversa elettronegatività. Possiamo aspettarci che siano liquidi o gassosi a T ambiente. Le formule di Lewis che possiamo tracciare appaiono identificare tre isomeri, tutti polari in quanto privi di elementi di simmetria che portino il baricentro delle cariche parziali positive a coincidere con quello delle cariche negative. 1) il primo isomero è ciclico (ossido di etilene) e caratterizzato da soli legami singoli, quindi di tipo σ , per cui tanto i due C che l'O sono ibridizzati sp^3 , ma hanno intorni tetraedrici fortemente deformati dalla formazione del ciclo a 3, che rende questa

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

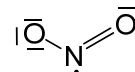
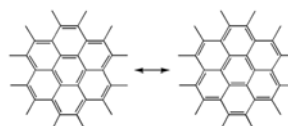
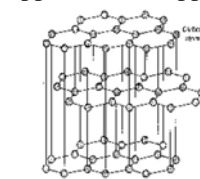
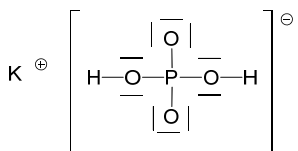
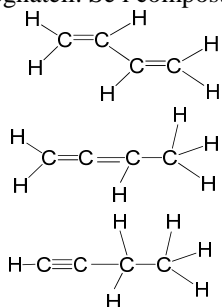
specie decisamente reattiva. Non può fare da donatore di legami a idrogeno (H legati a C e non ad O), ma al più da accettore da un opportuno altro donatore. 2) abbiamo quindi un isomero lineare (acetaldeide) con un doppio legame (1 σ e 1 π), tra un C e O che dovranno essere conseguentemente ibridizzati sp^2 . L'altro C forma 4 legami singoli ed è conseguentemente ibridizzato sp^3 . Anche questo isomero non è un buon donatore di legami a idrogeno (H legati a C e non ad O), ma un buon accettore da altri donatori. 3) Il altro isomero lineare presenta un doppio legame (1 σ e 1 π), tra due C che dovranno essere conseguentemente ibridizzati sp^2 . O forma 2 legami singoli ed è conseguentemente ibridizzato sp^3 . In realtà questo isomero lineare, che sarebbe un buon donatore e un buon accettore di legami a idrogeno (H legato ad O), è in equilibrio con l'isomero 2) e l'equilibrio è molto spostato verso 2).

b) ClO_2 , biossido di cloro: è una specie molecolare covalente a geometria angolata molto simile a NO_2 , in quanto sul Cl sono un doppietto di non legame e un elettrone spaiato (o un secondo doppietto). È un radicale avendo un numero di elettroni dispari. È stabilizzato varie da forme di risonanza: in quelle che presentano legami doppi tra Cl e O il cloro espande l'ottetto. Tuttavia sono anche possibili forme delle quali alcune (meno importanti per la maggiore elettronegatività di O e non rappresentate) presentano uno dei due O con 7 elettroni, mentre Cl ne ha 8. L'ibridazione di Cl può essere descritta come sp^3 mentre quelle degli O come sp^3 o sp^3 . Le forze intermolecolari tra molecole di ClO_2 sono deboli e presenta quindi una T_c bassa. Non dà ma può accettarle legami idrogeno da un partner opportuno.

c) Il biossido di silicio è un solido covalente cristallino (quarzo) o amorfo (vetro): tanto Si che O sono ibridizzati sp^3 e i legami Si-O sono tutti singoli in quanto gli orbitali p di Si e O hanno dimensioni troppo diverse per dare legami doppi. I Si hanno intorni tetraedrici e formano quattro legami σ con atomi di O, che sono a loro volta legati a 2 Si (e hanno 2 lone pairs).

d) il carburo di calcio è una specie solida in quanto ionica. E' costituito da ioni Ca^{2+} e C_2^{2-} che interagiscono appunto con legami ionici. I carboni sono legati da un legame triplo (lo ione è isoelettronico alla molecola N_2) e, per formare due legami π oltre al σ , sono ibridizzati sp .

7C]=3D] Dite, motivando, in quale stato di aggregazione si trovano a temperatura ambiente, i seguenti composti, dopo averne tracciata la formula di struttura, indicando anche gli eventuali doppietti solitari e l'ibridazione eventuale degli atomi (ove la cosa abbia rilevanza): C_4H_6 (lineari), KH_2PO_4 , $C_{grafite}$, NO_2 . Quali delle formule indicate sono compatibili con più isomeri? Ove possibile, disegnate. Se i composti danno luogo a legami a idrogeno, descriveteli e rappresentateli opportunamente. (16 punti)



Svolgimento: La formula molecolare C_4H_6 , essendo costituita solo da atomi non metallici, definisce delle specie molecolari caratterizzate da legami esclusivamente covalenti, essenzialmente apolari in quanto tra atomi a elettronegatività molto simile. Possiamo aspettarci che siano essenzialmente gassose a T e P ambiente in quanto le interazioni intermolecolari sono forze di London e debolissime interazioni dipolo-dipolo, mentre i legami a idrogeno sono esclusi, essendo gli H legati a carboni. Le formule di Lewis che possiamo tracciare identificano quattro isomeri, tutti molto poco polari. 1) il primo isomero è il butadiene, un dialchene con legami doppi coniugati (cioè alternati ad un legame semplice), in cui tutti e quattro i C sono essenzialmente trigonali planari e ibridizzati sp^2 essendo tutti e 4 coinvolti in 3 legami σ e 1 π . 2) il secondo è un allene in cui i due doppi legami sono cumulati, cioè contigui. Il C coinvolto in due doppi legami (2 σ e 2 π) è lineare e conseguentemente ibridizzato sp , mentre i due C che sono coinvolti in un solo legame doppio (1 σ e 1 π) sono trigonali e ibridizzati sp^2 . L'ultimo C (il metile) è tetraedrico essendo coinvolto solo in legami singoli (σ) ed è ibridizzato sp^3 . 3) Il terzo e il quarto isomero presentano un triplo legame, che può coinvolgere due C terminali (in figura) oppure i due C centrali. Chiaramente in due C coinvolti nel legame triplo hanno un intorno lineare e, dovendo formare due legami π sono ibridizzati sp . I rimanenti due C in entrambi questi due ultimi isomeri sono tetraedrici essendo coinvolti solo in legami singoli (σ) e sono quindi ibridizzati sp^3 .

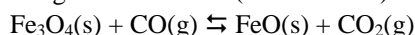
b) Il diidrogenofosfato di potassio è un solido ionico caratterizzato da un legame ionico tra ioni K^+ e ioni diidrogenofosfato. Per questi anioni, possiamo, in prima approssimazione, considerare tre legami semplici (1 tra P e O e 2 tra P e O-H) e dativo il 4° legame P-O. In questo modo P ha 8 elettroni e 2 legami P-O (che sono indistinguibili tra loro) oltre a 2 legami P-OH (anche loro indistinguibili tra loro). $H_2PO_4^-$ ha quindi forma approssimativamente tetraedrica (VSEPR) e P ibridazione sp^3 . In modo complementare possiamo considerare 1 legame di PO a 4 quattro elettroni quindi "doppio", il che non cambia la geometria VSEPR, ma rende più difficile descrivere l'ibridazione di un P con 10 elettroni. L'ordine di legame sperimentale dei legami P-O risulta essere sperimentalmente un po' maggiore di 1. La carica negativa della specie è infine distribuita principalmente sui 2 O e la specie $H_2PO_4^-$ ha interazioni di tipo coulombiano (legame ionico) e di tipo dispersivo.

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

c) La grafite è costituita da reticoli esagonali 2D costituiti da carboni sp^2 . Questi strati monoatomici si combinano impilandosi l'uno sull'altro e formando interazioni tramite forze dispersive grazie agli elettroni π delocalizzati. La grafite è un solido covalente in due dimensioni mentre è tenuto insieme da forze più deboli lungo la terza.

d) NO_2 , biossido di azoto: è una specie molecolare covalente a geometria angolata, per la quale si ha un'ibridizzazione sp^2 dell'azoto e degli ossigeni. E' un radicale piuttosto reattivo avendo un numero di elettroni dispari. Sono possibili, oltre l'altra ovvia forma di risonanza, altre forme (meno importanti per la maggiore elettronegatività di O e non rappresentate) che presentano uno dei due O con 7 elettroni, mentre N ne ha 8. Le forze intermolecolari tra molecole di NO_2 sono deboli e presenta quindi una T_c bassa. Non da legami H, può accettarli da un partner opportuno.

8A]=6B] A 700°C la miscela gassosa per la seguente reazione (da bilanciare):



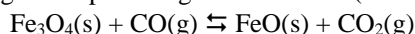
ha, all'equilibrio, la seguente composizione (% in volume): $CO = 30\%$, $CO_2 = 70\%$. In un reattore si introducono 7.00 moli di Fe_3O_4 , 5.00 moli di CO e 2.50 moli di CO_2 . Determinare quante moli dei due gas e quanti grammi di Fe_3O_4 sono presenti all'equilibrio, assumendo che i volumi dei solidi siano trascurabili rispetto a quelli dei gas. In che modo cambierebbe il risultato della reazione se avessimo avuto inizialmente già 3.0 moli di $FeO(s)$? **(10 punti)**

Soluzione: $Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightleftharpoons 3 FeO(s) + CO_2(g)$

All'equilibrio: $P(CO) = P \cdot x(CO) = 0.30 \cdot P$, $P(CO_2) = P \cdot x(CO_2) = 0.70 \cdot P$, quindi $K_p = 0.70/0.30 = 2.333$. Nell'equilibrio non cambia il nr delle moli totali di gas, e per il resto abbiamo solo solidi puri. Quindi $K_p = K_c = K_x = K_n = K$
 $n(CO_2)/n(CO) = (2.5+x)/(5-x) = 2.333$, da cui $x = 2.75$.

Quindi all'equilibrio si hanno 5.25 moli di CO_2 , 2.25 moli di CO , 7.00-2.75 moli di Fe_3O_4 , cioè 4.25 moli, corrispondenti a $(4.25 \text{ moli} \cdot 231.53 \text{ g/mole}) = 984.0 \text{ g}$, essendo $MM(Fe_3O_4) = 55.845 \cdot 3 + 64 = 231.54 \text{ g/mol}$. Il risultato non cambierebbe affatto perchè l'attività di un solido puro (purchè sia presente all'equilibrio) è costante e vale 1.0.

8C]=6D] **(10 punti)** A 700°C la miscela gassosa per la seguente reazione (da bilanciare):



ha, all'equilibrio, la seguente composizione (% in volume): $CO = 30\%$, $CO_2 = 70\%$. In un reattore si introducono 7.00 moli di Fe_3O_4 , 7.00 moli di CO e 1.00 mole di CO_2 . Determinare quante moli dei due gas e quanti grammi di Fe_3O_4 sono presenti all'equilibrio, assumendo che i volumi dei solidi siano trascurabili rispetto a quelli dei gas. In che modo cambierebbe il risultato della reazione se avessimo avuto inizialmente già 2.0 moli di $FeO(s)$?

Soluzione: $Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightleftharpoons 3 FeO(s) + CO_2(g)$

All'equilibrio: $P(CO) = P \cdot x(CO) = 0.30 \cdot P$, $P(CO_2) = P \cdot x(CO_2) = 0.70 \cdot P$, quindi $K_p = 0.70/0.30 = 2.333$. Nell'equilibrio non cambia il nr delle moli totali di gas, e per il resto abbiamo solo solidi puri. Quindi $K_p = K_c = K_x = K_n = K$
 $n(CO_2)/n(CO) = (1+x)/(7-x) = 2.333$, da cui $x = 4.60$.

quindi all'equilibrio si hanno 5.60 moli di CO_2 , 7.00 - 4.60 = 2.40 moli di CO e altrettante moli di Fe_3O_4 , corrispondenti a $(2.40 \text{ moli} \cdot 231.53 \text{ g/mole}) = 555.7 \text{ g}$, essendo $MM(Fe_3O_4) = 55.845 \cdot 3 + 64 = 231.54 \text{ g/mol}$. Il risultato non cambierebbe affatto perchè l'attività di un solido puro (purchè sia presente all'equilibrio) è costante e vale 1.0.