

Parte I: Esercizi

1) In un recipiente di 50 l in cui inizialmente è stato fatto il vuoto si introducono 5,40 kg di carbonato di calcio e 4,41 kg di acido ortofosforico. In opportune condizioni avviene la reazione fra i due composti. Calcolare:

(a) la quantità di sale che si forma immaginando la reazione completa.

(b) la pressione finale nel recipiente a 33 °C assumendo che il volume occupato dalle specie non gassose sia 3,5 l.



2) a) Scrivere il nome/formula dei seguenti composti:

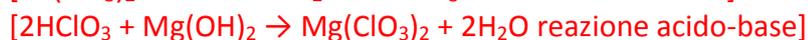
Cr_2O_3 ; H_3PO_4 ; ClO^- ; solfuro di ferro(II); cianuro di potassio; solfato di ammonio.

b) Completare e bilanciare le seguenti reazioni chimiche in soluzione, indicando il nome dei prodotti formati; aggiungere acqua se necessario. Dire di che tipo di reazione si tratta.

i) nitrato di piombo(II) + ioduro di sodio \rightarrow

ii) acido clorico + idrossido di magnesio \rightarrow

iii) iodio + ione solfito \rightarrow ione ioduro + ione solfato (ambiente acido)



3) In un recipiente del volume di 5 l si pongono 40 g di NOCl e li si portano alla T in cui si decompongono in monossido di azoto e cloro gassoso. Raggiunto l'equilibrio nel recipiente rimangono 8 g di NOCl. Calcolare la costante di equilibrio.



4) La faccia di una moneta di 4 cm di diametro deve essere ricoperta di uno spessore di oro di 0.1 mm per via elettrolitica. La densità dell'oro è 17 g/cm^3 . L'intensità della corrente che viene fatta passare è di 2 A. Quanto tempo occorrerà per ricoprirlo se si adopera una soluzione acquosa di AuCl_3 ?



Parte II: Teoria

1) **Spiegare in maniera dettagliata (disegnando anche il diagramma energetico) la configurazione elettronica del carbonio allo stato fondamentale e in quello eccitato. Quanti legami fa questo elemento nei suoi composti, e perchè?**

In tutti i composti formati, il carbonio forma quattro legami che richiedono la presenza di quattro elettroni spaiati. La differenza di energia tra lo stato fondamentale (C: $[\text{He}] 2s^2 2p^2$) e quello eccitato (C: $[\text{He}] 2s^1 2p^3$) con quattro elettroni spaiati non è molto elevata e l'energia necessaria per questa promozione viene largamente compensata dalla formazione di due ulteriori legami.*

- 2) **Dare la definizione di energia di prima e di seconda ionizzazione. Spiegare come cambia il valore del potenziale di prima ionizzazione nella tavola periodica e perché.**

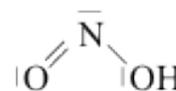
L'energia di prima ionizzazione è l'energia che occorre fornire a un atomo gassoso isolato affinché perda un elettrone e si trasformi in uno ione positivo isolato. L'energia di seconda ionizzazione è l'energia che occorre fornire a uno ione positivo isolato affinché perda un elettrone e si trasformi in uno ione bi-positivo isolato. L'energia di prima ionizzazione cresce nei periodi (\rightarrow), in quanto aumenta la carica nucleare e diminuisce il raggio atomico, e diminuisce nei gruppi (\downarrow), in quanto vengono allontanati da atomi di maggiori dimensioni elettroni di orbitali più esterni e quindi meno strettamente legati al nucleo.

- 3) **Dare la definizione di legame a idrogeno. Mostrare con un disegno i legami a idrogeno che costituiscono la struttura del ghiaccio. Quali proprietà dell'acqua vengono influenzate da questa interazione?**

Il legame a idrogeno rappresenta un'interazione debole che si verifica quando un atomo di idrogeno si interpone tra due atomi fortemente elettronegativi e generalmente piccoli. Il carattere direzionale del legame di idrogeno fa sì che un ugual numero di molecole di acqua occupi allo stato solido un volume maggiore di quello occupato allo stato liquido, con conseguente minore densità del ghiaccio rispetto a quella dell'acqua liquida. Infatti, i legami di idrogeno intermolecolari O-H-----O esistono sia allo stato liquido sia allo stato solido, ma nell'acqua liquida sono caotici, mentre nel ghiaccio si bloccano secondo particolari direzioni. Nel ghiaccio, ogni atomo di ossigeno è circondato tetraedricamente da quattro atomi di idrogeno, due legati con legame covalente a distanza più corta e due a distanza più lunga. Gli atomi di idrogeno con legami più corti interagiscono attrattivamente con gli atomi di ossigeno di due molecole d'acqua circostanti, nei riguardi dei quali la molecola considerata si dice donatrice di legami di idrogeno; gli atomi di idrogeno più distanti provengono da due molecole di acqua circostanti, nei riguardi delle quali la molecola di acqua si dice accettrice di legami di idrogeno.

- 4) **Disegnare la formula di struttura con la relativa geometria dell'acido nitroso.**

La geometria è angolare, in cui l'atomo di azoto forma un legame covalente doppio con un atomo di ossigeno e un legame covalente singolo con l'altro atomo di ossigeno che, a sua volta, forma un legame covalente singolo con l'atomo di idrogeno. Si può considerare OH assieme e così la molecola ha una geometria trigonale angolare con angolo minore di 120° in quanto la coppia elettronica dell'azoto spinge più lontano O e OH.



- 5) **Dare la definizione di (a) solubilità; (b) molalità; coefficiente di van't Hoff.**

- Solubilità** \rightarrow quantità massima di sostanza che, a una certa temperatura, può sciogliersi in una certa quantità di solvente, dando origine a un sistema stabile.
- Molalità** \rightarrow chiamata anche concentrazione molale, è data dal rapporto tra il numero di moli del soluto e i chilogrammi di solvente.
- Coefficiente di Van't Hoff** \rightarrow riferito all'equazione di Van't Hoff $\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$, con π indicante la pressione osmotica, il coefficiente di Van't Hoff, indicato con la lettera "i", rappresenta il rapporto fra il valore misurato della proprietà colligativa e quello atteso in assenza di dissociazione o associazione del soluto. Questo coefficiente è in relazione con il numero totale effettivo di particelle presenti in soluzione: $\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$. Per soluti che si dissociano, si ha $i > 1$, mentre per quelli che si associano, $i < 1$. Nel caso di elettroliti che si dissociano completamente, i è uguale al numero di ioni in cui si scinde ogni "unità-formula"

di elettrolita. Viene introdotto quando ci sono soluti che si dissociano o si associano, facendo variare il numero di particelle presenti e, quindi, la proprietà colligativa.

- 6) Scrivere la costante di equilibrio relativa alla reazione con acqua (a) dell'ammoniaca (b) dello ione ammonio. Se si moltiplicano queste due costanti fra loro, cosa si ottiene?

La reazione acqua + ammoniaca è: $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$; la reazione acqua + ione ammonio è: $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$. Se volessimo calcolare la costante K_c delle due reazioni, otterremmo: $Kc' = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$ e $Kc'' = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+][H_2O]}$. Moltiplicando e semplificando, si ottiene $Kc' \times Kc'' = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$ che altro non è che la costante della reazione di auto ionizzazione dell'acqua ($2H_2O = H_3O^+ + OH^-$): $K_w(\text{prodotto ionico dell'acqua}) = [H_3O^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ (la concentrazione dell'acqua, essendo costante, viene omessa).

- 7) Cosa si intende per sistema triclinico?

Il triclinico è un tipo di cella elementare relativa al corrispondente sistema cristallino che ha tutti i parametri di cella diversi tra loro.

- 8) Indicare la relazione esistente fra il calore molare di formazione di un composto e la sua stabilità.

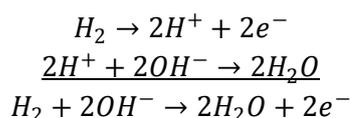
Il calore molare di formazione ΔH° (o entalpia di formazione), definita come la variazione entalpica che si ha nella formazione di una mole di composto dagli elementi costituenti, è in relazione inversa rispetto alla stabilità: se $\Delta H^\circ < 0$, il composto è più stabile rispetto agli elementi costituenti; se $\Delta H^\circ > 0$, il composto è meno stabile rispetto agli elementi costituenti.

- 9) Descrivere (aiutandosi anche con un disegno) il funzionamento della cella a combustibile a idrogeno e ossigeno, indicando le reazioni agli elettrodi.

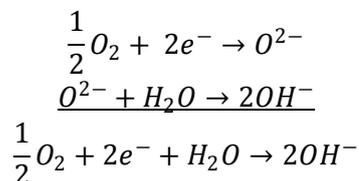
La cella a combustibile a idrogeno e ossigeno è basata sull'ossidazione dell'idrogeno con ossigeno per dare acqua. Idrogeno e ossigeno gassosi vengono inviati su elettrodi di carbone poroso immersi in una soluzione concentrata contenente KOH o NaOH come elettroliti.



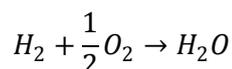
Le reazioni che avvengono all'anodo sono:



Le reazioni che avvengono al catodo sono:



Il processo elettromotore globale è:



- 10) Cosa si intende per reazioni di ordine zero?

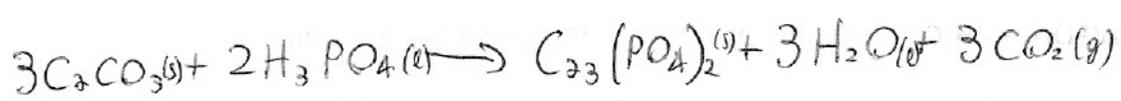
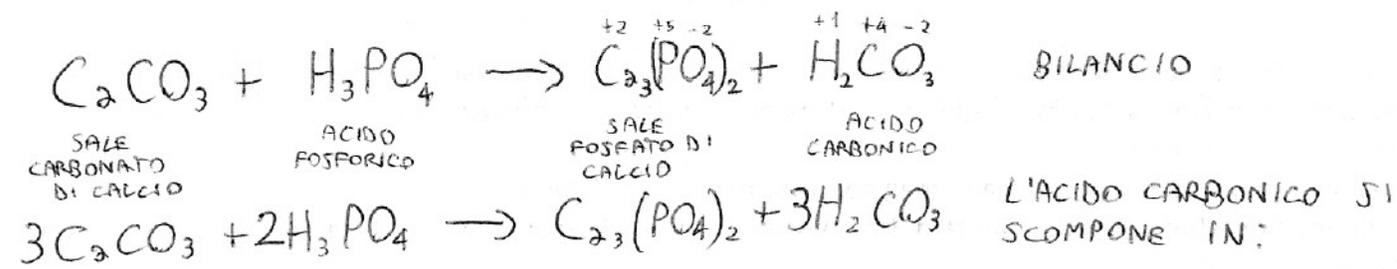
Sono reazioni la cui velocità $v=k$ è indipendente dalla concentrazione dei reagenti, cioè si vede sperimentalmente che α e β della formula $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ sono uguali a zero e, perciò, la velocità v è uguale a k , costante che varia da reazione a reazione.

① $V = 50 \text{ l} = 50 \text{ dm}^3$ ACIDO CARBONICO: $\overset{+1}{\text{H}}\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}_3} \rightarrow \text{CARBONATO DI } \text{C}_2: \text{C}_2\text{CO}_3$

$T = 33^\circ\text{C} = 306,15 \text{ K}$ ACIDO ORTOFOSFORICO: ANIDRIDE FOSFORICA + $3\text{H}_2\text{O}$

$V' = 3,5 \text{ l} = 3,5 \text{ dm}^3$ $\overset{+5}{\text{P}}\overset{-2}{\text{O}_5} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$

$R = 0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$



(a) $5,4 \text{ kg}$ $4,41 \text{ kg}$?

$n(\text{C}_2\text{CO}_3) = \frac{5400 \text{ g}}{(40+12+48) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 54 \text{ mol.}$ $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{4410 \text{ g}}{(3+31+64) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 45 \text{ mol.}$

C_2CO_3 È REAG. LIMITANTE IN QUANTO 45 moli di H_3PO_4 DOVREBBERO REAGIRE CON $45 \cdot \frac{3}{2} = 67,5$ moli di C_2CO_3 , MA NE HO SOLO 54.

$n^\circ(\text{C}_2\text{CO}_3) : n^\circ(\text{C}_2\text{}_3(\text{PO}_4)_2) = 3 : 1$ $n^\circ(\text{C}_2\text{}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{54 \cdot 1}{3} = 18 \text{ mol.}$

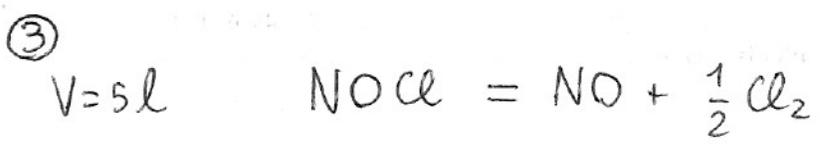
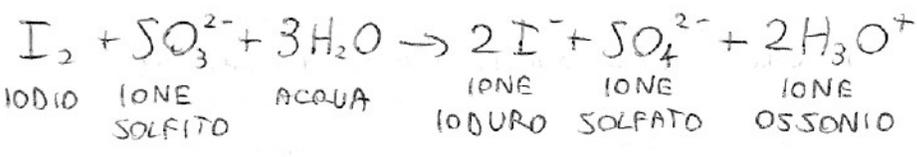
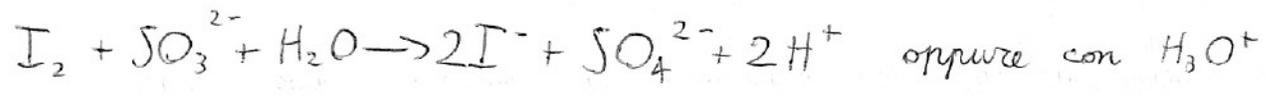
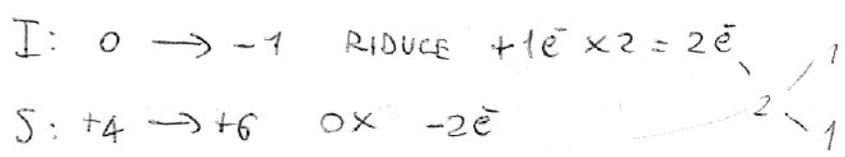
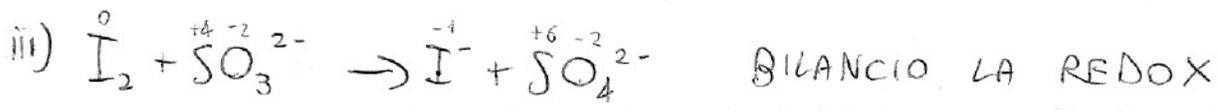
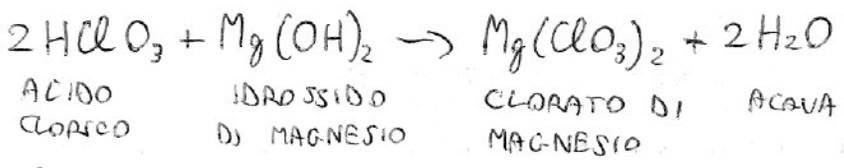
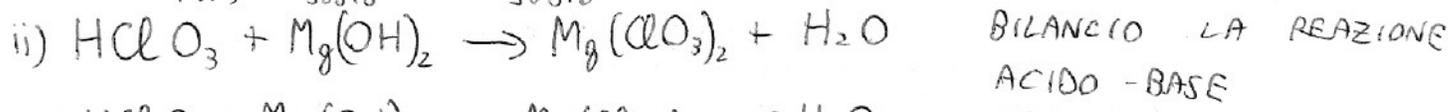
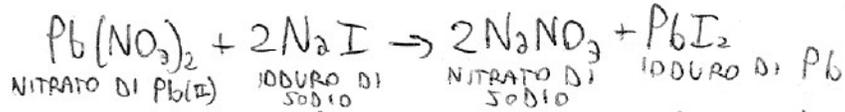
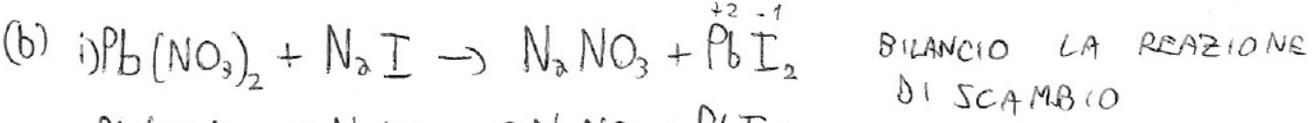
$g(\text{C}_2\text{}_3(\text{PO}_4)_2) = 18 \text{ mol.} \cdot (120 + 31 \cdot 2 + 16 \cdot 8) = 5580 \text{ g} = 5,58 \text{ kg}$

(b) $n^\circ(\text{CO}_2) = n^\circ(\text{C}_2\text{CO}_3) = 54$

$V = 50 \text{ dm}^3 - 3,5 \text{ dm}^3 = 46,5 \text{ dm}^3$

$PV = nRT$ $P = \frac{54 \text{ mol} \cdot 0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 306,15 \text{ K}}{46,5 \text{ dm}^3} = 29,2 \text{ atm.}$

- ②
- (a) Cr_2O_3 : TRIOSSIDO DI DICROMO & OSSIDO DI CROMO(III) & OSSIDO CROMOSO
 - H_3PO_4 : ACIDO FOSFORICO ClO^- : IONE IPOCLORITO (DALL'ACIDO IPOCLOROSO)
 - FeS : SOLFURO DI FERRO(II) (DALL'ACIDO SOLFIDRICO)
 - KCN : CIANURO DI POTASSIO (DALL'ACIDO CIANIDRICO)
 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: SOLFATO DI AMMONIO (DALL'ACIDO SOLFORICO H_2SO_4 E IONE AMMONIO NH_4^+).



$n^\circ(NOCl) \text{ iniziali} = \frac{40g}{65 \frac{g}{mol}} = 0,62 \text{ mol.}$ $n^\circ(NOCl) \text{ equilibris} = \frac{8g}{65 \frac{g}{mol}} = 0,12 \text{ mol.}$

$n^\circ(NOCl) \text{ che hanno reagito} = 0,62 - 0,12 = 0,5 \text{ mol.}$

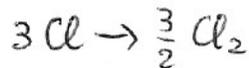
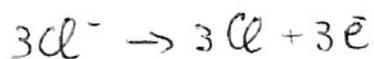
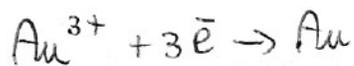
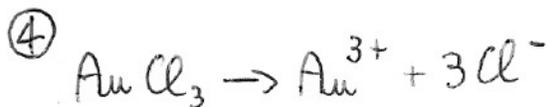
	NOCl	NO	Cl ₂
iniziale	0,62	-	-
variaz.	-0,5	+0,5	+0,25
equil.	0,12	0,5	0,25

$[NOCl] = \frac{0,12 \text{ mol}}{5l} = 0,024 \frac{\text{mol}}{l}$

$[NO] = \frac{0,5 \text{ mol.}}{5l} = 0,1 \frac{\text{mol}}{l}$

$[Cl_2] = \frac{0,25}{5} \frac{\text{mol}}{l} = 0,05 \frac{\text{mol}}{l}$

$K_c = \frac{[NO] \cdot [Cl_2]^{1/2}}{[NOCl]} = \frac{0,1 \cdot \sqrt{0,05}}{0,024} \approx 0,9$



$$d_m = 4 \text{ cm}$$

$$r = 2 \text{ cm}$$

$$A = r^2 \pi = 2 \cdot 2 \cdot 3,14 = 12,56 \text{ cm}^2$$

$$s = 0,1 \text{ mm} = 0,01 \text{ cm} \quad V = A \cdot s = 12,56 \cdot 0,01 = 0,1256 \text{ cm}^3$$

$$m = d \cdot V = 17 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0,1256 \text{ cm}^3 = 2,14 \text{ g di Au NECESSARI}$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

$$I = 2 \text{ A}$$

$$n_{\text{Au}} = \frac{2,14 \text{ g}}{197 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 10,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

DATO CHE $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ PER OGNI MOLE DI Au^{3+} NE SERVONO 3 DI e^- .

$$Q = \underbrace{10,86 \cdot 10^{-3}}_{\text{moli di Au}} \cdot 3 \cdot \frac{96500 \text{ C}}{F} = 3144 \text{ C} \quad Q = I \cdot t \quad t = \frac{Q}{I}$$

$$t = \frac{3144 \text{ C}}{2 \text{ A}} = 1572 \text{ s} = 26 \text{ min } 12 \text{ sec.}$$