CHIMICA E MATERIALI

1^a prova in Itinere 14/11/2017: SOLUZIONI

Corso di Studi: Ingegneria Fisica

1.A1-3.B2] Definite l'ordine di legame e spiegate con opportune considerazioni per quale ragione l'ordine di legame in una molecola di C₂ non può essere quattro. Quale sarà l'ordine di legame una molecola di C₂? E nello ione C₂²⁻ ? (14 punti)

Svolgimento: L'ordine di legame è in pratica il numero di coppie di e che formano legami covalenti tra due atomi. Applicando in maniera semplice l'approccio di Lewis, l'ordine di legame massimo tra due atomi di C dovrebbe essere 4, il che condurrebbe a rispettare la regola dell'ottetto per entrambi i C.

Tuttavia se imponiamo che 1 è il massimo numero di <mark>legami \sigma (a simmetria cilindrica lungo l'asse internucleare) che</mark>

può connettere due atomi, applicando in sostanza il Principio di Pauli, il valore 4 non può essere raggiunto. Utilizzando orbitali di tipo p (perpendicolari all'asse internucleare) per i due atomi di C, si possono infatti formare al massimo 2 legami di tipo π , oltre al legame σ , portando l'ordine massimo di legame a \mathfrak{Z} . Se, in un contesto VB, si ipotizza allo scopo di formare i legami (massimizzando i possibili π) di ibridizzare sp i due C, ciascuno dei due C utilizzerà uno dei suoi due orbitali sp (monooccupato) per fare il legame σ , mentre un doppietto di e (di non legame) andrà nell'altro orbitale sp. Resterà quindi un solo e per fare un legame π e l'ordine di legame sarà 2.

La situazione nella molecola di C_2 è descritta in modo dettagliato ed accurato col il metodo degli orbitali molecolari e porta a risultati, per quanto riguarda l'ordine di legame, non troppo dissimili all'ultima ipotesi fatta: l'ordine di legame $BO = [Ne_{(leg)} - Ne_{(antileg)}]/2$ Quindi sarà BO = (6-2)/2 = 2 per C_2 come si vede dallo schema a fianco riportato, e BO = (8-2)/2 = 3 per C_2^2 , avendo questo due elettroni in più. Si noti che in

 C_2 i due legami che si formano sono entrambi π in quanto gli e^- andranno nei due orbitali π_{2p} di legame.

1.A2-3.B1]Definite l'ordine di legame e spiegate con opportune considerazioni per quale ragione l'ordine di legame tra due atomi di B non è 3. Come sarà l'ordine di legame una molecola di B₂? Sarà paramagnetica o diamagnetica ? (**14 punti**)

Svolgimento: L'ordine di legame è in pratica il numero di coppie di e che formano legami covalenti tra due atomi. Applicando in maniera semplice l'approccio di Lewis, l'ordine di legame massimo tra due atomi di B dovrebbe essere 3, non rispettando peraltro la regola dell'ottetto per nessuno dei due atomi,

Anche se imponiamo che 1 sia il massimo numero di legami σ (a simmetria cilindrica lungo l'asse internucleare) che $\,$ può

connettere due atomi, applicando in sostanza il Principio di Pauli, il valore 3 sembrerebbe poter essere raggiunto. Utilizzando orbitali di tipo p (perpendicolari all'asse internucleare) per i due atomi di B, si possono infatti formare al massimo 2 legami di tipo π , oltre al legame σ tra i 2s, portando l'ordine massimo di legame a 3. Se invece, sempre in un contesto VB, si ipotizza allo scopo di formare i legami (massimizzando la sovrapposizione e gli ipotetici π) di ibridizzare sp i due B, ciascuno dei due B utilizzerà uno dei suoi due orbitali sp (monooccupato) per fare il legame σ , mentre un doppietto di e^- (di non legame) andrà nell'altro orbitale sp. L'ordine di legame sarà 1.

La situazione nella molecola di B_2 è descritta in modo dettagliato ed accurato col il metodo degli orbitali molecolari e porta risultati, per quanto riguarda l'ordine di legame, abbastanza coerenti con l'ultima ipotesi fatta: l'ordine di legame $BO=[Ne_{(leg)}-Ne_{(antileg)}]/2$

Quindi sarà BO = (4-2)/2 = 1 per B_2 come si vede dallo schema a fianco riportato. Poiché per rispettare le regole di Hund i due e^- a energia più alta andranno a spin

paralleli nei due orbitali π_{2p} di legame, la molecola sarà un diradicale e quindi sarà paramagnetica in quanto i due elettroni a spin paralleli non accoppiati interagiscono in modo anisotropico con campi magnetici.

Energy

2.A1-4.B2] La sintesi dell'ammoniaca avviene tramite la seguente reazione (da bilanciare):

 $N_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$

Se vengono fatti reagire 15.0 g di azoto con 15.0 g di idrogeno in reattore da 30.0 L di volume, quale sarà la pressione totale e quali le pressioni parziali dell'ammoniaca, dell'azoto e dell'idrogeno alla temperatura di 80°C, sapendo che la reazione si arresta ad una resa dell'85%? (15 punti)

Svolgimento. La reazione bilanciata è $N_{2(g)} + \overline{3H_{2(g)}} \rightarrow 2$ $NH_{3(g)}$. Le masse molari sono:

A1-A2-B1-B2

CHIMICA E MATERIALI

1^a prova in Itinere 14/11/2017: SOLUZIONI

Corso di Studi: Ingegneria Fisica

MM (N_2) = 28.0 g/mol e MM (H_2) = 2.01 g/mol, quindi le moli dei reagenti sono nN_2 = 15.0 g/28.0 g/mol = 0.536 mol e nH_2 = 15.0 g/2.01 g/mol = 7.46 mol. Da queste quantità e dai coefficienti stechiometrici si deduce che l'azoto è limitante. Poiché la resa della reazione è dell'85%, alla fine della reazione si sono formate 0.536 mol \cdot 2 \cdot 0.85 = 0.911 moli di NH_3 . Nel reattore restano anche: 0.536 mol \cdot 0.15 = 0.080 moli di N_2 e 7.46 mol - (0.536 mol \cdot 0.85 \cdot 3) mol = 6.09 moli di idrogeno non reagito, cioè complessivamente 6.09 mol + 0.911 mol + 0.080 mol = 7.08 moli. Si può applicare la legge generale dei gas per calcolare la pressione totale nel reattore, esprimendo la temperatura in gradi Kelvin T = 80 + 273 = 353 K: $P_{tot} = 7.08 \cdot 0.08206$ (L atm)/(K mol) \cdot 353 K/30.0 L = 6.84 atm. La pressione parziale di NH_3 è allora $pNH_3 = 6.84 \cdot 0.911/7.08 = 0.880$ atm, quella di H_2 è $pH_2 = 6.84 \cdot 6.09/7.08 = 5.88$ atm, e quella di N_2 è $pN_2 = 6.84 \cdot 0.080/7.08 = 0.077$ atm.

2.A2-4.B1] La sintesi dell'ammoniaca avviene tramite la seguente reazione (da bilanciare):

 $N_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$

Se vengono fatti reagire 120.0 g di azoto con 12.0 g di idrogeno in reattore da 35.0 L di volume, quale sarà la pressione totale e quali le pressioni parziali dell'ammoniaca, dell'azoto e dell'idrogeno alla temperatura di 110°C, sapendo che la reazione si arresta ad una resa del 63%? (15 punti)

Svolgimento. La reazione bilanciata è $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2$ $NH_{3(g)}$. Le masse molari sono:

 $MM(N_2) = 28.0$ g/mol e $MM(H_2) = 2.01$ g/mol, quindi le moli dei reagenti sono $nN_2 = 120.0$ g/28.0 g/mol = 4.29 mol e $nH_2 = 12.0$ g/2.01 g/mol = 5.97 mol. Da queste quantità e dai coefficienti stechiometrici si deduce che l'idrogeno è limitante. Poiché la resa della reazione è dell'63%, alla fine della reazione si sono formate 5.97 mol \cdot 2/3 \cdot 0.63 = 2.51 moli di NH_3 . Nel reattore restano anche: 4.29 mol - (2.51/2) = 3.04 moli di N_2 e 5.97 mol - (2.51 mol \cdot 3/2) mol = 2.21 moli di H_2 non reagito, cioè complessivamente 2.51 mol + 3.04 mol + 2.21 mol = 7.76 moli. Si può applicare la legge generale dei gas per calcolare la pressione totale nel reattore, esprimendo la temperatura in gradi Kelvin T = 110 + 273 = 383 K: $P_{tot} = 7.76 \cdot 0.08206$ (L atm)/(K mol) \cdot 383 K/35.0 L = 6.97 atm. La pressione parziale di NH_3 è allora p NH_3 = 6.97 \cdot 2.51 /7.76 = 2.25atm, quella di H_2 è pH_2 =6.97 \cdot 2.21/7.76=1.99 atm, e quella di N_2 è pN_2 =6.97 \cdot 3.04/7.76=2.73 atm.

3.A1-2.B2] Le energie di prima e seconda ionizzazione del sodio sono rispettivamente 494 kJ/mol e 4560 kJ/mol, mentre quelle del litio sono 520 kJ/mol e 7300 kJ/mol. Definire l'energia di ionizzazione e giustificare la differenza tra prima e seconda energia di ionizzazione di uno stesso elemento e tra i due elementi. (**12 punti**)

Svolgimento. L'energia di ionizzazione è l'energia necessaria ad allontanare un elettrone da un atomo in fase gassosa:

$$A_{(g)} \to A^{+}_{(g)} + e^{-}_{(g)}$$

L'energia di prima ionizzazione di Na è dovuta alla sua configurazione elettronica $3s^1$: l'unico elettrone esterno può essere rimosso con una spesa di energia relativamente bassa perché la carica nucleare è schermata dagli elettroni nel guscio più interno. Per allontanare un altro elettrone dallo ione Na^+ è necessaria molta più energia in quanto l'elettrone da rimuovere fa parte del guscio con numero quantico principale 2 che risente maggiormente della carica nucleare ed è completo (configurazione del gas nobile Ne). L'andamento di prima e seconda energia di ionizzazione del litio può essere giustificato con le medesime considerazioni fatte per il sodio, infatti entrambi gli elementi fanno parte del primo gruppo. Per Li, però, entrambe le energie di ionizzazione sono maggiori rispetto al caso di Na, perchè la sottrazione del secondo elettrone comporta la perdita della configurazione $1s^2$ (quella corrispondente a He, per cui l'energia di ionizzazione è maggiore che per Ne). Il Li, infatti pur avendo tanto una carica nucleare ed che una Z_{eff} inferiori rispetto al sodio, ha dimensioni minori rispetto al sodio. Gli elettroni sono quindi più fortemente attratti dal nucleo nel caso di Li, rendendo più difficile il loro allontanamento, il che spiega perché tanto l'energia di 1° che di 2° ionizzazioni sono più elevate.

3.A2-2.B1] Le energie di prima e seconda ionizzazione del magnesio sono rispettivamente 738 kJ/mol e 1450 kJ/mol, mentre quelle del litio sono 520 kJ/mol e 7300 kJ/mol. Definire l'energia di ionizzazione e giustificare la differenza tra prima e seconda energia di ionizzazione di uno stesso elemento e tra i due elementi. (12 punti)

Svolgimento. L'energia di ionizzazione è l'energia necessaria ad allontanare un elettrone da un atomo in fase gassosa:

$$A_{(g)} \to A^{+}_{(g)} + e^{-}_{(g)}$$

Le energie di 1° e di 2° ionizzazione di Mg sono dovuta alla sua configurazione elettronica 3s²: il primo e il secondo elettrone esterni nell'orbitale s, con numero quantico principale 3, possono essere rimossi con una spesa di energia crescente (nettamente maggiore per la 2° ionizzazione, in cui un elettrone vien strappato ad uno ione non solo carico positivamente e ma anche nettamente più piccolo dell'atomo neutro) ma relativamente bassa, perché la carica nucleare è schermata dagli elettroni nel guscio completo interno con numero quantico principale 2 (configurazione del gas nobile Ne).

Il valore della energia di 1° ionizzazione del litio può essere giustificato nel primo con le medesime considerazioni fatte per il magnesio. Per Li ci aspettiamo un'energia di 1° ionizzazione più grande che per il sottostante Na (che ha tanto $Z_{\rm eff}$ e raggio maggiori, più nettamente il secondo), per il quale ci aspettiamo anche un'energia di 1° ionizzazione più bassa rispetto a Mg. Questo, essendo alla destra di Na, avrà raggio minore e $Z_{\rm eff}$ nettamente maggiore rispetto a Na. E' ragionevole quindi che la sua energia di 1° prima ionizzazione sia nettamente più grande di quella di Na ed anche un po' più grande ma confrontabile con quella di Li (relazione diagonale!). Per allontanare un altro elettrone dallo ione Li⁺ è necessaria un'energia estremamente più elevata in

A1-A2-B1-B2

CHIMICA E MATERIALI

1^a prova in Itinere 14/11/2017: SOLUZIONI

Corso di Studi: Ingegneria Fisica

quanto l'elettrone da rimuovere fa parte del guscio completo con numero quantico principale 1 che risente maggiormente della carica nucleare (configurazione del gas nobile He, ma con raggio minore di He). L'energia di 2° ionizzazione sarà quindi molto più elevata per Li che per Mg.

4.A1-6.B2] Per le seguenti sostanze identificare la tipologia di legami che intervengono tra gli atomi e disegnare, ove pertinente le strutture di Lewis (considerando possibili isomeri), indicando quindi la geometria molecolare, eventuale polarità e/o carica elettrica, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che i composti in questione possono formare nelle opportune condizioni: H₂CO, BrF₃, KSCN (tiocianato di potassio; C è tra S e N) C₂H₆O. Che ibridazione si può prevedere per gli atomi per cui è rilevante? Ove per una formula siano possibili più isomeri, quale presenta punto di ebollizione più elevato? (25 punti)

Svolgimento: a) Formaldeide: forma molecolare (intorno C) trigonale planare, $C \operatorname{sp}^2$, $O \operatorname{sp}^2$, molecola organica polare perché, non coincidendo i baricentri delle cariche negative (O) con quello delle cariche positive (su H e C), la molecola ha un momento di dipolo $\neq 0$. Gassoso a temperatura ambiente, solido molecolare a bassa T. Non dà legami H (se non molto deboli, perché H è legato a C) solo interazioni dipolo-dipolo e dispersive.



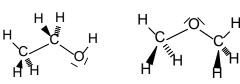
b) Il trifluoruro di bromo è una molecola caratterizzata da legami covalenti polari e da un Br ipervalente con 7+3=10 elettroni (5 doppietti) che può essere descritta con un'ibridazione sp³d. La geometria secondo cui si dispongono i 5 doppietti intorno a Br è a bipiramide trigonale con i doppietti di non legame, che hanno requisiti maggiori, nella più favorita posizione equatoriale. Due atomi di F sono quindi assiali mentre il terzo è equatoriale e ne risulta una forma a T. La molecola è



quindi polare perché, non coincidendo i baricentri delle cariche negative (F) con quello delle cariche positive (Br), la molecola ha un momento di dipolo $\neq 0$. Le interazioni tra molecole di questo composto sono principalmente di tipo dipolo-dipolo permanenti e di London. Dà origine a un solido molecolare a bassa T.

c) KSCN (tiocianato di potassio; solido ionico, anione ione tiocianato lineare, $\mathsf{K}^{\!\oplus} \ \big[| \underline{\mathtt{S}} \! = \! \underline{\mathtt{C}} \! = \! \underline{\mathtt{N}} \big]^{\!\ominus} \hspace{-.1cm} \longleftarrow \hspace{-.1cm} \big[| \underline{\underline{\mathtt{S}}} \! - \! \underline{\mathtt{C}} \! = \! \mathtt{N} | \hspace{-.1cm} \big]$ isoelettronico rispetto a CO₂, C sp, S sp², N sp² in strutt. mesomera 1 (+ plausibile perché carica negativa su N che è più elettronegativo di S); strutt. mesomera 1 strutt. mesomera 2 strutt, mesomera 2 (un po' meno importante perché carica negativa su S che è meno elettronegativo di N). Interazione principali elettrostatiche ione-ione e dispersive (meno importanti).

d) 1) alcol etilico e 2) dimetiletere: due isomeri distinti, sostanze molecolari, entrambe caratterizzate da legami σ covalenti, polari. In entrambe: i due C sono tetraedrici, O angolato, tutti ibridizzati sp³. I due isomeri hanno proprietà però nettamente diverse. Il dimetiletere 2) è più simmetrico, ha un momento dipolare più basso ed è complessivamente poco polare. Le forze intermolecolari sono quindi dipolo-dipolo e dispersive e il punto d'ebollizione sarà relativamente



basso. L'alcol etilico 1) è più polare in quanto il più elettronegativo O è ad Isomero 1 Isomero 2 un'estremità della molecola, ed inoltre l'H ad esso legato dà origine a legami a H tra molecole, che quindi insieme alle altre interazioni dipolo-dipolo ed alle forze di dispersione rappresentano le significative forze intermolecolari di questa sostanza: il punto di ebollizione sarà nettamente più elevato che per 2).

4.A2-6.B1] Per le seguenti sostanze identificare la tipologia di legami che intervengono tra gli atomi e disegnare, ove pertinente le strutture di Lewis (considerando possibili isomeri), indicando quindi la geometria molecolare, eventuale polarità e/o carica elettrica, interazioni intermolecolari e tipologia del solido che le sostanze in questione possono formare nelle opportune condizioni: SF₄, H₂CO₂ (non ciclico), C₂H₇N, NaOCN (cianato di sodio; C è tra O e N). Che ibridazione si può prevedere per gli atomi per cui è rilevante? Ove per una formula siano possibili più isomeri, quale presenta punto di ebollizione più elevato? (25 punti)

Svolgimento: a) Il tetrafluoruro di zolfo è una molecola caratterizzata da legami covalenti polari e da uno S ipervalente con 6+4=10 elettroni (5 doppietti) intorno ad S, che può essere descritta con un'ibridazione sp³d, geometria bipiramide trigonale dei doppietti elettronici, geometria atomica "a cavalletto" con il lone pair equatoriale. La molecola è quindi polare perché, non coincidendo i baricentri delle cariche negative (F) con quello delle cariche positive (S), la molecola ha un momento di dipolo $\neq 0$. Le interazioni tra molecole di questo composto sono principalmente di tipo dipolo-dipolo permanenti e di London. Dà origine a un solido molecolare a bassa T.

A1-A2-B1-B2

CHIMICA E MATERIALI

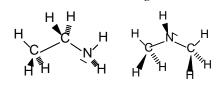
1^a prova in Itinere 14/11/2017: SOLUZIONI

Corso di Studi: Ingegneria Fisica

b) Acido formico: acido carbossilico, molecola organica; intorno di C trigonale planare, $C \operatorname{sp}^2$, $O \operatorname{legato}$ solo a $C \operatorname{sp}^2$, O legato a C e ad $H \operatorname{sp}^3$. Polare perché, non coincidendo i baricentri delle cariche negative (O) con quello delle cariche positive (su H e C), la molecola ha un momento di dipolo \neq 0. Liquido solubile in acqua a temperatura ambiente; solido molecolare a bassa T. Dà legami H tra molecole, in particolare con H legato ad O che interagisce con O sp².



c) 1) etilammina e 2) dimetilammina: due isomeri distinti, sostanze molecolari, entrambe caratterizzate da legami σ covalenti, polari. In entrambe: i due C sono tetraedrici, N piramidale, tutti ibridizzati sp³. I due isomeri hanno proprietà però nettamente diverse. La dimetilammina 2) è più simmetrica, ha un momento dipolare più basso ed è un po' meno polare. Le forze intermolecolari sono legami a H che coinvolgono l'H legato a N con N di altre molecole, oltre a dipolo-dipolo e dispersive. Il punto d'ebollizione sarà plausibilmente un po' più basso che per 1.



Isomero 1

Isomero 2

L'etilammina 1) è più polare in quanto l'N è ad un'estremità della molecola, ed inoltre i due H ad esso legati danno origine a legami a H tra molecole, che insieme alle altre interazioni dipolo-dipolo ed alle forze di dispersione rappresentano le significative forze intermolecolari di questa sostanza. Il punto di ebollizione sarà un po' più elevato che per 2) in quanto più polare.

d) NaOCN cianato di sodio; solido ionico, anione ione cianato lineare, Na^{\oplus} |O=C=N|isoelettronico rispetto a CO₂, C sp, O sp², N sp² in forma mesomera 1 (un po' meno importante perché carica negativa su N che è meno elettronegativo strutt. mesomera 1 strutt. mesomera 2 di O).C sp, O sp³, N sp, in forma mesomera 2 (+ plausibile perché carica negativa su O che è più elettronegativo di N). Interazione principali elettrostatiche ione-ione; interazioni dispersive molto meno importanti.

5.A1-7.B2] Dalla reazione tra 229.5 g di ferro puro al 73% e 46.62 L di ossigeno alla temperatura di 30° C e alla pressione di 1.20 atm, si ottiene un ossido binario avente la formula generica Fe_xO_y senza che avanzi né Fe né ossigeno. Determinare la formula minima dell'ossido. (10 punti)

Svolgimento. Le moli di Fe presenti sono nFe = 229.5 g/55.85 g/mol \cdot 0.73 = 3.000 moli, mentre quelle di ossigeno si possono ricavare usando la legge dei gas, dopo aver trasformato la temperatura in gradi Kelvin T=30+273=303 K: nO₂ $= 1.20 \text{ atm} \cdot 46.62 \text{ L/}(0.08206(\text{L atm})/(\text{K mol}) \cdot 303 \text{ K}) = 2.25 \text{ moli corrispondenti a } 4.50 \text{ moli di atomi di } O.$ Considerando l'ossido, la formula minima generica Fe_xO_y sarà $Fe_3O_{4.5}$: per ricavare la formula minima basterà moltiplicare per 2 i coefficienti x e y che misurano le quantità relative in moli degli atomi di Fe e di O, in modo da rendere x e y interi ottenendo Fe_6O_9 . Per ottenere la formula minima bisognerà quindi dividere x e y per 3: l'ossido ha quindi formula minima Fe_2O_3 .

5.A2-7.B1] Dalla reazione tra 104.8 g di ferro puro al 80% e 17.72 L di ossigeno alla temperatura di 15°C e alla pressione di 1.50 atm, si ottiene un ossido binario avente la formula generica Fe_xO_y senza che avanzi né Fe né ossigeno. Determinare la formula minima dell'ossido. (10 punti)

Svolgimento. Le moli di Fe presenti sono nFe = $104.8 \text{ g/}55.85 \text{ g/mol} \cdot 0.80 = 1.501 \text{ moli, mentre quelle di ossigeno si}$ possono ricavare usando la legge dei gas, dopo aver trasformato la temperatura in gradi Kelvin T=15+273=288 K: nO₂ = 1.50 atm \cdot 17.72 L/(0.08206(L atm)/(K mol) \cdot 288K) = 1.125 moli corrispondenti a 2.25 moli di atomi di O. Considerando l'ossido, la formula minima generica Fe_xO_y sarà $Fe_{1.5}O_{2.25}$: per ricavare la formula minima basterà moltiplicare per 4 i coefficienti x e y che misurano le quantità relative in moli degli atomi di Fe e di O, in modo da rendere x e y interi ottenendo Fe_6O_9 . Per ottenere la formula minima bisognerà quindi dividere x e y per 3: l'ossido ha quindi formula minima Fe_2O_3 .

6.A1-1.B2] Completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche gli stati di aggregazione plausibili di reagenti e prodotti a 25°C, e come possiamo classificare ciascuna reazione (acido-base/neutralizzazione, redox, ecc.) motivando opportunamente (12 punti):

- (a) $Ca + H_2O \rightarrow$
- (b) $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O \rightarrow$
- c) $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

Svolgimento:

- (a) $Ca_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Ca(OH)_{2(aq)} + H_{2(g)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH_{(aq)} + H_{2(g)}$ reaz. red-ox, Ca si ossida, H_2O si riduce
- (b) $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \iff CH_3COO^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$
- reazione acido debole acqua, acido acetico
- $(c) Li_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2Li^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$
- reazione ossido metallo 1° gruppo acqua, basico

A1-A2-B1-B2

CHIMICA E MATERIALI

1^a prova in Itinere 14/11/2017: SOLUZIONI Corso di Studi: Ingegneria Fisica

6.A2-1.B1] Completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche gli stati di aggregazione plausibili di reagenti e prodotti a 25°C, e come possiamo classificare ciascuna reazione (acido-base/neutralizzazione, redox, ecc.) motivando opportunamente (12 punti):

(b) Fe + H₂SO_{4 (aq)} \rightarrow (c) NH_{3 (aq)} + H₂O \rightarrow $O_{3(aq)}$ reazione di un ossido di non metallo con $O_{3(aq)}$ (a) $SO_2 + H_2O \rightarrow + \dots$ (b) F Svolgimento: $(a)SO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2SO_{3(aq)}$ $SO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2SO_{3(aq)}$ reazione di un ossido di non metallo con H_2 $H_2SO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows HSO_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ reazione di acido debole con H_2O (acido) (b) $Fe + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + H_{2(g)}$ reazione red-ox, Fe si ossida H+ si riduce

(c) $NH_{3(aq)} + H_2O = NH_4^+_{(aq)} + OH_{(aq)}$ reazione di base debole con H_2O (base) **7.A1-5.B2**] Considerate le specie Cl_2 e F_2 , entrambe gassose a 298 K e 1 atm, e rispondete, motivando opportunamente, alle seguenti domande:

- a) Quale avrà temperatura critica maggiore e per quale ragione?
- b) Cosa potete dire confrontando l'energia cinetica media molecolare a 298 K di queste due sostanze?
- c) Quale avrà velocità molecolare media maggiore a 298 K e perché?
- d) Per quale vi aspettate che l'energia di legame tra gli atomi costituenti le due molecole sia maggiore e perché?

(12 punti)

Svolgimento: $\frac{1}{2}$ La temperatura critica di un gas T_e è la temperatura sopra alla quale non è possibile liquefare il gas per compressione, in quanto l'energia delle interazioni intermolecolari è inferiore rispetto all'energia cinetica media delle molecole. Poiché la molecola di cloro ha dimensioni maggiori e una nube elettronica più polarizzabile rispetto a quella

del fluoro, le interazioni saranno più forti tra molecole di Cl₂ rispetto a quelle di F₂ e la temperatura critica sarà maggiore per Cl₂.

- b) L'energia cinetica media delle molecole di un gas dipende solo dalla temperatura, è $K = \frac{3}{2}k_BT$, dove k_B è la costante di Boltzmann
- e T la temperatura, per un gas monoatomico (si ha che $K = \frac{5}{2}k_BT$ per gas di molecole biatomiche). In sostanza però l'energia cinetica media delle molecole di Cl_2 e di F_2 sarà molto simile, essendo entrambi gas biatomici a 298 K.
- c) Essendo l'energia cinetica molecolare media eguale, la velocità molecolare media sarà inversamente proporzionale a $m^{1/2}$ (dove m è la massa molecolare). Quindi la velocità delle molecole sarà maggiore nel caso di F_2 , che ha massa molecolare inferiore rispetto a

d)L'energia di legame è maggiore nel caso di Cl2. Infatti le piccole dimensioni degli atomi di fluoro, e la distanza di legame necessariamente ridotta, determinano una importante repulsione tra gli elettroni dei tre doppietti elettronici di non legame presenti su un atomo di F con quelli sull'altro F. Tali interazioni indeboliscono il legame in F2 molto più che nel caso di Cl2, dove cui la distanza di legame è molto maggiore.

7.A2-5.B1] Considerate le specie F2 e O2, entrambe gassose a 273 K e 1 atm, e rispondete, motivando opportunamente, alle seguenti domande:

- a) Quale avrà temperatura critica maggiore e per quale ragione?
- b) Cosa potete dire confrontando l'energia cinetica media molecolare a 273 K di queste due sostanze?
- c) Quale avrà velocità molecolare media maggiore a 273 K e perché?
- d) Per quale vi aspettate che l'energia di legame tra gli atomi costituenti le due molecole sia maggiore e perché? (12 punti) Svolgimento: a) La temperatura critica di un gas T_c è la temperatura sopra alla quale non è possibile liquefare il gas per compressione, in quanto l'energia delle interazioni intermolecolari è inferiore rispetto all'energia cinetica media delle molecole. Poiché la molecola di ossigeno ha dimensioni maggiori e una nube elettronica più polarizzabile rispetto a quella del fluoro, le interazioni saranno più forti tra molecole di O_2 rispetto a quelle di F_2 e la temperatura critica sarà maggiore per O_2 .
- b) L'energia cinetica media delle molecole di un gas dipende solo dalla temperatura, è $K=\frac{3}{2}k_BT$, dove k_B è la costante di Boltzmann e T la temperatura per un gas monoatomico (sarebbe $K=\frac{5}{2}k_BT$ per gas di molecole biatomiche). In sostanza però l'energia cinetica media delle molecole di O_2 e di F_2 sarà molto simile, essendo entrambi gas biatomici a 298 K.
- c) Essendo l'energia cinetica molecolare media eguale, la velocità molecolare media sarà inversamente proporzionale a $m^{1/2}$ (dove m è la massa molecolare). Ouindi la velocità delle molecole sarà <mark>maggiore nel caso di 0₂, che ha massa inferiore</mark> rispetto a F₂.
- d)L'energia di legame è maggiore nel caso di O_2 , perché presenta <mark>ordine di legame 2</mark>, mentre per F_2 l'ordine di legame è 1. Inoltre, le piccole dimensioni degli atomi di fluoro determinano una forte repulsione tra gli elettroni che indebolisce ulteriormente il legame. Tale repulsione tra doppietti di non legame si ha anche in O_2 , molecola in cui il doppio legame è abbastanza debole – tuttavia questo effetto non altera qualitativamente la situazione.