### **CHIMICA E MATERIALI**

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

**1.A1-4.B3**] Ordinare le tre seguenti sostanze per temperature di ebollizione crescenti (a P = 1atm): NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>. Motivate opportunamente l'ordine proposto. (12 punti)

Svolgimento: La molecola che è caratterizzata da più modeste forze intermolecolari è PH<sub>3</sub>, in quanto, da una parte, al contrario di NH<sub>3</sub>, non dà luogo a legami idrogeno tra le molecole. Infatti solo idrogeni legati in modo covalente a N, F o ad O danno legami ad idrogeno ( essenzialmente forti interazioni dipolo-dipolo) con opportuni atomi accettori che a loro volta possono essere ancora solo atomi di N, F o O, per la loro elettronegatività e le loro piccole dimensioni che massimizzano interazioni con H depauperati di elettroni. Dall'altra PH<sub>3</sub> è meno polarizzabile di AsH<sub>3</sub>, avendo il P dimensioni un po' minori di As ( $r_{As} = 1.20\text{Å}$ ,  $r_P = 1.10\text{Å}$ ) e conseguentemente le forze di London o dispersive hanno entità un po' minore per PH<sub>3</sub> che per AsH<sub>3</sub>. Per queste ragioni ci aspettiamo che la temperatura di ebollizione di AsH<sub>3</sub> sia un po' maggiore di quella di PH<sub>3</sub>, mentre quella di NH<sub>3</sub> ci aspettiamo sia un molto maggiore di quella di PH<sub>3</sub>. In effetti abbiamo  $T_{eb}(PH_3) = 185 \text{ K} < T_{eb}(AsH_3) = 211 \text{ K} < T_{eb}(NH_3) = 240 \text{ K}$ .

1.A2-4.B4] Ordinare le tre seguenti sostanze per temperature di ebollizione crescenti (a P = 1atm): HF, HCl, HBr. Motivate opportunamente l'ordine proposto. (12 punti)

Svolgimento: La molecola che è caratterizzata da più modeste forze intermolecolari è HCl, in quanto, da una parte, al contrario di HF, non dà luogo a legami idrogeno tra le molecole. Infatti solo idrogeni legati in modo covalente a N, F o ad O danno legami ad idrogeno ( essenzialmente forti interazioni dipolo-dipolo) con opportuni atomi accettori che a loro volta possono essere ancora solo atomi di N, F o O, per la loro elettronegatività e le loro piccole dimensioni che massimizzano interazioni con H depauperati di elettroni. Dall'altra HCl è meno polarizzabile di HBr, avendo il Cl dimensioni minori di Br ( $r_{Cl} = 1.10\text{Å}$ ,  $r_{Br} = 1.14\text{Å}$ ) e conseguentemente le forze di London o dispersive hanno entità un po' minore per HCl che per HBr. Per queste ragioni ci aspettiamo che la temperatura di ebollizione di HBr sia un po' maggiore di quella di HCl, mentre quella di HF ci aspettiamo sia un molto maggiore di quella di HCl In effetti abbiamo  $T_{eb}(HCl) = 149 \text{ K} < T_{eb}(HBr) = 207 \text{ K} < T_{eb}(HF) = 293 \text{ K}$ .

**2.A1-5.B3**] 10.00 gr di rame metallico vengono posti a reagire con 30.00 gr di HNO<sub>3</sub> secondo la reazione (da bilanciare):  $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$ 

Dopo aver bilanciato la reazione, calcolare la massa di reagente in eccesso al termine della reazione e determinare il volume di NO formatosi, assumendo che la reazione venga condotta a una temperatura di 47°C e a una pressione di 0.200 atmosfere. (10 punti)

Svolgimento: La reazione bilanciata è la seguente:  $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ 

Le moli di Cu sono: 10.0 g/63.546 g/mol = 0.1574 mol, le moli di  $\text{HNO}_3$  invece: 30.00 g/63.018 g/mol = 0.4761 mol. I coefficienti stechiometrici indicano che 3 moli di Cu reagiscono con 8 moli di  $\text{HNO}_3$ , da cui si deduce che, per reagire completamente, 0.1574 moli di Cu richiederanno 0.4196 moli di  $\text{HNO}_3$ . Al termine della reazione il rame si sarà consumato completamente, mentre avanzeranno 0.4761-0.4196 = 0.0565 moli di  $\text{HNO}_3$ , corrispondenti a 3.561 g. Nel corso della reazione si formeranno 0.1574/3\*2 = 0.1049 moli di  $\text{NO}_3$ , il cui volume può essere calcolato mediante la legge dei gas ideali a  $47^{\circ}\text{C} = 320 \text{ K}$ :

V = nRT/P = 0.1049\*0.0821\*320/0.200 = 13.78 l.

**2.A2-5.B4**] 12.00 gr di argento metallico vengono posti a reagire con 33.00 gr di HNO<sub>3</sub> secondo la reazione (da bilanciare):  $Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO + H_2O$ 

Dopo aver bilanciato la reazione, calcolare la massa di reagente in eccesso al termine della reazione e determinare il volume di NO formatosi, assumendo che la reazione venga condotta a una temperatura di 17°C e a una pressione di 1.200 atmosfere. (10 punti)

Svolgimento: La reazione bilanciata è la seguente:  $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$ 

Le moli di Ag sono: 12.00 g/107.86 g/mol = 0.1113 mol, le moli di HNO<sub>3</sub> invece: 33.00 g/63.018 g/mol = 0.5237 mol. I coefficienti stechiometrici indicano che 3 moli di Ag reagiscono con 4 moli di HNO<sub>3</sub>, da cui si deduce che, per reagire completamente, 0.1113 moli di Ag richiederanno 0.1483 moli di HNO<sub>3</sub>. Al termine della reazione l'argento si sarà consumato completamente, mentre avanzeranno 0.5237-0.1483 = 0.3754 moli di HNO<sub>3</sub>, corrispondenti a 23.66 g. Nel corso della reazione si formeranno 0.1113/3\*1 = 0.0371 moli di NO, il cui volume può essere calcolato mediante la legge dei gas ideali a  $17^{\circ}$ C = 290 K:

V = nRT/P = 0.0371\*0.0821\*290/1.200 = 0.736 l.

A1-A2-B3-B4

### CHIMICA E MATERIALI

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

**3.A1-7.B3**] Definite l'affinità per l'elettrone (AE) e il potenziale di ionizzazione (PI). Indicate quindi motivando, quale tra gli atomi di Na, Mg e Al ha la il massimo valore di AE e quale il minimo; infine ordinate similmente il PI di questi 3 elementi motivando opportunamente l'ordine scelto. (**14 punti**)

Svolgimento: L'affinità elettronica è l'energia che viene liberata quando ad un atomo neutro (isolato-gassoso) viene addizionato un  $e^{\cdot}$ :  $X(g) + e^{\cdot} \rightarrow X^{\cdot} + AE$ . Ha in genere valori assoluti abbastanza ridotti che risentono fortemente della configurazione elettronica e quindi da effetti quantomeccanici. Aumenta (in valore assoluto) tendenzialmente lungo il periodo perché  $Z_{eff}$  aumenta mentre  $r_A$  diminuisce, mentre diminuisce tendenzialmente (in valore assoluto) poco scendendo lungo un gruppo perché  $Z_{eff}$  resta pressoché costante mentre  $r_A$  aumenta.

Il potenziale di ionizzazione è l'energia che bisogna fornire ad un atomo neutro (isolato-gassoso) per sottrargli un e portandolo a distanza infinita:  $X(g) + PI \rightarrow X^+ + e^-$ . E' sempre positivo e grande perché si tratta di un processo di separazione di due cariche di segno opposto. Aumenta al crescere di  $Z^*$  e diminuisce al crescere del raggio atomico  $r_A$ . Aumenta lungo il periodo (a meno di piccole modulazioni dovute a strutture elettroniche di particolare stabilità) perché  $Z_{eff}$  aumenta mentre  $r_A$  diminuisce, mentre diminuisce poco scendendo lungo un gruppo perché  $Z_{eff}$  aumenta un po' ma meno di  $r_A$ .

Per quanto riguarda il caso di Na, Mg ed Al ci aspettiamo qualitativamente che tanto il PI che AE aumentino in questo ordine perché ci stiamo muovendo da sinistra a destra lungo il 3° periodo e aumenta Z\*. Tuttavia la particolare stabilità associata alla configurazione elettronica con il sottolivello 3s completo altera questa situazione. L'affinità elettronica di Na è quindi particolarmente elevata perché catturando un e completa il sottolivello 3s; parimenti l'AE del Mg è addirittura negativa in quanto catturando un e va a perturbare la configurazione 3s² particolarmente stabile. Infine quella di Al sarà senz'altro maggiore di quella del Mg, mentre rispetto a Na il discorso non può essere risolto qualitativamente (è lievemente maggiore quella di Na): ci aspettiamo valori abbastanza simili perché Al ha una Z\* maggiore ma la configurazione che raggiunge Na è particolarmente stabile. Per quanto riguarda il PI ci aspettiamo che quello di Mg sia particolarmente elevato, perché sottraendo un e si va a perturbare la configurazione 3s² particolarmente stabile il che richiede molta energia. Viceversa tanto quello di Na che quello di Al saranno bassi perché le configurazioni elettroniche che raggiungo sottraendo loro un e sono particolarmente stabili: sarà più basso quello di Na perché Z\* è nettamente più basso che per Al e la configurazione di Na<sup>+</sup> coincide con quella del gas nobile Ne.

**3.A2-7.B4]** Definite l'affinità per l'elettrone (AE) e il potenziale di ionizzazione (PI). Indicate quindi motivando, quale tra gli atomi di Si, P e S ha la il massimo valore di AE e quale il minimo; infine ordinate similmente il PI di questi 3 elementi motivando opportunamente l'ordine scelto. (**14 punti**) *Svolgimento: Vedi sopra per le definizioni.* 

Per quanto riguarda il caso di Si, P ed S ci aspettiamo qualitativamente che tanto il PI che AE aumentino in questo ordine perché ci stiamo muovendo da sinistra a destra lungo il 3° periodo e aumenta Z\*. Tuttavia la particolare stabilità associata alla configurazione elettronica con il sottolivello 3p³ semi-completo altera questa situazione. L'affinità elettronica di Si è quindi particolarmente elevata perché catturando un e¹ accede alla configurazione citata; parimenti l'AE del P sarà la più bassa in quanto catturando un e¹ va a perturbare la suddetta configurazione 3p³ particolarmente stabile. Infine quella di S sarà senz'altro maggiore di quella del P, mentre rispetto a Si il discorso non può essere risolto qualitativamente (è un po' maggiore quella di S): ci aspettiamo valori abbastanza simili perché S ha una Z\* maggiore ma la configurazione che raggiunge Si è particolarmente stabile. Per quanto riguarda il PI ci aspettiamo che quello di P sia particolarmente elevato, perché sottraendo un e¹ si va a perturbare la configurazione 3p³ particolarmente stabile, il che richiede molta energia. Viceversa tanto quello di S che quello di Si saranno più bassi, nel caso di S perché, pur avendo S un valore Z\* più elevato, la configurazione elettronica 3p³ che raggiungo sottraendogli un e¹ è relativamente stabile. Avrò il valore minimo di PI per Si perché Z\* è molto più basso che per S e, per i grandi valori di energia dei PI, il peso della stabilità relativa delle configurazioni elettroniche è relativamente minore.

**4.A1-1.B3**] 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:  $SOF_4$ ,  $CS_2$ , poli(difluoroetilene) ( $C_2F_2H_2$ )<sub>n</sub>,  $K_2CO_3$ . Che ibridazione si può prevedere per gli atomi per cui è rilevante? (**25 punti**)

### CHIMICA E MATERIALI

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

Svolgimento:

$$a) \qquad | \underline{\overline{O}} - \underline{S} \underbrace{\overline{\overline{F}}|}_{\underline{\overline{F}}|} \quad \leftrightarrow \qquad | \overline{O} = \underbrace{S} \underbrace{\overline{\overline{F}}|}_{\underline{\overline{F}}|}$$

$$b$$
  $|\overline{S} = C = \overline{S}|$ 

a)  $SOF_4$  è una molecola caratterizzata da legami covalenti polari e da un S ipervalente con 6+4=10 elettroni (5 doppietti) che può essere descritta con un'ibridazione  $sp^3d$ . La geometria secondo cui si dispongono i 6 doppietti è a bipiramide trigonale con l'ossigeno legato con un legame con caratteristiche intermedie tra semplice e doppio e ha requisiti di spazio maggiori, nella più favorita posizione equatoriale. I 4 atomi di F sono quindi due assiali e due equatoriali e ne risulta un forma a bipiramide trigonale. La molecola è quindi polare perché, non coincidono i baricentri delle cariche negative (F) e O con quello delle cariche positive (S), la molecola ha un momento di dipolo non nullo. Le interazioni tra molecole di questo composto sono principalmente di tipo dipolo -dipolo. Da origine a un solido molecolare.

b) Il disolfuro di carbonio CS<sub>2</sub> è invece molecolare e i legami tra C ed S sono doppi in quanto le dimensioni degli

orbitali p di questi due atomi non sono troppo diverse; C è ibridizzato conseguentemente sp mentre gli S sp²: la molecola è lineare ed apolare e le interazioni intermolecolari sono solo interazioni di London (dipolo istantaneo-dipolo indotto abbastanza deboli per cui  $CS_2$  è un liquido che bolle a temperatura poco più elevata di quella ambiente. c) I due isomeri del polidifluoroetilene descritti dalla formula molecolare  $(C_2F_2H_2)_n$  sono riportati sopra. Si tratta di molecole caratterizzate da legami covalenti polari, in particolare per i legami C-F. I carboni di queste molecole sono ibridizzati sp³ e le molecole differiscono per il posizionamento relativo degli F: nel primo isomero i. ne sono collocati uno su ogni C, nel secondo isomero ii. ce ne sono due su uno stesso C, mentre il C successivo ha due C. Le due molecole sono entrambe sostanzialmente apolari o poco polari perché il baricentro centro delle cariche (parziali) + differisce statisticamente poco da quello delle cariche -. Per questi polimeri avremo interazioni intermolecolari di tipo prevalentemente dispersivo oltre che possibili interazioni molto locali dipolo-dipolo. Sono solidi polimerici. C0 C1 C2 essendo un composto di un metallo del primo gruppo e di due non-metalli è caratterizzato da legame ionico: da luogo ad un reticolo ionico e come tale è solido a C1 C2 (di cui è stata rappresentata solo una delle tre forme mesomere), il carbonio è ibridizzato sp² (analogamente ai tre ossigeni equivalenti e coplanari) e i

**4.A2-1.B4**] 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: SiO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH (alanina, un amminoacido), Ca(CN)<sub>2</sub>, BrF<sub>5</sub>. Che ibridazione si può prevedere per gli atomi per cui è rilevante? (**25 punti**) *Svolgimento*:

legami CO hanno tutti e tre caratteristiche intermedie tra singolo e doppio.

### **CHIMICA E MATERIALI**

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

$$^{c)}$$
  $_{\text{Ca}}^{2\oplus}$   $_{\text{C}}^{\text{[C=N]}}$ 

$$\begin{array}{c|c} d) & |\overline{F}| \\ |\underline{F} & \underline{F}| \\ |\overline{F} & |\overline{F}| \end{array}$$

a) Il biossido di silicio è un solido covalente cristallino (quarzo) o amorfo (vetro): tanto Si che O sono ibridizzati sp³ 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 legami Si-O sono chiaramente covalenti polari, anche se, essendo il sistema un solido covalente e tenuto conto della simmetria locale dei Si legati a 4 ossigeni, è difficile parlare di una polarità molecolare.

b) L'alanina CH<sub>3</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH è un amminoacido. Esiste nelle forme di due stereoisomeri che sono enantiomerici (uno l'immagine speculare dell'altro ma non sovrapponibili) in quanto l'alanina ha un C ibridizzato sp<sup>3</sup> con quattro sostituenti diversi. Il C del gruppo COOH è ibridizzato sp<sup>2</sup> mentre quello del metile è ibridizzato sp<sup>3</sup> analogamente all'azoto del gruppo amminico. Può essere rappresentato nella forma non-ionica (disegno riportato) oppure più correttamente nella forma salificata in cui il gruppo acido -COOH diventa -COO cedendo un protone al gruppo amminico basico che diventa -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Conseguentemente il solido che ne risulta può essere visto come un solido molecolare caratterizzato da forti interazione dipolo-dipolo, legami H etc., oppure più correttamente, come un solido ionico con vere e proprie interazioni ione –ione, oltre che legami H e dipolo-dipolo.

c) Il cianuro di Ca è un solido ionico caratterizzato da legame ionico tra ioni  $Ca^{2+}$  e ioni cianuro. Gli ioni cianuro, sono caratterizzati da un triplo legame tra C ed N. La specie CN è isoelettronica rispetto a  $N_2$  e tanto C che N raggiungono una configurazione ad ottetto, se localizziamo (come in effetti avviene) la carica negativa della specie sostanzialmente sul C.

d) Il pentafluoruro di bromo è una molecola caratterizzata da legami covalenti polari e da un Br ipervalente con 7+5 = 12 elettroni (6 doppietti)intorno al Br, che può essere descritta con un'ibridazione  $\mathrm{sp}^3d^2$ . La geometria secondo cui si dispongono i 6 doppietti è ottaedrica, con 5 doppietti di legame che puntano verso i 5 fluori mentre il sesto è un doppietto solitario. Gli atomi di F formano una piramide a base quadrata, mentre il lone pair punta verso il 6° vertice dell'ottaedro. 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. Da origine a un solido molecolare.

### **5.A1-2.B3**] Per la reazione: $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$

determinare l'entalpia di reazione, avendo a disposizione la variazione di entalpia per la seguente reazione:

$$2HCl + C_2H_4 + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O_{(l)}$$
  $\Delta H^{\circ} = -318.7 \text{ kJ/mol}$ 

e considerando le reazioni di formazione di  $H_2O_{(l)}$  ( $\Delta H^{\circ}_{f}$ = -285.8 kJ/mol) e di  $HCl_{(g)}$  ( $\Delta H^{\circ}_{f}$ = -93.31 kJ/mol). Giustificare inoltre il segno del  $\Delta H^{\circ}$  di reazione sulla base dei legami rotti e formati nel corso della reazione.

#### (15 punti)

Svolgimento: L'entalpia di reazione della reazione data può essere calcolata utilizzando la legge di Hess.

Occorre innanzitutto considerare le reazioni coinvolte:

$$\begin{array}{ll} H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \to H_2O_{(l)} & \Delta H^\circ = -285.8 \ kJ/mol \\ \frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \to HCl_{(g)} & \Delta H^\circ = -93.31 \ kJ/mol \\ 2HCl_{(g)} + C_2H_{4(g)} + 1/2 \ O_{2(g)} \to C_2H_4Cl_{2(l)} + H_2O_{(l)} & \Delta H^\circ = -318.7 \ kJ/mol \end{array}$$

Tali reazioni vanno combinate opportunamente per fornire la reazione data. Invertendo la prima reazione e moltiplicando per 2 la seconda si ha:

$$\begin{array}{ll} H_2O_{(l)} \to H_{2(g)} \ + \ ^{l}\!\!\!/_2 \ O_{2(g)} \\ H_{2(g)} + \ Cl_{2(g)} \to 2HCl_{(g)} \\ 2HCl_{(g)} + \ C_2H_{4(g)} \ + \ ^{l}\!\!\!/_2 \ O_{2(g)} \to C_2H_4Cl_{2(l)} + H_2O_{(l)} \end{array} \qquad \begin{array}{ll} \Delta H^\circ = +285.8 \ kJ/mol \\ \Delta H^\circ = -186.62 \ kJ/mol \\ \Delta H^\circ = -318.7 \ kJ/mol \end{array}$$

Sommando le reazioni e eliminando i termini in comune si ottiene la reazione data, la cui entalpia risulterà essere la somma delle entalpie di reazione:  $\Delta H^{\circ} = (+285.8 - 186.62 - 318.7) \, kJ/mol = -219.52 \, kJ/mol$ 

## A1-A2-B3-B4

### CHIMICA E MATERIALI

1<sup>a</sup> prova in Itinere 14/11/2017: SOLUZIONI

Corso di Studi: Ingegneria Fisica

Tale reazione è esotermica, risultato che può essere predetto considerando che la formazione del prodotto richiede la rottura di un legame  $\pi$  C-C e un legame singolo  $\sigma$  Cl-Cl, entrambi apolari, e la formazione di un legame singolo C-C e di due legami C-Cl, uno dei quali polari ed entrambi  $\sigma$ .

**5.A2-2.B4**] Per la seguente reazione:  $C_3H_6Cl_2 \rightarrow C_3H_6+Cl_2$ 

determinare l'entalpia di reazione avendo a disposizione la variazione di entalpia per la seguente reazione:

 $2HCl + C_3H_6 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_3H_6Cl_2 + H_2O_{(1)}$ 

 $\Delta H^{\circ} = -282.4 \text{ kJ/mol}$ 

e considerando le reazioni di formazione di  $H_2O_{(l)}$  ( $\Delta H^{\circ}_f = -285.8 \text{ kJ/mol}$ ) e di  $HCl_{(g)}$  ( $\Delta H^{\circ}_f = -93.31 \text{ kJ/mol}$ ).

Giustificare inoltre il segno del  $\Delta H^{\circ}$  di reazione sulla base dei legami rotti e formati nel corso della reazione.

(15 punti)

Svolgimento: L'entalpia di reazione della reazione data può essere calcolata utilizzando la legge di Hess.

Occorre innanzitutto considerare le reazioni coinvolte:

 $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$  $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \longrightarrow HCl_{(g)}$  $\Delta H^{\circ} = -285.8 \text{ kJ/mol}$  $\Delta H^{\circ} = -93.31 \text{ kJ/mol}$  $2HCl_{(g)} + CH_3CHCH_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow C_3H_6Cl_{2(l)} + H_2O_{(l)}$  $\Delta H^{\circ} = -282.4 \text{ kJ/mol}$ 

Tali reazioni vanno combinate opportunamente per fornire la reazione data. Invertendo la seconda reazione,

moltiplicandola per 2, e invertendo la terza si ha:

 $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$   $2HCl_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$  $\Delta H^{\circ} = -285.8 \text{ kJ/mol}$  $\Delta H^{\circ} = +186.62 \text{ kJ/mol}$  $C_3H_6Cl_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2HCl_{(g)} + CH_3CHCH_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$  $\Delta H^{\circ} = +282.4 \text{ kJ/mol}$ 

Sommando le reazioni e eliminando i termini in comune si ottiene la reazione data, la cui entalpia risulterà essere la somma delle entalpie di reazione:  $\Delta H^{\circ} = (-285.8 + 186.62 + 282.4) \text{ kJ/mol} = 183.22 \text{ kJ/mol}.$ 

Tale reazione è endotermica, risultato che può essere predetto considerando che la formazione del prodotto richiede la rottura di due legami singoli C-Cl e un legame singolo C-C, uno dei quali polari ed entrambi  $\sigma$ , e la formazione di un legame  $\pi$  C-C e un legame singolo  $\sigma$  Cl-Cl, entrambi apolari.

**6.A1-3.B3**] Completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche come possiamo classificarle (acido-base/neutralizzazione, redox, ecc.) e perché (12 punti):

(a)  $SO_{3(g)} + H_2O \rightarrow$ (b)  $HCOOH_{(aq)} + Na_2O \rightarrow$ c)  $Zn + HCl_{(aq)} \rightarrow$ Svolgimento: (a)  $SO_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2SO_{4(aq)}H_2SO_{4(aq))} + H_2O_{(l)} \rightarrow HSO_{4(aq)} + H_3O_{(aq)}^+$ 

 $HSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} + SO_{4(aq)}^{2} + H_3O_{(aq)}^{+} + H_3O_{(aq)}^{+} \qquad reazione \ ossido \ di \ non \ metallo \ con \ H_2O \ (acido-base)$   $(b) \ 2 \ HCOOH_{(aq)} + Na_2O_{(s)} \rightarrow 2Na_{(aq)}^{+} + 2HCOO_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad reazione \ acido-base \ di \ neutralizzazione$   $(c) \ Zn_{(s)} + HCl_{(aq)} \rightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^{-} + H_{2(g)} \quad reazione \ red-ox, \ Zn \ si \ ossida \ H+ \ si \ riduce$ 

**6.A2-3.B4**] Completare e bilanciare le seguenti equazioni chimiche, precisando anche come possiamo classificarle (acido-base/neutralizzazione, redox, ecc.) e perché (12 punti):

(a) Fe + CuSO<sub>4(aq)</sub>  $\rightarrow$  (b) Li + H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>  $\rightarrow$  (c) CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>  $\rightarrow$  Svolgimento: (a) Fe<sub>(s)</sub> + CuSO<sub>4(aq)</sub>  $\rightarrow$  Cu<sub>(s)</sub> + Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub> reazione red-ox, Fe si ossida e Cu<sup>2</sup><sub>(aq)</sub> si riduce (b)Li<sub>(s)</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>  $\rightarrow$  Li(OH)<sub>(aq)</sub>+1/2H<sub>2(g)</sub>  $\rightarrow$  Li<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>+OH<sub>(aq)</sub>+1/2H<sub>2(g)</sub> reazione red-ox, Li si ossida, l'H<sub>2</sub>O

 $(c)CO_{2(g)}+H_2O_{(l)} \rightarrow H_2CO_{3(aq)}$   $H_2CO_{3(aq))}+H_2O_{(l)} \leftrightarrows HCO_{3(aq)}+H_3O_{(aq)}^+$  reazione di un ossido di non metallo con  $H_2O$  (acido-base)

7.A1-6.B3] In un recipiente chiuso del volume di 200 l. vengono immesse 6 moli di acetilene ( $C_2H_2$ ), 2 moli di propene ( $C_3H_6$ ) e 53 moli di ossigeno. La miscela viene innescata dando luogo alle seguenti reazioni di combustione:  $C_2H_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ 

 $C_3H_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ 

Assumendo che la temperatura a cui avviene la reazione sia 800 K, calcolare la pressione totale dei gas nel recipiente prima che le suddette reazioni abbiano avuto luogo e tutte le pressioni parziali dei prodotti alla fine delle reazioni. (12 punti)

Svolgimento: Occorre innanzitutto bilanciare le due reazioni:

 $C_2H_{2 \text{ (g)}} + 5/2 O_{2 \text{ (g)}} \rightarrow 2CO_{2 \text{(g)}} + H_2O_{\text{(g)}}$ 

## A1-A2-B3-B4

### **CHIMICA E MATERIALI**

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

 $C_3H_6_{(g)}+9/2\ O_{2(g)}\longrightarrow 3CO_{2(g)}+3H_2O_{(g)}$ 

La pressione totale iniziale nel recipiente può essere calcolata considerando le moli totali dei gas così come date nel testo del problema: ntot = 6 + 2 + 30 = 61.0 moli da cui:

P = nRT/V = 61.0\*0.0821\*800.0/200.0 = 20.03 atm.

Poiché il numero di moli di ossigeno è largamente in eccesso rispetto alle moli dei due reagenti, ambedue le reazioni di combustione avverranno a completamento.

Dalla prima reazione si ottengono 2\*6=12 moli di  $CO_2$  e 6 moli di  $H_2O$ . Dalla seconda reazione si ottengono invece 3\*2=6 moli di  $CO_2$  e 3\*2=6 moli di  $H_2O$ . Infine, delle 53 moli di ossigeno iniziali ne rimarranno 53 - (5/2\*6 + 9/2\*2) = 29 moli. Al termine della reazione si avrà:

 $nCO_2 = 12 + 6 = 18 \text{ moli, da cui: } P(CO_2) = nCO_2 *RT/V = 18.0*0.0821*800/200 = 5.91 \text{ atm;}$ 

 $nH_2O = 6+6=12 \text{ moli}$ , da cui:  $P(H_2O) = nH_2O*RT/V = 12.0*0.0821*800/200 = 3.94 \text{ atm}$ ;

 $nO_2 = 29 \text{ moli, da cui: } P(O_2) = nO_2*RT/V = 29.0*0.0821*800/200 = 9.52 \text{ atm e } P_{tot} = 5.91 + 3.94 + 9.52 = 19.37 \text{atm.}$ 

**7.A2-6.B4**] In un recipiente chiuso del volume di 240 l. vengono immesse 5 moli di eptano, 1 mole di esano e 70 moli di ossigeno. La miscela viene innescata dando luogo alle seguenti reazioni di combustione:

 $C_7H_{16} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ 

 $C_6H_{14} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ 

Assumendo che la temperatura a cui avviene la reazione sia 600 K, calcolare la pressione totale dei gas nel recipiente prima che le suddette reazioni abbiano avuto luogo e tutte le pressioni parziali dei prodotti alla fine delle reazioni. (12 punti)

Svolgimento: Occorre innanzitutto bilanciare le due reazioni:

 $C_7H_{16(g)} + 11 O_{2(g)} \rightarrow 7CO_{2(g)} + 8H_2O_{(g)}$ 

 $C_6H_{14(g)} + 19/2 O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 7H_2O_{(g)}$ 

La pressione totale iniziale nel recipiente può essere calcolata considerando le moli totali dei gas così come date nel testo del problema: ntot = 5 + 1 + 70 = 76 moli, da cui:

P = nRT/V = 76\*0.0821\*600/240 = 23.4 atm.

Poiché il numero di moli di ossigeno è largamente in eccesso rispetto alle moli dei due reagenti, ambedue le reazioni di combustione avverranno a completamento.

Dalla prima reazione si ottengono 5\*7=35 moli di  $CO_22$  e 8\*5=40 moli di  $H_2O$ . Dalla seconda reazione si ottengono invece 6\*1=6 moli di  $CO_2$  e 7\*1=7 moli di  $H_2O$ . Infine, delle 53 moli di ossigeno iniziali ne rimarranno 70 - (11\*5+19/2\*1)=5.5 moli. Al termine della reazione si avrà:

 $nCO_2 = 35 + 6 = 41 \text{ moli}$ , da cui:  $P(CO_2) = nCO_2*RT/V = 41.0*0.0821*600/240 = 8.41 \text{ atm}$ ;

 $nH_2O = 40+7 = 47 \text{ moli}$ , da cui:  $P(H_2O) = nH_2O *RT/V = 47.0*0.0821*600/240 = 9.64 \text{ atm}$ ;

 $nO_2 = 5.5 \text{ moli}$ , da cui:  $P(O_2) = nO_2*RT/V = 5.5*0.0821*600/240 = 1.12 \text{ atm.e } P_{tot} = 8.41 + 9.64 + 1.12 = 19.17 \text{ atm.e}$