

Paniere Completo
Quiz + Aperte
Esame di: CHIMICA GENERALE
Cdl: Ingegneria Industriale
prof. Melone

Chimica

Università telematica eCampus (UNIECAMPUS)

Paniere Chimica Generale Prof. Melone Ingegneria eCampus 2025

Il panier completo 2025 dell'esame di *Chimica Generale* tenuto dal Prof. Melone per il Corso di Laurea in Ingegneria Industriale presso l'Università Telematica eCampus rappresenta uno strumento essenziale per prepararsi in modo mirato. Il materiale include sia i quiz a risposta multipla sia le domande aperte, aggiornate con risposte corrette e conformi al programma ufficiale del docente. Le principali tematiche affrontate comprendono la struttura atomica e molecolare, il legame chimico, le reazioni chimiche, la stechiometria, la termodinamica e la cinetica chimica. Le domande sono state selezionate e verificate con cura per garantire uno studio efficace e completo. Ideale per affrontare l'appello d'esame con consapevolezza, il panier fornisce una visione d'insieme chiara degli argomenti trattati nel corso. È particolarmente utile sia per chi segue regolarmente le lezioni sia per chi studia in autonomia e necessita di uno strumento affidabile per il ripasso. Perfetto per massimizzare il punteggio e superare l'esame al primo tentativo.

01. Relativamente alla carica e alla massa del protone, un elettrone ha:

Carica opposta e massa maggiore

02. La massa dell'elettrone vale:

9.11×10^{-28}

03. Nell'esperimento di Rutherford una sottile lamina d'oro viene bombardata con particelle alfa. Se la struttura dell'atomo fosse stata quella proposta da Thomson cosa sarebbe dovuto accadere?

Le particelle alfa avrebbero attraversato la lamina praticamente senza deviazioni

04. L'esperimento di Rutherford stabilisce che:

Che i protoni, di carica positiva, si trovano in una regione chiamata nucleo piccola rispetto alle dimensioni caratteristiche dell'atomo

05. Quale dei seguenti scienziati ha proposto il modello atomico detto "a panettone" (in inglese "plum pudding model"):

Joseph John Thomson

06. Quali sono le conclusioni a cui è giunto Rutherford attraverso il suo famoso esperimento "della lamina d'oro"?

L'atomo è essenzialmente vuoto. La carica positiva si trova al centro dell'atomo

07. I raggi alfa sono:

Nuclei di elio (He^2)

08. Il rapporto massa protone/massa elettrone vale:

1833

09. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti: Esperimenti di Thomson , di Millikan e di Rutherford

ESPERIMENTO DI THOMSON: Il primo modello atomico di grande rilevanza scientifica fu formulato dallo scienziato britannico JJ Thomson vincitore nel 1906 del premio Nobel per la Fisica. Tale modello superava la visione daltoniana dell'atomo come ente indivisibile ed introduceva per la prima volta il concetto di elettrone. Questa particella fu scoperta proprio dallo stesso Thomson. Nel 1897 realizzò un esperimento che consisteva nel collegare un tubo catodico (tubo di Crookes) con due placche alle proprie estremità. La placca negativa chiamata catodo mentre quella positiva anodo. Gli elettrodi del tubo di vetro, in cui si era fatto preventivamente il vuoto, erano collegati ad un generatore di corrente elettrica ad alta tensione. Durante l'esperimento si generava un fascio di raggi catodici che migravano dal catodo all'anodo. Nello stesso esperimento Thompson applicò due piastre una carica positiva e l'altra carica negativa. Si notò che i raggi catodici venivano respinti dalla piastra negativa ed attratti da quella positiva. Tale fenomeno si verificava anche invertendo le due piastre. Thomson utilizzò anche degli elettromagneti ed osservò lo stesso

fenomeno . Applicando il campo elettrico e quello magnetico Thomson riuscì a determinare rapporto massa e carica della particella e sulla scorta dei dati ottenuti egli concluse che raggi catodici ribattezzati successivamente elettroni sono costituiti da particelle a carica negativa. In virtù di questo esperimento

Thomson propose il suo modello atomico. Egli immagino l'atomo come se fosse costituito da una sfera carica positiva in cui gli elettroni erano distribuiti in maniera uniforme in numero tale da rendere neutro l'atomo nel suo complesso. Nell'uso comune questo modello fu chiamato a panettone Plum Pudding Model in cui si immaginano gli elettroni come uvette e canditi

ESPERIMENTO RUTHERFORD: Nel 1911 il fisico neozelandese Ernest Rutherford premio Nobel per la Chimica e allievo di Thompson incaricò due suoi collaboratori per lo studio sperimentale della diffusione di particelle alfa attraverso sottili strati metallici. Un fascio di particelle α (nuclei di elio ionizzato, He^{2+}) cariche positivamente venne diretto verso un sottile foglio d'oro. Uno schermo fluorescente ricoperto di fluoruro di Zinco (ZnS) venne usato per rivelare le particelle che oltrepassano la lamina. La maggior parte delle particelle attraversavano il sottile foglio d'oro, ma alcune di esse venivano deflesse dal loro trafiletto. Poche venivano deflesse all'indietro. Ciò significava che l'atomo era un'entità pressochè vuota, in cui quasi tutta la massa era concentrata nel nucleo ed, a distanze più o meno elevate rispetto al raggio del nucleo, si trovano gli elettroni.

Rutherford demolisce la teoria di Thomson ed introduce il concetto di ATOMO NUCLEARE.

ESPERIMENTO DI MILLIKAN: Condotta nel 1909, consente di misurare la carica dell'elettrone mediante lo studio del moto di gocce nebulizzate ed elettricamente cariche all'interno di un apposito apparato; al tempo stesso permette di dimostrare il fenomeno di quantizzazione della carica elettrica. All'interno di un contenitore vengono spruzzate delle piccolissime gocce d'olio per mezzo di un nebulizzatore. Le gocce scendono per via della gravità e solo alcune di esse riescono a passare attraverso il piccolo foro. Sul fondo del contenitore sono poste due armature di un condensatore, di segno opposti e tali da generare un campo elettrico variabile. Emerso che la velocità varia sempre in modo discreto, cioè aggiungendo o sottraendo multipli interi di una certa quantità. D'altra parte, poiché la variazione di velocità dipende dalla variazione della carica elettrica, significa che è la carica elettrica ad essere discreta.

Lezione 004

01. Una luce ultravioletta UVB ha una lunghezza d'onda pari a 305 nanometri. Quanto vale la sua frequenza?

$$4.92 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

02. La relazione tra lunghezza d'onda λ (m) e numero d'onda k (m^{-1}) di una radiazione elettromagnetica è uguale a:

$$\lambda = 1/k$$

03. L'energia di una radiazione elettromagnetica:

Aumenta se la lunghezza d'onda diminuisce

04. L'energia e le orbite degli elettroni, secondo Bohr:

Non variano

05. Secondo il modello atomico di Rutherford gli elettroni ruotano intorno al nucleo come i pianeti ruotano intorno al sole. A quale problema andrebbe incontro questo modello secondo le leggi della fisica classica?

Gli elettroni, nel loro movimento, dovrebbero emettere energia elettromagnetica a spese del proprio movimento per cui, prima o poi, dovrebbero collassare sul nucleo.

06. Una radiazione a microonde ha una frequenza pari a 30 GHz. Quanto vale la sua lunghezza d'onda?

$$1 \text{ dm}$$

07. Nell'effetto fotoelettrico l'energia cinetica degli elettroni emessi da un metallo è data da:

N.B.: h = costante di Planck

$$E_{\text{kin}} = 1/2 * mv^2 - h * f$$

08. Nell'effetto fotoelettrico l'energia cinetica degli elettroni emessi quando un metallo è colpito da una luce di opportuna frequenza (cioè maggiore di quella di soglia) raddoppia se:

L'intensità della luce raddoppia

09. Con riferimento all'effetto fotoelettrico il "lavoro di estrazione" del manganese (Mn) vale 4.1 eV (1 eV = 1 elettronvolt = $1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Una lamina di manganese viene irraggiata con una luce avente lunghezza d'onda pari a 100 nm (1 nm = 10^{-9} m).

Quanto vale l'energia cinetica degli elettroni emessi?

La costante di Planck vale: $6.626 \times 10^{-34} \text{ J*s}$.

$$10.450 \text{ eV}$$

10. Con riferimento all'effetto fotoelettrico il "lavoro di estrazione" del manganese (Mn) vale 4.1 eV (1 eV = 1 elettronvolt = $1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Qual è la frequenza minima della luce che occorre usare per consentire l'emissione di elettroni da una lamina di manganese?

La costante di Planck vale: $6.626 \times 10^{-34} \text{ J*s}$.

$$f = 9.913 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

11. Con riferimento all'effetto fotoelettrico il "lavoro di estrazione" dell'alluminio (Al) vale 4.28 eV (1 eV= 1 elettronvolt= 1.60218×10^{-19} J).

Con quale luce (in termini di lunghezza d'onda) occorre irraggiare una lamina di alluminio per osservare emissione di elettroni?

La costante di Planck vale: 6.626×10^{-34} J*s.

Luce con $\lambda < 289$ nm

12. Se Q_1 e Q_2 sono due cariche elettriche poste ad una distanza r l'una dall'altra, la forza f con cui esse interagiscono elettrostaticamente ha modulo pari a:

$f = (1/(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)) \cdot Q_1 \cdot Q_2 / r^2$ dove ϵ_0 è la costante dielettrica nel vuoto

13. Una stella emette una radiazione elettromagnetica con spettro per il quale $\lambda_{\max} = 670 \times 10^{-9}$ m. Ricordando la legge di Wien quanto vale la temperatura della stella? La costante di Wien vale $2,8978 \times 10^{-3}$ m*K.

4052 °C

14. Nella seguente figura è riportato lo spettro della radiazione elettromagnetica emessa da un "corpo nero". Una legge fisica che si ricava dall'esame dello spettro è la cosiddetta "legge di Wien" in base alla quale:

$T \times \lambda_{\max} = 2.898 \times 10^{-3}$ m*K

15. Si hanno due lampade. La lampada A emette una luce con numero d'onda pari a 1.4×10^6 m⁻¹. La lampada B emette una luce con numero d'onda pari 0.8×10^6 m⁻¹.

Se $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J*s è la costante di Planck, quanto vale l'energia irradiata dalle due lampade?

Energia di A = 2.78×10^{-20} J; Energia di B = 1.59×10^{-20} J

16. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Crisi del modello planetario dell'atomo, radiazioni elettromagnetiche, introduzione alla "teoria dei quanti" , spettri atomici.

Secondo l'esperimento di Rutherford, un atomo è essenzialmente vuoto e gli elettroni dovrebbero orbitare intorno al nucleo secondo orbite ellittiche simili a quelle del modello planetario, grazie alla stretta somiglianza tra la legge di Coulomb e la legge della gravitazione universale di Newton. In base alla fisica classica, questo però aveva il difetto di essere instabile. Infatti le cariche elettriche non possono comportarsi stabilmente come satelliti intorno al nucleo perché la teoria classica di Maxwell prevede che una carica che oscilla emetta onde elettromagnetiche della stessa frequenza di rotazione. Gli elettroni avrebbero dovuto emettere continuamente radiazione elettromagnetica e quindi perdere energia a ritmo costante, avvicinandosi sempre di più al nucleo, fino a cadervi e questo doveva avvenire in un tempo molto breve, in contrasto con l'evidente stabilità della materia. Si era ad un punto di crisi: o il modello di Rutherford non andava bene e allora non si potevano spiegare in nessun modo i risultati sperimentali sulla deflessione della particelle α , o la fisica classica non era adeguata alla descrizione dell'atomo. La soluzione del dilemma avvenne due anni dopo, nel 1913, per merito del fisico danese Niels Bohr che adattò al modello di Rutherford i principi della neonata fisica quantistica.

Radiazioni elettromagnetiche: Intorno alla metà del XIX secolo, il fisico scozzese J.C. Maxwell studiando i fenomeni elettrici e magnetici, scoprì che una carica elettrica oscillante produce un campo elettrico e un campo magnetico tra loro perpendicolari, che si propagano in forma di onde; alla propagazione delle onde è associato il trasporto di energia elettromagnetica o radiante. Egli da ulteriori studi concluse che: la luce è costituita da onde elettromagnetiche (o radiazioni elettromagnetiche) formate dalla simultanea propagazione di un campo magnetico (B) e di un campo elettrico (E) tra loro perpendicolari. Essendo quindi la luce un fenomeno ondulatorio, cioè un fenomeno che si riproduce identico a se stesso un gran numero di volte e vista la maggiore importanza che ha il campo elettrico rispetto al campo magnetico nelle interazioni con la materia, si preferisce rappresentare l'onda con il solo campo elettrico oscillante:

La teoria dei quanti: (detta anche meccanica quantistica o fisica quantistica) è quella teoria fisica che spiega il comportamento della materia e della radiazione e le loro reciproche interazioni a livello particellare subatomico. Si basa

su un concetto fondamentale cioè quello della quantizzazione. L'energia può essere scambiata solo a pacchetti o quanti.

Ogni quanto possiede un'energia pari al prodotto: $E=h \cdot f$ in cui h è la costante di Planck o quanto di azione che assume valore pari a $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. La teoria dei quanti spiega brillantemente tutta una serie di fenomeni :

a)Radiazione di corpo nero; b) Effetto fotoelettrico

Gli spettri atomici: sono spettri di assorbimento o spettri di emissione relativi all'atomo di idrogeno. Ciascuna riga spettrale viene associata a una transizione quantica di un elettrone da un livello energetico a un altro; ogni transizione è a sua volta associata all'emissione o all'assorbimento di radiazione elettromagnetica di frequenza corrispondente alla differenza di energia tra i due livelli interessati alla transizione.

17. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Relazione tra lunghezza d'onda e frequenza della luce, legge di Wien, effetto fotoelettrico

La relazione che lega frequenza e lunghezza d'onda per un'onda elettromagnetica è: $c=f \cdot \lambda$ in cui: f è la frequenza di oscillazione del campo elettromagnetico; λ è la lunghezza d'onda; c è la velocità della luce che è una costante universale e vale nel vuoto $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

La legge di Wien riguarda lo studio delle emissioni del corpo nero, che è un oggetto ideale capace di assorbire interamente la radiazione di cui viene investito ma anche capace di emettere onde elettromagnetiche a tutte le frequenze. Quando un corpo nero si trova ad una certa temperatura esso avrà un picco di emissione verso una data frequenza mentre le frequenze più basse o più alte vengono emesse con meno potenza. Tale picco di emissione si sposta verso destra all'aumentare della temperatura (poiché aumenta la frequenza dell'onda emessa): La legge di Wien lega la temperatura alla frequenza massima di picco espressa però in termini di lunghezza d'onda λ . Ricordiamo il legame tra lunghezza d'onda e

frequenza: detta c la velocità della luce nel vuoto si ha che: $c=\lambda \cdot f$ La legge di Wien è la seguente:

$T \cdot \lambda_{\text{max}} =b$ in cui: T è la temperatura assoluta a cui si trova il corpo; λ_{max} è la lunghezza d'onda di picco (da cui posso ricavare la frequenza dell'onda); b è la costante di Wien che vale $2,897 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$

L'effetto fotoelettrico è quel fenomeno che consiste nell'emissione, da parte di un metallo, di elettroni quando viene investito da radiazione elettromagnetica avente una determinata energia. Fu scoperto dal fisico tedesco Heinrich Rudolf Hertz. Gli elettroni espulsi nel fenomeno dell'effetto fotoelettrico sono normalmente trattenuti all'interno del metallo da una certa energia e per espellerli all'esterno, occorre, naturalmente, investire il metallo con una radiazione elettromagnetica avente una energia $E = h \cdot \nu$ almeno uguale all'energia che li trattiene. La frequenza di tale radiazione viene detta frequenza critica ν_0 , ed è caratteristica di ogni metallo. Utilizzando una luce di frequenza $\nu < \nu_0$, anche se molto intensa, non si verifica alcun effetto. La scoperta dell'effetto fotoelettrico, indusse Einstein a confermare l'ipotesi che la luce potesse manifestare oltre che una natura ondulatoria, anche una natura corpuscolare. Infatti, solo particelle cariche di sufficiente energia sarebbero in grado di spostare altre particelle (elettroni del metallo) e di impartire loro una accelerazione tanto maggiore quanto maggiore era la frequenza della luce impegnata. Aumentando l'intensità luminosa di una radiazione con frequenza $\nu < \nu_0$, si aumentano semplicemente il numero di fotoni incidenti ma ciascuno di essi ha una energia troppo debole per estrarre gli elettroni. Quindi, anche aumentando l'intensità luminosa della radiazione incidente, non si verifica emissione di elettroni da parte del metallo e non si ha effetto fotoelettrico.

Lezione 005

01. L'elettrone di un atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale descrive un'orbita (secondo il modello di Bohr) circolare di raggio $r_0 = 5.30 \times 10^{-11} \text{ m}$. Quanto vale l'energia (detta energia di ionizzazione) necessaria per strappare l'elettrone dall'atomo e portarlo ad una distanza infinita dal nucleo (con energia cinetica nulla)?

Nota: carica elettrone (modulo) = $q_e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

costante dielettrica nel vuoto = $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$

$$E_{\text{ION}} = E_{\infty}^{\text{TOT}} - E_0^{\text{TOT}} = \frac{q_e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_0} = 21.76 \times 10^{-19} \text{ J}$$

02. La velocità di una pallina da tennis viene misurata con un'incertezza di 1 cm/s. Quanto vale l'incertezza della sua posizione secondo il principio di indeterminazione di Heisenberg?

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$$\Delta x \geq \frac{h}{\Delta v \cdot 4 \pi \cdot m} = 5.28 \times 10^{-32} \text{ m}$$

03. Supponiamo di aver misurato la velocità di un elettrone (massa $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$) con un'incertezza $\Delta v = 1 \text{ m/s}$. L'incertezza con cui misuriamo la sua posizione è, in base al principio di indeterminazione di Heisenberg, pari a:

Nota: $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$$\Delta x \geq \frac{h}{\Delta v \cdot 4 \pi \cdot m} = 5.67 \times 10^{-5} \text{ m}$$

04. Il principio di indeterminazione di Heisenberg afferma che:

E' impossibile determinare simultaneamente e con precisione assoluta velocità e posizione di un elettrone

05. Quando un elettrone passa dal livello energetico $n_2=2$ al livello energetico $n_1=1$ l'atomo di idrogeno emette una luce di frequenza pari a:

Nota: la costante di Rydberg vale $R_H = 3.29 \times 10^{15} \text{ Hz}$

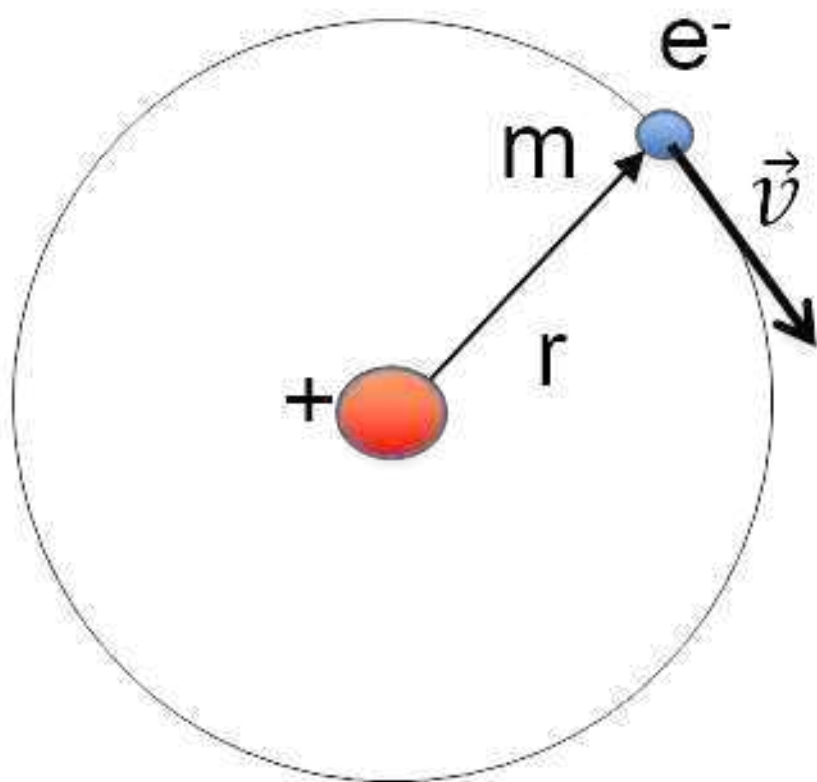
$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 2.468 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

06. Nel modello atomico di Bohr dell'atomo di idrogeno quando un elettrone passa dal livello energetico con numero quantico n_2 al livello energetico con numero quantico n_1 ($n_2 > n_1$) avviene un'emissione di luce di frequenza f pari a: Nota: R_H è la costante di Rydberg:

$$R_H = \frac{mq^4}{8\epsilon_0^2 h^3}$$

$$f = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

07. Secondo Bohr il momento angolare dell'elettrone che ruota intorno al nucleo (supponendo per semplicità di considerare orbite circolari) è quantizzato secondo la relazione:



$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

08. Nel modello atomico di Bohr dell'atomo di idrogeno l'energia E_{tot} dell'elettrone in orbita (circolare di raggio r) intorno al nucleo è legata al numero quantico principale tramite la relazione:

E_{tot} è inversamente proporzionale a n^2

09. Secondo il modello atomico di Bohr dell'atomo di idrogeno il raggio r dell'orbita dell'elettrone è legato al numero quantico principale n secondo la relazione:

r è proporzionale a n^2

10. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti: Modello di Bohr e suoi limiti, Principio di indeterminazione di Heisenberg.

Il modello atomico di Bohr, valido solo per l'atomo di idrogeno, si basa su due postulati innovativi. Il primo postulato afferma che l'elettrone può percorrere attorno al nucleo alcune orbite circolari senza perdere energia. I raggi di tali orbite

$$r = \frac{n \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot v}$$

soddisfano tutti la relazione: dove m è la massa dell'elettrone, v è la sua velocità, h è la costante di Planck. Al termine n, un numero intero che può assumere tutti i numeri interi maggiori di 1, Bohr diede il nome di numero quantico principale. Tale equazione è possibile ottenerla stabilendo teoricamente che la condizione perché un elettrone muovendosi su un'orbita non emetta energia, sia cioè in uno stato stazionario, è che il valore del momento angolare dell'elettrone (mvr) che percorre l'orbita sia un multiplo intero della grandezza h/2p ovvero:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \text{ nella quale } n = 1, 2, 3, \text{ ecc.}$$

Questa condizione implica che il momento angolare dell'elettrone non può assumere tutti i valori possibili, ma soltanto alcuni e imporre questa limitazione significa quantizzare il momento angolare. Questo può variare perciò solo per quanti, multipli interi del valore minimo (h/2p). Il secondo postulato afferma che l'energia assorbita da un elettrone ne consente la transizione dall'orbita in cui si trova normalmente (stato fondamentale), a una delle orbite di energia quantizzata superiore (stato eccitato). In queste orbite, l'elettrone permane per un tempo brevissimo (10^{-9} s), per poi ritornare allo stato energetico fondamentale. Un atomo allo stato eccitato non può pertanto tornare allo stato fondamentale liberando un fotone di qualsiasi frequenza, ma potrà soltanto emettere un fotone la cui energia è uguale alla differenza tra quelle dei due stati tra cui avviene la transizione.

Principio di indeterminazione di Heisenberg: Heisenberg riuscì a dimostrare che non è possibile conoscere contemporaneamente e con elevata precisione due variabili coniugate. Si considerino le seguenti variabili coniugate: a) posizione x di una particella nella direzione x rispetto all'origine di un sistema di assi cartesiani; b) quantità di moto p della medesima particella (si ricordi che $p = m \cdot v$)

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Le incertezze nella determinazione dei loro valori deve rispettare la seguente relazione: in cui: $\hbar = h/(2\pi)$ è la costante di Planck ridotta (\hbar si legge acca tagliato). Questa relazione è nota come principio di indeterminazione. In altre parole, se misuriamo contemporaneamente la posizione e la quantità di moto di una particella, nella determinazione dei loro valori, ogni grandezza sarà sempre determinata con una incertezza tale che il loro prodotto è sempre maggiore o uguale al valore $\hbar/2$. Riferendosi ad un elettrone il principio può essere enunciato nel seguente modo: *è impossibile conoscere nel medesimo istante e con la massima precisione la posizione e la quantità di moto di un elettrone.*

11. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti: Raggio atomo di idrogeno, Formula di Rydberg

Raggio atomo di idrogeno:

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{mq^2}$$

Formula di Rydberg:

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{con} \quad R_H = \frac{mq^4}{8\epsilon_0^2 h^3}$$

Lezione 006

01. Indicare la proprietà dell'atomo di un elemento che più facilmente dipende dall'effetto di schermatura degli elettroni:

numero atomico

02. Secondo il postulato di De Broglie, la materia (di massa m) che si muove con velocità v possiede sia proprietà corpuscolari sia proprietà ondulatorie con:

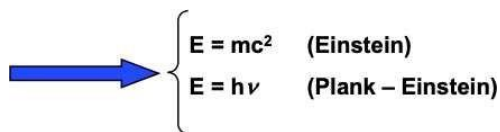
$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

lunghezza d'onda

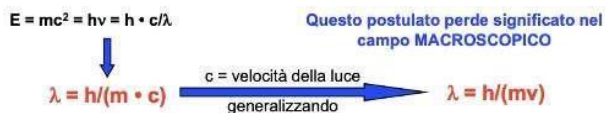
03. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Dualismo onda-particella, equazione di Schrödinger, orbitali atomici e numeri quantici

Dualismo onda-particella: Postulato di De Broglie - Se alla luce. Che è un fenomeno ondulatorio, sono associate anche le caratteristiche corpuscolari della materia (Einstein: fotone), allora deve essere vero anche il contrario: La Materia, che ha con certezza caratteristiche corpuscolari, deve possedere anche proprietà ondulatorie.


$$\left\{ \begin{array}{ll} E = mc^2 & \text{(Einstein)} \\ E = h\nu & \text{(Plank - Einstein)} \end{array} \right.$$

Significa che se la massa si converte in energia allora alla massa posso associare un'onda $h\nu$


$$E = mc^2 = h\nu = h \cdot c / \lambda$$

↓

$$\lambda = h / (m \cdot c)$$

$c = \text{velocità della luce}$
generalizzando → $\lambda = h / (mv)$

Questo postulato perde significato nel campo MACROSCOPICO

Risultato che rivoluzionò la fisica. Ogni cosa in natura possiede sia le proprietà di particella (unità discreta) che le proprietà di onda (continuità). L'aspetto particellare è più importante nel descrivere oggetti di massa relativamente grande; l'aspetto ondulatorio è più importante nel descrivere oggetti di massa minutissima (come elettroni, neutroni, protoni).

Equazione di Schrödinger: Schrödinger applicò la relazione di De Broglie anche al moto di particelle VINCOLATE (quali sono gli elettroni all'interno dell'atomo). Ricavò così un'EQUAZIONE D'ONDA, che descrive gli elettroni all'interno di un atomo come ONDE MATERIALI TRIDIMENSIONALI STAZIONARIE (nello spazio limitato intorno al nucleo). L'ampiezza dell'onda o FUNZIONE D'ONDA è detta ψ (psi) e la formulazione matematica dell'equazione risulta:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot (E - V)}{h^2} \cdot \psi = 0$$

m = massa e-; E = energia totale; V = energia potenziale; x, y, z = coordinate cartesiane; h = costante di Plank

Orbitali atomici e numeri quantici: L'ELETTRONE, onda di materia, è assimilabile ad un'ONDA MATERIALE STAZIONARIA (Ψ), con STATI STAZIONARI di energia (E = costante), che si propaga nelle tre direzioni dello spazio (x, y, z) disegnando FIGURE INTORNO AL NUCLEO. Queste funzioni d'onda (Ψ) risultano matematicamente descritte da TRE NUMERI INTERI detti NUMERI QUANTICI, indicati con le lettere n, l, m . Una funzione d'onda caratterizzata da ben precisi valori di numeri quantici ($\Psi_{n,l,m}$) si dice ORBITALE.

Lezione 007

01. Secondo il principio di esclusione di Pauli, un orbitale può contenere al massimo:

due elettroni, purché di spin opposto

02. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Livelli energetici ed effetto schermo, numero di spin, Principio di esclusione di Pauli, regola di Hund e riempimento degli orbitali.

Livelli energetici: In ogni atomo gli elettroni si dispongono intorno al nucleo, in vari strati o livelli di energia. I gusci elettronici sono al massimo 7; il primo livello energetico, il più vicino al nucleo, può contenere al massimo 2 elettroni; il secondo e l'ultimo al massimo 8.

Effetto schermo: Se in un atomo ci sono più elettroni, questi risentiranno non solo della forza attrattiva del nucleo (e^- -nucleo n^+), ma anche della forza repulsiva tra gli elettroni ($e^- \leftrightarrow e^-$).

La carica nucleare (di valore Z) appare schermata ad un elettrone esterno da parte degli elettroni più interni.

Numero di Spin: L'elettrone ruota su se stesso creando un campo magnetico in 2 direzioni: $m_s = -1/2$ e $m_s = +1/2$.

Principio di esclusione di Pauli: ogni orbitale ($\Psi_{n,l,m}$) può contenere solo 2 elettroni e un elettrone avrà $m_s = -1/2$ e l'altro avrà $m_s = +1/2$. Ovvero, gli elettroni accoppiati nello stesso orbitale devono avere spin opposto. In questo modo il campo magnetico risultante è uguale a 0 (minore repulsione magnetica).

Regola di Hund e riempimento degli orbitali: $\sum m_s$ Massima - Gli orbitali degeneri (stessa energia) vengono "occupati" dagli elettroni così che la somma vettoriale degli Spin ($\sum m_s$) sia massima. Gli elettroni cercano di disporsi il più lontano possibile: Minor repulsione elettrica. Ovvero gli elettroni si dispongono negli orbitali degeneri con spin parallelo e solo dopo si accoppiano coi precedenti.

Lezione 008

01. Indicare quale tra questi elementi può espandere l'ottetto:

Bromo

02. Quale fra questi elementi ha maggiore elettronegatività?

S

03. Quale tra i seguenti elementi ha la maggiore energia di ionizzazione?

Fosforo

04. L'energia di prima ionizzazione di un atomo è:

l'energia minima richiesta per allontanare a distanza infinita l'elettrone più esterno da un atomo isolato

05. Indicare l'elemento con minore energia di prima ionizzazione:

Cs

06. Il fosforo (P) è un esempio di:

non metallo

07. Indicare quale andamento si osserva spostandosi da sinistra verso destra lungo la Tavola Periodica:

il raggio atomico tende a diminuire

08. Indicare l'associazione corretta:

P non metallo

09. Indicare la configurazione elettronica del magnesio nel suo stato fondamentale:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

10. Ca^{++} e Ar

possiedono lo stesso numero di protoni nel nucleo

11. Indicare fra le seguenti coppie quale è costituita da ioni isoelettronici:

F^- Al^{3+}

12. Indicare quale delle seguenti affermazioni sull'azoto è corretta:

non può espandere l'ottetto

13. L'elettronegatività

è massima per il fluoro

14. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Proprietà periodiche degli elementi, raggi atomici, energia di ionizzazione, affinità elettronica, raggi ionici

Proprietà periodiche degli elementi: Le proprietà periodiche degli elementi sono quelle proprietà che variano gradualmente nell'ambito di un periodo o di un gruppo. Di fatto le informazioni relative al comportamento di un elemento sono ottenibili dalla posizione che esso occupa nella tavola periodica. Queste proprietà indicano la tendenza di un elemento ad acquistare o a perdere elettroni o la tendenza a interagire in modo diverso con altri elementi per formare composti.

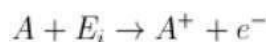
Raggi atomici: Il raggio atomico è il raggio di un atomo, espresso in nm ($\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$; per ulteriori chiarimenti si veda "nanometro"), equivalente alla metà della distanza minima tra il nucleo dell'atomo considerato e il nucleo di un atomo uguale. Il raggio atomico in un gruppo aumenta procedendo verso il basso; infatti scendendo lungo un gruppo: a) Gli elettroni vanno a collocarsi in orbitali più esterni, quindi più lontani dal nucleo; b) La carica elettrica del nucleo è schermata dagli elettroni più interni. Il nucleo pertanto attrae con minor forza gli elettroni più esterni. In un periodo, procedendo verso destra, il raggio atomico diminuisce; infatti procedendo verso destra: a) Aumentano il numero di elettroni ma tutti sono collocati nello stesso livello di energia e quindi alla medesima distanza dal nucleo; b) Il maggior numero di protoni non viene schermato in modo efficace dagli elettroni già presenti tutti equidistanti dal nucleo.

Nella tavola periodica è possibile notare che: a) In basso a sinistra della tavola periodica sono collocati gli elementi con raggio atomico maggiore; b) In alto a destra della tavola periodica sono collocati gli elementi con raggio atomico minore.

Energia di ionizzazione: Si definisce energia di prima ionizzazione l'energia, espressa in Kcal/mol (o KJ/mol), necessaria ad una mole di atomi allo stato gassoso per trasformarla in una mole di cationi monovalenti. L'atomo che perde l'elettrone, mantiene inalterato il numero di protoni del nucleo e assume una carica positiva. Si forma uno ione positivo, o catione.

$\text{Atomo} + \text{E.I.} \rightarrow \text{Atomo}^+ + \text{elettrone}^-$

Le dimensioni dei cationi che si formano (Atomo^+) sono inferiori a quelle dei rispettivi atomi neutri (Atomo) poiché, mancando un elettrone, il nucleo fa risentire un'attrazione maggiore sugli elettroni che rimangono. L'energia di prima ionizzazione è l'energia che serve per allontanare l'elettrone più esterno o quello a minor energia tra quelli esterni e ha un valore inferiore a quello dell'energia di seconda ionizzazione (energia necessaria per allontanare il secondo elettrone) e così via. L'energia di ionizzazione (E_i) ha sempre valori positivi perché il processo comporta un aumento di energia da parte dell'atomo che viene ionizzato.



nella tavola periodica l'energia di prima ionizzazione aumenta dal basso verso l'alto nei gruppi e da sinistra a destra nei periodi. L'energia di ionizzazione è minima nei metalli alcalini, che danno facilmente ioni positivi, e massima nei gas nobili.

L'affinità elettronica: viene definita come l'energia, espressa in KJ/mol (o Kcal/mol), liberata da una mole di atomi neutri allo stato gassoso quando si trasforma in una mole di anioni monovalenti.



in cui A.E. è affinità elettronica. L'elettrone acquistato dall'atomo neutro, conferisce una carica negativa all'atomo, che diviene così uno ione negativo o anione. Le dimensioni degli anioni (Atomo^-) sono maggiori di quelle dei rispettivi atomi neutri (Atomo) vista la presenza di un elettrone in eccesso la cui carica non è adeguatamente bilanciata dalla carica del nucleo. I valori numerici dell'affinità elettronica sono minori di quelli dell'energia di ionizzazione e sono soltanto le specie atomiche del settimo gruppo del sistema periodico che presentano apprezzabile tendenza ad acquistare spontaneamente elettroni: infatti esse hanno struttura elettronica esterna s^2p^5 e con l'acquisto di un elettrone assumono lo stato di otetto s^2p^6 assai più stabile. È possibile anche forzare elettroni a far parte della struttura di un atomo; in tal caso lo ione negativo ottenuto è meno stabile dell'atomo di origine (perché ha un contenuto di energia maggiore), ed il processo non è spontaneo. L'affinità elettronica è associabile alle dimensioni dell'atomo: è tanto maggiore quanto più piccolo è il volume atomico. Infatti più piccolo è un atomo, tanto più vicino al nucleo si collocherà l'elettrone acquistato, liberando maggiori quantità di energia. Nella tavola periodica l'affinità elettronica aumenta dal basso verso l'alto in un gruppo e da sinistra a destra in un periodo.

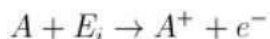
Raggi ionici: Si ricavano sperimentalmente dalle distanze fra ioni nel cristallo ionico.

15. Descrivere che cosa è l'energia di ionizzazione ed indicare come essa varia sulla tavola periodica

Energia di ionizzazione: Si definisce energia di prima ionizzazione l'energia, espressa in Kcal/mol (o KJ/mol), necessaria ad una mole di atomi allo stato gassoso per trasformarla in una mole di cationi monovalenti. L'atomo che perde l'elettrone, mantiene inalterato il numero di protoni del nucleo e assume una carica positiva. Si forma uno ione positivo, o catione.



Le dimensioni dei cationi che si formano (Atomo⁺) sono inferiori a quelle dei rispettivi atomi neutri (Atomo) poiché, mancando un elettrone, il nucleo fa risentire un'attrazione maggiore sugli elettroni che rimangono. L'energia di prima ionizzazione è l'energia che serve per allontanare l'elettrone più esterno o quello a minor energia tra quelli esterni e ha un valore inferiore a quello dell'energia di seconda ionizzazione (energia necessaria per allontanare il secondo elettrone) e così via. L'energia di ionizzazione (E_i) ha sempre valori positivi perché il processo comporta un aumento di energia da parte dell'atomo che viene ionizzato.



nella tavola periodica l'energia di prima ionizzazione aumenta dal basso verso l'alto nei gruppi e da sinistra a destra nei periodi. L'energia di ionizzazione è minima nei metalli alcalini, che danno facilmente ioni positivi, e massima nei gas nobili.

Lezione 009

01. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Tipologie di legami chimici, legame ionico, legame covalente, formule di struttura di Lewis, elettronegatività e molecole polari, legame dativo, risonanza.

Tipologie di legami chimici: Esistono vari tipi di legami chimici:

Il legame covalente si forma tra atomi che hanno un alto valore di elettronegatività e quindi tra atomi "non metallici". Esistono due tipi di legame covalente: il legame covalente puro e il legame covalente polare. Il legame covalente puro (o covalente omeopolare) si realizza tra atomi dello stesso elemento. Il legame covalente polare (o covalente eteropolare) si realizza tra atomi di elementi diversi (ma i due atomi devono avere una differenza di elettronegatività inferiore a 1,9). In realtà esiste anche un particolare tipo di legame covalente chiamato legame dativo nel quale un atomo detto donatore o datore fornisce la coppia di elettroni di legame. Tale coppia di elettroni viene condivisa con un atomo detto accettore. Tale legame una volta formatosi non è distinguibile da un normale legame covalente.

Il legame ionico si realizza quando la differenza di elettronegatività fra i due elementi che intendono legarsi è superiore a 1,9. Si verifica il trasferimento di uno o più elettroni dall'atomo meno elettronegativo all'atomo più elettronegativo.

Il legame metallico che tiene uniti gli atomi che costituiscono un metallo.

Formule di struttura di Lewis: secondo il metodo introdotto dal chimico statunitense G.N. Lewis, gli otto elettroni del livello più esterno di un atomo, sono rappresentati come punti o come coppie di punti disegnati ai quattro lati del simbolo chimico dell'elemento. Come regola generale, si colloca un puntino su ciascun lato del simbolo chimico (per i primi quattro elettroni di valenza) dopodiché si accoppiano i puntini su ciascun lato.

Elettronegatività: Per elettronegatività di un atomo si intende la sua relativa tendenza ad attrarre su di sé gli elettroni di legame che lo tengono unito ad un altro atomo in una molecola. Quanto maggiore è la differenza di elettronegatività ($\chi_A - \chi_B$) tra due atomi A e B impegnati nel legame, tanto maggiore è: a) La separazione di carica; b) la % di legame ionico; c) la polarità μ del legame.

Molecole polari: è quando si ha una parziale separazione di carica, quando la coppia di legame, fra atomi diversi aventi quindi diversa affinità elettronica e diversa elettronegatività, è più addensata verso l'atomo con maggiore EA (e maggiore χ)

Risonanza: il fenomeno che permette di rappresentare una molecola con più strutture che differiscono tra loro solo per una diversa disposizione degli elettroni all'interno della molecola; queste diverse strutture sono dette strutture limite di risonanza. Nessuna di esse rappresenta la struttura reale della molecola che, invece, può essere vista come un un ibrido di risonanza fra le varie forme limite. Le strutture limite di risonanza sono separate da una freccia con due punte \longleftrightarrow

Lezione 010

01. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Modello VSEPR e geometria molecolare.

Modello VSEPR: acronimo della denominazione inglese Valence Shell Electron Pair Repulsion cioè repulsione tra doppietti elettronici del guscio di valenza. Secondo tale teoria le coppie di elettroni più esterne, avendo tutte la stessa carica negativa, tendono a respingersi le une con le altre e a disporsi il più lontano possibile. Nella teoria VSEPR bisogna tenere conto di tutte le coppie di elettroni del guscio di valenza, sia quelle coinvolte nella formazione di legami chimici (doppietti condivisi), sia quelle che non partecipano alla formazione di alcun legame (doppietti solitari). I legami covalenti doppi e i legami covalenti tripli sono considerati alla stregua di semplici legami e la geometria della molecola dipende quindi unicamente dal numero di legami, indipendentemente dal fatto che siano legami singoli, doppi o tripli. Inoltre, secondo tale teoria, i doppietti solitari tendono ad occupare un volume maggiore rispetto ai doppietti condivisi ed esercitano quindi una forza repulsiva di maggiore intensità. In linea di massima la forza repulsiva tra coppie di elettroni varia nel seguente modo: repulsione tra doppietti solitari > repulsione tra doppietti solitari e doppietti condivisi > repulsione tra doppietti condivisi

Geometria molecolare: I legami covalenti sono legami direzionali e pertanto possono formare tra loro angoli caratteristici che determinano la forma e quindi la geometria della molecola. La geometria di una molecola può essere prevista applicando la teoria VSEPR, (VSEPR è acronimo della denominazione inglese Valence Shell Electron Pair Repulsion, cioè repulsione delle coppie di elettroni del guscio di valenza). Tale teoria permette di prevedere la geometria molecolare delle sostanze a partire dalle formule di Lewis. Molte proprietà delle sostanze dipendono dalla geometria delle molecole che la compongono.

Lezione 011

01. Sulla base della teoria VSEPR:

BF_3 è una molecola apolare, mentre ClF_3 è polare

02. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Fondamenti della teoria del legame di valenza, ibridizzazione degli orbitali.

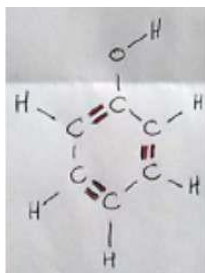
Fondamenti della teoria del legame di valenza: La Teoria del Legame di Valenza (o VB, da Valence Bond) interpreta la formazione del legame covalente mediante il concetto quantomeccanico di orbitale. Secondo questa teoria il legame covalente si forma quando gli orbitali semipieni di due atomi si sovrappongono dando origine a un nuovo orbitale molecolare che permette a entrambi gli elettroni di appartenere a ciascun atomo. Questo nuovo orbitale è chiamato orbitale molecolare. Il nuovo orbitale molecolare appartiene ad entrambi gli atomi legati ed accoglie i due elettroni con spin antiparallelo. Secondo la teoria del legame di valenza la formazione del legame covalente nella molecola di idrogeno H_2 , avviene per avvicinamento e sovrapposizione di due orbitali sferici semipieni (contenenti cioè un solo elettrone) con formazione di un nuovo orbitale molecolare. La sovrapposizione dei due orbitali $1s$ porta alla formazione di un legame covalente detto sigma (σ). Consideriamo adesso la molecola di fluoro F_2 .

L'elettrone spaiato coinvolto nella formazione del legame covalente, si trova su un orbitale di tipo p. La formazione dell'orbitale molecolare si spiega ammettendo la sovrapposizione degli orbitali atomici incompleti $2p$ di ciascuno degli atomi. La sovrapposizione avviene utilizzando i lobi aventi il medesimo segno. Si tratta di una sovrapposizione frontale poiché i due orbitali p si sovrappongono nella direzione dell'asse congiungente i due nuclei. Si ha la formazione di un legame sigma (σ) che corrisponde a un legame forte. Nel caso di legami covalenti doppi, si vengono a formare due sovrapposizioni ma solo una delle due può essere frontale (legame σ). Il secondo legame, più debole del primo, consiste in una sovrapposizione laterale di due orbitali p paralleli e prende il nome di legame pi-greco (π). Quindi, per esempio, nella molecola di ossigeno O_2 ($\text{O}=\text{O}$) si vengono a formare due sovrapposizioni: la prima frontale (legame σ), la seconda laterale (legame π). Il legame π è più debole di un legame σ e non permette la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame. Nel caso di legami covalenti tripli, si vengono a formare tre sovrapposizioni di cui una frontale (legame σ) e due laterali (legami π). Quindi, per esempio, nella molecola di azoto N_2 , si ha la formazione di un legame σ in seguito alla sovrapposizione di due orbitali atomici di tipo p lungo la congiungente i due nuclei, i restanti orbitali p danno luogo a sovrapposizioni laterali formando due legami π . Il triplo legame è più forte di un doppio legame e non consente la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame. Infine nella molecola del cloruro di idrogeno HCl , la sovrapposizione degli orbitali semipieni è tra un orbitale s dell'idrogeno e un orbitale p del cloro con formazione di un legame σ .

Ibridizzazione degli orbitali: L'ibridizzazione è il mescolamento matematico degli orbitali, tale da ottenere nuovi orbitali identici tra loro, di forma, energia e disposizione nello spazio del tutto diverso da quelle originarie.

03. Usando la teoria VSEPR, disegnare le formule di struttura di Lewis delle seguenti molecole indicando quali tra esse sono polari spiegandone il motivo:

a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ polare

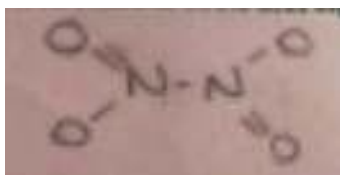


b) H_2O_2 polare



04. Usando la teoria VSEPR, disegnare le formule di struttura di Lewis delle seguenti molecole indicando quali tra esse sono polari spiegandone il motivo:

a) N_2O_4 polare

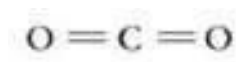


b) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ polare

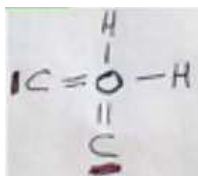


05. Usando la teoria VSEPR, disegnare le formule di struttura di Lewis delle seguenti molecole indicando quali tra esse sono polari spiegandone il motivo:

a) CO_2 apolare

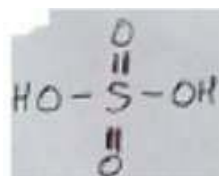


b) HC_2OH polare

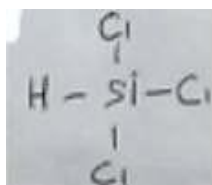


06. Usando la teoria VSEPR, disegnare le formule di struttura di Lewis delle seguenti molecole indicando quali tra esse sono polari spiegandone il motivo:

a) H_2SO_4 polare

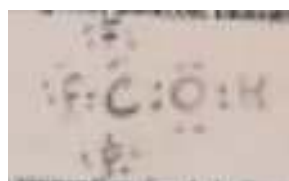


b) HSiCl_3 polare

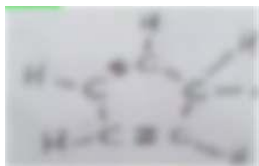


07. Usando la teoria VSEPR, disegnare le formule di struttura di Lewis delle seguenti molecole indicando quali tra esse sono polari spiegandone il motivo:

a) CF_3OH polare

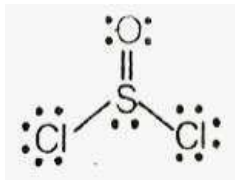


b) C_6H_5N

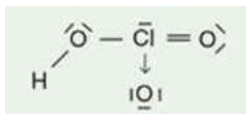


08. Usando la teoria VSEPR, disegnare le formule di struttura di Lewis delle seguenti molecole indicando quali tra esse sono polari spiegandone il motivo:

a) $SOCl_2$ polare

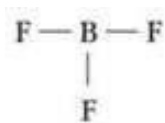


b) $HClO_3$ polare

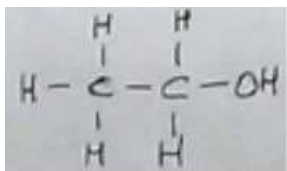


09. Usando la teoria VSEPR, disegnare le formule di struttura di Lewis delle seguenti molecole indicando quali tra esse sono polari spiegandone il motivo:

a) BF_3 apolare



b) CH_3CH_2OH polare



Lezione 012

01. Indicare la frase che descrive correttamente il legame covalente:

orbitali di due o più atomi si sovrappongono l'un l'altro in modo da accoppiare gli elettroni disaccoppiati

02. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti: Gli orbitali molecolari

Gli orbitali molecolari: In chimica, in particolare in chimica quantistica, un orbitale molecolare è la distribuzione spaziale degli elettroni in una molecola. Introdotto da Friedrich Hund e Robert S. Mulliken nel 1927 e 1928, un orbitale molecolare è rappresentato da una funzione d'onda il cui quadrato descrive la distribuzione di probabilità relativa alla posizione dell'elettrone. Tale funzione d'onda si ottiene dall'equazione d'onda che descrive l'intera molecola, che in generale non è di facile soluzione: questa problematica viene risolta mediante un'approssimazione che consiste nello scrivere l'orbitale molecolare come combinazione lineare degli orbitali atomici dei singoli atomi. Tale approssimazione è descritta dalla teoria degli orbitali molecolari. Si definisce inoltre l'ordine di legame come la semidifferenza tra il numero di elettroni leganti e il numero di elettroni antileganti. L'ordine di legame è un indice della forza del legame stesso e viene utilizzato estensivamente anche nella teoria del legame di valenza. La teoria degli orbitali molecolari è una tecnica per determinare la struttura molecolare in cui si pone che gli elettroni non siano assegnati a particolari legami chimici, ma siano trattati come oggetti che si muovono sotto l'influenza dei nuclei all'interno dell'intera molecola. La funzione d'onda totale degli elettroni è quindi scritta come combinazione lineare:

$$\psi_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} \chi_i$$

Le proprietà principali degli orbitali molecolari così definiti sono: a) Il numero degli orbitali molecolari è pari al numero di orbitali atomici contenuti nella combinazione lineare dalla quale sono costituiti, poiché gli stati stazionari non si creano né si distruggono; b) Se la molecola possiede simmetrie, gli orbitali atomici degeneri, caratterizzati dalla stessa energia, sono raggruppati in combinazioni lineari che appartengono alla rappresentazione del gruppo di simmetria; c) Il numero di orbitali molecolari appartenenti alla rappresentazione di un gruppo è pari al numero di orbitali atomici appartenenti a tale rappresentazione; d) All'interno di una particolare rappresentazione, gli orbitali atomici si mischiano maggiormente tanto più i loro livelli di energia atomici sono vicini.

Lezione 013

01. Qual'è la formula minima (o empirica) del composto la cui formula molecolare è P_4O_{10} ?:

P_2O_5

02. Qual'è la formula minima (o empirica) del composto la cui formula molecolare è $C_{10}H_8$?:

CH

03. Calcolare quanti grammi di acqua si possono ottenere dalla decomposizione di 0.100 g di $MgCl_2 \times 6 H_2O$

0.0532 g

04. Durante un'autopsia sotto la lingua del paziente viene trovata una polvere bianca. L'analisi rivela una percentuale in peso di Na del 46,28%. Quale delle seguenti sostanze può essere la polvere bianca?

Na_3PO_4

05. Un campione di minerale costituito da Au (s) e da SiO_2 (s) ha volume = 38.0 mL e densità = 9.80 g mL^{-1} . Calcolare la massa di Au(s) nel campione, sapendo che la densità dell'oro è 19.32 g/mL e quella della silice è 2.20 g/mL .

326 g

06. Quante moli di Fe_2O_3 si possono ottenere se si hanno a disposizione 30 moli di Fe?

15

07. Un composto ha formula minima CH_2O , ha peso formula pari a 30 e peso molecolare $M_w = 180$, perciò la sua formula molecolare è:

$C_6H_{12}O_6$

08. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti: Numero di moli e formule chimiche

Numero di moli: è la quantità di materia costituente un numero di Avogadro di particelle. Le particelle possono essere atomi, molecole, granelli di sabbia... Quindi maneggiare una mole di "qualcosa" equivale a maneggiare $6,02 \cdot 10^{23}$ particelle di "qualcosa". Per il calcolo del numero di moli si può avere a disposizione due grandezze diverse: la massa in grammi oppure il numero di particelle. Numero di moli dalla massa in grammi: Conoscendo la massa in grammi di una sostanza, per determinare il numero di moli bisogna applicare la seguente formula: $n = g/M$ in cui: n = numero di moli (unità di misura: mol); g = massa in grammi della sostanza (unità di misura: g); M = massa molare* (unità di misura: g/mol) *Ricordiamo che la massa molare di una sostanza è numericamente equivalente alla massa molecolare, ma si misura in g/mol. Per il calcolo della massa molecolare bisogna sommare tutti i valori delle masse atomiche di tutti gli elementi presenti nella formula chimica della sostanza. Numero di moli dal numero di particelle: Conoscendo il numero di particelle di una sostanza è possibile calcolare il numero di moli applicando la seguente formula: $n = N / N_A$ In cui: n = numero di moli (unità di misura: mol); N = numero di particelle (unità di misura: particelle); N_A = numero di Avogadro* ($= 6,022 \cdot 10^{23}$ particelle/mol) *Ricordiamo che il numero di Avogadro N_A è un valore costante ($= 6,022 \cdot 10^{23}$ particelle/mol) che indica il numero di particelle presenti in una mole di sostanza.

Formule chimiche: Ogni molecola è rappresentata da una formula chimica che ne definisce la sua composizione chimica. La formula chimica indica quali elementi costituiscono la molecola e quanti atomi di ciascun elemento sono presenti. Nelle formule chimiche o formule grezze, gli elementi contenuti nella molecola del composto sono indicati con i loro simboli chimici, corredati da un numero posto in basso a destra, chiamato indice numerico, che esprime il numero di atomi di quell'elemento presenti nella molecola del composto. È possibile determinare la formula molecolare di un composto conoscendo la sua composizione percentuale e la sua massa molecolare. Viceversa, conoscendo la formula chimica di un composto è possibile determinare la composizione percentuale degli elementi che lo costituiscono

Lezione 014

01. Per la combustione completa di 0.5 mol di un idrocarburo occorrono 2.5 mol di O₂ e vengono prodotte 1.5 mol di CO₂. Individuare l'idrocarburo.

C₃H₈

02. Calcolare le moli di NO che si ottengono quando si trasformano 2.0 mol di (NH₄)₂Cr₂O₇ secondo la reazione (da bilanciare): (NH₄)₂Cr₂O₇ ⇒ NH₃ + Cr₂O₃ + NO + H₂O

2.4 moli

03. Quale dei seguenti campioni è costituito da circa 6,02 · 10²³ atomi di ossigeno legati?

63.0 g di HNO₃

**04. 25,000 g di un carbonato di formula M_x(CO₃)_y forniscono, per decomposizione termica, 14,103 g di CO₂ e un ossido di formula M_xO_y.
Indicare di quale carbonato si tratta.**

Al₂(CO₃)₃

05. Indicare, nell'ordine, i coefficienti che permettono di bilanciare la seguente reazione:



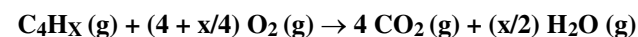
4.5, 12, 4.5, 12, 6

06. Un minerale contiene il 73,0% in peso di HgO.

Se 750 g di tale minerale sono decomposti secondo la reazione da bilanciare: HgO (s) → Hg (l) + O₂ (g) si ottengono 37,614 g moli di O₂, calcolare la resa percentuale della reazione.

93,0%

07. 8,0 moli di un idrocarburo di formula C₄H_x reagiscono con ossigeno secondo la reazione:



Sapendo che si producono 720 g di acqua, determinare la formula dell'idrocarburo.

C₄H₁₀

08. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Bilanciamento delle reazioni chimiche, reagente limitante, resa di una reazione.

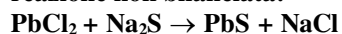
Bilanciamento delle reazioni chimiche: La somma delle masse dei reagenti che partecipano ad una reazione chimica deve essere uguale alla somma delle masse dei prodotti. È questa la legge di Lavoisier, una delle leggi fondamentali della chimica, con la quale si ammette che durante una reazione, il numero di atomi di un elemento chimico deve rimanere uguale tra reagenti e prodotti. È questo lo scopo fondamentale del bilanciamento: fare in modo che il numero di atomi di un elemento sia uguale tra reagenti e i prodotti. A tale scopo bisogna inserire prima delle formule dei vari composti dei numeri chiamati coefficienti (coefficienti stechiometrici), che indicano il numero di molecole coinvolte nella reazione.

Reagente limitante: Quando si utilizzano quantità di due reagenti, uguali a quelle richieste dalla stechiometria della reazione, i reagenti si consumano completamente tranne ne caso in cui uno dei due reagenti è in eccesso rispetto ad un altro. In questo caso, al termine della reazione uno dei due reagenti si consuma completamente (reagente limitante), mentre parte dell'altro reagente rimane in eccesso (reagente in eccesso). Inoltre, la quantità di prodotti che si ottiene è limitata dal reagente che si consuma completamente (reagente limitante), infatti, quando questo reagente è esaurito, la reazione si arresta e non possono formarsi ulteriori quantità di prodotto

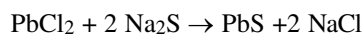
$$Resa \% = \frac{\text{grammi ottenuti}}{\text{grammi teorici}} \cdot 100$$

Resa di una reazione:

09. Una soluzione acquosa contenente 1.80 g di PbCl_2 viene trattata con un eccesso di Na_2S secondo la seguente reazione non bilanciata:



Si recuperano per filtrazione 1.00 g di PbS . Calcolare la resa percentuale della reazione.

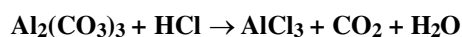


se da PbCl_2 si ottiene PbS da X grammi se ne ottengono 1,00 g

$$278,1 : 239,3 = X : 1 \quad X = 1,162$$

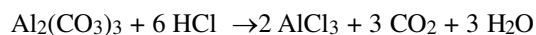
$$1,80 : 1,162 = 100 : x \quad X = 64,6$$

10. Un minerale impuro contiene $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$. Per reazione di 2.50 kg di minerale con un eccesso di HCl gassoso si ottengono 0.55 kg di AlCl_3 , secondo la seguente reazione da bilanciare:



Calcolare la percentuale in massa di $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ presente nel minerale impuro.

Mostrare tutti i passaggi per ottenere il risultato corretto.



$$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 : 2 \text{AlCl}_3 = X : 0,55 \text{Kg} = 550 \text{ g}$$

$$(53,96 + 120 + 60) = X : 550$$

$$233,96 : 133,3 = X : 550 \quad X = 965,3 \text{ g}$$

$$2500 \text{g} : 965,3 = 100 \quad X = 38,61 \%$$

Lezione 015

01. Indicare, tra i seguenti, lo ione idrogenocarbonato:

HCO_3^-

02. Indicare i composti che derivano dall'unione di un metallo con ossigeno:

ossidi basici

03. Per reazione tra un ossido di un non metallo e l'acqua si può ottenere:

un acido ossigenato

04. Il composto Na_2O_2 è:

perossido

05. Indicare le formule dei composti ionici che si formano quando il catione Na^+ si combina con gli anioni bromuro, carbonato e fosfato:

NaBr , Na_2CO_3 , Na_3PO_4

06. Indicare quale formula corrisponde al sodio solfito:

Na_2SO_3

Lezione 016

01. L'anidride carbonica ha formula chimica CO₂. La percentuale in peso di carbonio vale:

27.3%

02. Indicare il numero di ossidazione dello zolfo nella pirite (FeS₂):

-1

03. Indicare la specie in cui il numero di ossidazione di H è diverso da quello delle altre tre:

AlH₃

04. In uno ione molecolare poliatomico, la somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi deve essere uguale:

alla carica dello ione

05. Un composto costituito da ferro e zolfo contiene il 53.73% in peso di Fe. Quindi la sua formula minima è:

Fe₂S₃

06. Si consideri la seguente reazione bilanciata: 2 Al + 6 HCl → 2 AlCl₃ + 3 H₂. Dalla reazione di 1,50 moli di alluminio si produce un volume di H₂ (misurato a 25°C e 1 atm) pari a:

53,9 L

07. Un composto costituito da potassio, zolfo e ossigeno contiene il 36.7% in peso di O e il 44.9% in peso di K. La sua formula minima è:

K₂SO₄

08. Si consideri la seguente reazione bilanciata: P₄ + 6 Cl₂ → 4 PCl₃. Dalla reazione di 1,24g di fosforo (P₄) con 0,06 moli di cloro è corretto affermare che:

Il reagente limitante è il cloro

09. Calcolare la formula molecolare di un composto costituito dagli elementi Hg e I sapendo che la sua massa molare è pari a 655 g/mol e la percentuale in peso del mercurio è pari al 61.3%

Hg₂I₂

10. La percentuale in peso di azoto nel composto di formula C₂H₆N₂ è:

48.2%

11. Il mentolo è l'aroma estratto dalla menta. Le percentuali in peso dei suoi elementi sono: H=12.90%, C=76.86%, O=10.24%. Sapendo che la sua massa molare vale 156.27 g/mol indicare la sua formula molecolare.

C₁₀H₂₀O

12. Si consideri la seguente reazione bilanciata: H₂ + F₂ → 2 HF. Dalla reazione di 3 moli di fluoro (F₂) con 5 moli di idrogeno (H₂) si ottengono 5.82 moli di HF. Il rendimento percentuale vale

97%

13. Calcolare la formula minima di un composto costituito da C, H e Cl sapendo che le percentuali in peso degli elementi sono 38.4 %, 4.84 % e 56.7 %

C₂H₃Cl

14. Stabilire quali tra i seguenti composti hanno la stessa formula minima: C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆

C₂H₂ e C₆H₆

15. Lo ione Fe²⁺ :

può esistere solo allo stato solido

16. Si consideri la seguente reazione bilanciata: CH₄ + 2 O₂ --> CO₂ + 2 H₂O. Dalla reazione di 4 moli di metano con 10 moli di ossigeno si ottengono 3,6 moli di CO₂. Il rendimento percentuale vale:

90%

17. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti: Numeri di ossidazione e regole per il loro utilizzo

Numeri di ossidazione e regole per il loro utilizzo: Esistono due tipi di composti:

1) composti ionici nei quali il numero di ossidazione corrisponde alla carica dello ione cioè al numero di elettroni persi o guadagnati dall'elemento;

2) composti con legami covalenti nei quali il numero di ossidazione degli elementi sono ricavati assegnando gli elettroni di legame all'atomo più elettronegativo.

Per esempio nell'acido cloridrico H—Cl, i due elettroni di legame (uno proveniente dal Cl, l'altro proveniente da H) vengono attirati dal cloro che è l'atomo con maggior elettronegatività. Il numero di ossidazione del cloro (Cl) in questo composto è quindi -1, il numero di ossidazione di H è +1. Il numero di ossidazione di un atomo nei composti covalenti non rappresenta la carica reale di un atomo, ma una carica apparente e non ha significato fisico. Regole utilizzate per assegnare il numero di ossidazione

1) Gli atomi degli elementi allo stato elementare, come K, N₂, Fe, hanno numeri di ossidazione zero.

2) Uno ione monoatomico ha un numero di ossidazione uguale alla carica dello ione. Per esempio Cu²⁺ ha numero di ossidazione +2 mentre Cl⁻ ha numero di ossidazione -1

3) L'idrogeno ha solitamente numero di ossidazione +1; ha invece numero di ossidazione -1 nei composti con i metalli, perché i metalli sono meno elettronegativi (es. NaH, CaH₂)

4) L'ossigeno ha numero di ossidazione -2 in tutti i composti. Le eccezioni riguardano i perossidi, come H₂O₂ o Na₂O₂ dove l'ossigeno presenta numero di ossidazione -1, e nei composti con il fluoro in cui l'ossigeno presenta numero di ossidazione +2 (es. F₂O)

5) Gli alogeni (cloro, bromo, iodio) con l'idrogeno hanno numeri di ossidazione -1, mentre con l'ossigeno presentano valori del numero di ossidazione positivi perché meno elettronegativi (esempio: Cl₂O, anidride ipoclorosa). Il fluoro ha sempre numero di ossidazione -1, perché è l'elemento più elettronegativo.

6) La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi di un composto neutro è uguale a zero.

7) La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi in uno ione poliatomico è uguale alla carica dello ione.

Lezione 017

01. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti: Bilanciamento reazioni di ossidoriduzione

Bilanciamento reazioni di ossidoriduzione: Le reazioni redox sono reazioni in cui si ha uno scambio di elettroni tra due specie chimiche; una specie subisce una reazione di ossidazione, l'altra specie subisce una reazione di riduzione. E' chiaro che se in una reazione chimica, un elemento si riduce acquistando elettroni, dovrà esistere un altro elemento che perdendo elettroni si ossida. Pertanto le reazioni di ossidazione di riduzione devono avvenire contemporaneamente. Esistono due modi per bilanciare le reazioni di ossido-riduzione (redox):

- 1) metodo del numero di ossidazione; fasi: a) assegnare il numero di ossidazione agli atomi che partecipano alla redox: b)bilanciare (se necessario) gli atomi che partecipano alla redox; c)calcolare il numero di elettroni trasferiti per ogni unità formula; d)assegnare i coefficienti stechiometrici all'agente ossidante e all'agente riducente in modo tale da uguagliare il numero di elettroni ceduti e acquistati; e)bilanciare gli altri elementi in accordo con la legge di Lavoisier.
- 2) metodo ione-elettrone (o metodo delle semireazioni). Molte reazioni di ossido-riduzione hanno luogo in soluzione acquosa e si verificano tra ioni. In questo caso è conveniente separare la reazione in due semireazioni: una di ossidazione e l'altra di riduzione. Le due semireazioni vengono bilanciate separatamente e poi sommate per ottenere l'equazione ionica netta bilanciata. Per il bilanciamento bisogna:a) bilanciare gli elettroni (in modo tale da conservare degli elettroni scambiati) ; b)bilanciare le cariche (in modo tale da conservare la carica elettrica) c) bilanciare le masse (legge di Lavoisier)

Lezione 018

01. Determinare i grammi di oro che si "sciolgono" in 200 mL di una soluzione 0.15 M di KCN, secondo la reazione (da bilanciare): $\text{Au} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{CN})_4^- + \text{OH}^-$

1.48 g

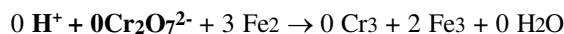
02. In laboratorio si decide di far reagire dello stagno metallico con acido nitrico secondo la reazione REDOX da bilanciare (usando i numeri di ossidazione):



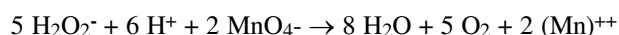
Calcolare il volume totale di gas prodotto a $P=2\text{atm}$ e $T=35^\circ\text{C}$ nell'ipotesi che si facciano reagire 20 g di stagno con una soluzione acquosa di HNO_3 ottenuta sciogliendo 15 mL di HNO_3 concentrato, liquido (densità $1,51 \text{ g/cm}^3$), in acqua fino a ottenere 250 mL di soluzione.

Calcolare infine le pressioni parziali dei due gas NO e NO_2 .

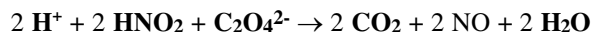
03. Bilanciare la seguente reazione REDOX: $\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$



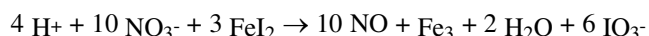
04. Bilanciare la seguente reazione REDOX: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{MnO}_4^- \Rightarrow \text{O}_2 + \text{Mn}^{++} + \text{H}_2\text{O}$



05. Bilanciare la seguente reazione REDOX: $\text{H}^+ + \text{HNO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$



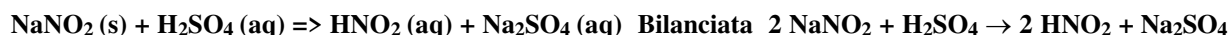
06. Bilanciare la seguente reazione REDOX: $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{FeI}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{IO}_3^-$



07. In laboratorio si fa reagire acido nitroso (HNO_2) con permanganato di potassio (KMnO_4) in base alla seguente reazione REDOX da bilanciare con i numeri di ossidazione:



Allo scopo si aggiungono 120 g di KMnO_4 a una soluzione acquosa di acido nitroso ottenuta al momento facendo reagire del nitrito di sodio (NaNO_2) con H_2SO_4 secondo la reazione da bilanciare (senza numeri di ossidazione):



Calcolare la quantità in grammi di NaNO_2 da aggiungere in modo che l' HNO_2 prodotto sia stechiometrico con la quantità di KMnO_4 utilizzata. Calcolare infine la concentrazione di ioni Mn^{2+} nell'ipotesi che il volume finale della soluzione sia pari a 300 mL.

Si ipotizzi che la quantità di H_2SO_4 da aggiungere sia in netto eccesso.

$$\text{Moli } \text{KMnO}_4 = 120 \text{ g} / 158 \text{ g/mol} = 0,759$$

$$0,759 \text{ mol: } 158 \text{ g/mol } \text{KMnO}_4 = x: 119 \text{ g/mol } \text{MnO}_4$$

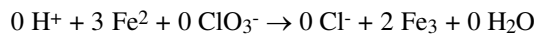
$$x = 0,572 \text{ mol } \text{MnO}_4 \text{ (uguali a moli di } \text{H}_2\text{NO}_2)$$

$$\text{Moli } \text{NaNO}_2 = 0,572 \times 2 = 1,144 \text{ mol}$$

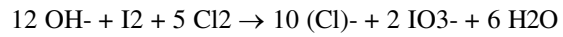
$$1,144 \times (23 \text{ g/mol} + 14 \text{ g/mol} + 16 \times 2 \text{ g/mol}) = 94,24 \text{ g}$$

$$\text{mn}^{2+} = 0,572 \text{ mol} / 0,300 \text{ l} = 1,91 \text{ M}$$

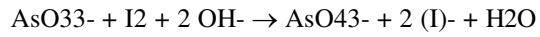
08. Bilanciare la seguente reazione REDOX: $\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- \Rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$



09. Bilanciare la seguente reazione REDOX: $\text{OH}^- + \text{I}_2 + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{Cl}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$



10. Bilanciare la seguente reazione REDOX: $\text{OH}^- + \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 \Rightarrow \text{I}^- + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$



Lezione 019

01. Quale delle seguenti sostanze ha il punto di ebollizione più basso?

I₂

02. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Interazioni intermolecolari: forze di Van der Waals, legame a idrogeno. Correlazione struttura sostanza-proprietà chimico-fisiche

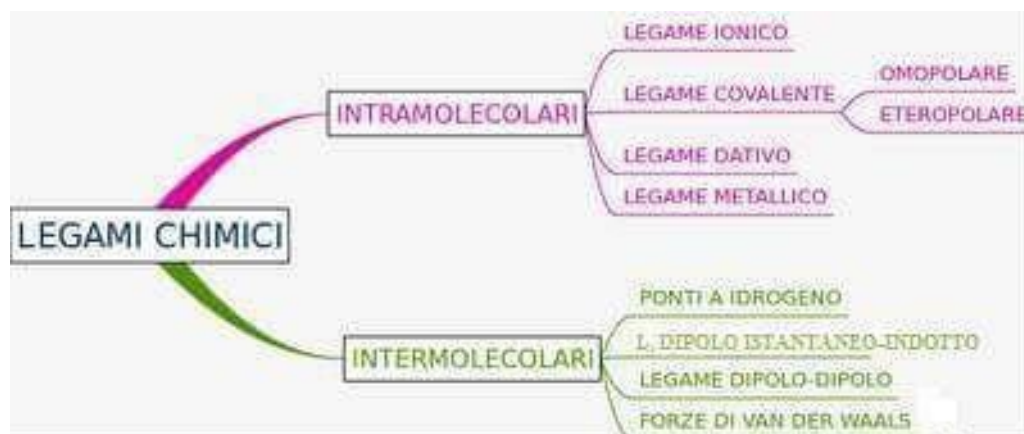
Con il termine generico di legami intermolecolari si intendono le forze attrattive tra molecole. Allo stato gassoso molto rarefatto le molecole sono dotate di elevata energia cinetica e sono indipendenti le une dalle altre. Allo stato liquido e allo stato solido la situazione è decisamente diversa: in questi stati la maggior compattezza e la minor mobilità delle molecole è da imputarsi a interazioni tra esse. Tali interazioni riguardano sia molecole polari che molecole non polari e sono conosciute genericamente con il nome di forze di Van der Waals. Le forze di Van der Waals sono interazioni molto deboli e hanno un'energia ($0,1 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) che è mediamente cento volte inferiore a quella di un legame covalente o ionico ($100 - 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$). Le forze di Van der Waals hanno un breve raggio d'azione e la loro intensità diminuisce rapidamente all'aumentare della distanza. Esistono tre tipi di forze di Van der Waals:

interazione dipolo-dipolo

interazione dipolo permanente-dipolo indotto

interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto (forze di London)

Un particolare tipo di interazione dipolo-dipolo è il: legame a idrogeno



Classificazione dei legami chimici

Nei solidi molecolari e nei liquidi le intensità delle forze di Van der Waals sono generalmente maggiori all'aumentare della grandezza degli atomi e delle molecole coinvolte. Ad esempio, man mano che il numero atomico dei gas nobili aumenta, aumenta anche la forza del legame di Van der Waals. Ciò è dovuto al fatto che negli atomi più pesanti gli elettroni più esterni sono attratti meno fortemente dal nucleo e sono possibili dipoli istantanei e dipoli indotti più grandi. Per questo motivo l'argon solido fonde a -184°C , temperatura di fusione considerevolmente più alta di quella dell'elio.

Lezione 020

01. Il numero di ossidazione del cloro nel composto KClO_4 vale:

7

02. Il numero di ossidazione del manganese nello ione permanganato MnO_4^- vale:

7

03. Il numero di ossidazione del cromo nello ione dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vale:

6

04. Il numero di ossidazione dell'ossigeno nella molecola d'acqua vale:

-2

Lezione 021

01. L'atomo di zolfo nella molecola SO_3 è ibridato sp^2 . La molecola è quindi:

Trigonale piana

02. Stabilire quali delle seguenti molecole: C_2H_4 , N_2 , C_2H_2 in base alle loro formule di Lewis contengono un triplo legame.

N_2 e C_2H_2

Lezione 022

01. Stabilire quale di queste affermazioni relative allo ione fosfato, PO_4^{3-} , è ERRATA:

è caratterizzato da legami ionici P-O

02. Indicare la molecola tetraedrica:

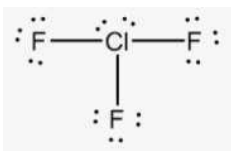
CF_4

03. Indicare in quale specie l'atomo centrale non raggiunge l'ottetto:

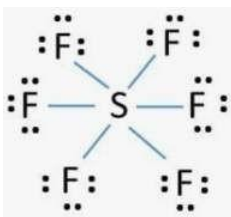
BF_3

04. Scrivere le formule di struttura di Lewis delle molecole seguenti: ClF_3 , SF_6 , XeF_4 , H_3PO_4

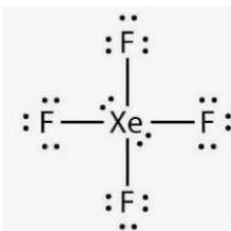
ClF_3



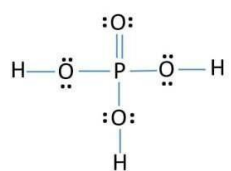
SF_6



XeF_4



H_3PO_4



Lezione 023

01. Indicare in quale delle seguenti sostanze il legame è dovuto principalmente a forze elettrostatiche:

Cloruro di sodio

02. Quando si fa fondere un solido molecolare, l'energia assorbita serve a:

vincere le forze di attrazione tra le molecole

03. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti: Solidi covalenti, solidi molecolari

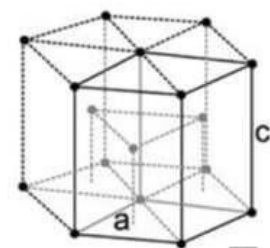
Solidi covalenti: Un corpo allo stato solido è un materiale che ha forma propria, è incompressibile, rigido e presenta un proprio volume. Le particelle che costituiscono il reticolo cristallino di un solido sono animate da un moto oscillatorio (e può esistere anche un moto rotatorio) attorno ad un punto (nodo reticolare) che viene assunto come rappresentativo della posizione (media) della particella nel reticolo cristallino. I solidi covalenti sono caratterizzati dal fatto che i nodi reticolari sono occupati da atomi (uguali o diversi) legati fra loro con legami covalenti. Poiché i valori delle energie di tali legami (ovvero le energie di legame) sono di norma assai elevati, in questa classe si trovano sostanze con elevatissime temperature di fusione (come ad esempio il carburo di silicio 2600°C e il diamante 3500°C), durissime (come ad esempio il diamante, la silice e il carburo di silicio) e con notevoli proprietà isolanti, sia termiche (eccetto il diamante) che elettriche, perché gli elettroni, tutti impegnati nei legami covalenti fra gli atomi, non sono mobili entro il cristallo. Ogni cristallo covalente, come ogni cristallo ionico ed ogni cristallo metallico, può essere considerato una molecola gigante.

Solidi molecolari: In un solido molecolare i nodi reticolari sono occupati da molecole legate fra loro da tipi diversi di legame tutti deboli (forze di Van Der Waals e legami di idrogeno) coesistenti o meno nello stesso cristallo. Le energie reticolari hanno per lo più valori di pochi KJ/mol e di conseguenza i solidi molecolari hanno basse temperature di fusione, non sono duri e non sono conduttori (infatti gli elettroni passano assai difficilmente da una molecola all'altra). Inoltre, i solidi molecolari con basse energie di legame tendono a sublimare.

04. Mostrando tutti i passaggi matematici, calcolare il fattore di impaccamento di un reticolo cristallino esagonale compatto.

Nel caso del reticolo esagonale compatto (EC), indicando con a il lato dell'esagono di base e con c l'altezza della cella, si ottiene:

Reticolo esagonale
compatto (EC)



$$a = 2R \quad c = \sqrt{\frac{2}{3}} 4R$$

$$\text{volume occupato} = 6 \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$\text{volume cella} = \left(\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \right) \times c$$

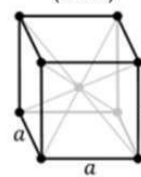
$$APF = 100 \times \frac{\frac{24}{3} \pi R^3}{\frac{3\sqrt{3}}{2} (4R^2) \times \left(\sqrt{\frac{2}{3}} 4R \right)} = 74\%$$

05. Mostrando tutti i passaggi matematici, calcolare il fattore di impaccamento di un reticolo cristallino cubico a corpo centrato.

Nel caso di cella cubica a corpo centrato (CCC) in ogni cella ci sono 8 atomi ai vertici e 1 atomo al centro, per un totale di

9. Di questi 9 atomi solo quello centrale è interamente contenuto nella cella, mentre gli altri atomi occupano la cella solo con 1/8 del loro volume, per cui:

Reticolo cubico a corpo centrato (CCC)



$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} R$$

$$\text{volume occupato} = 2 \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$\text{volume cella} = a^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}} R^3$$

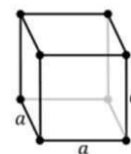
$$APF = 100 \times \frac{\frac{8}{3} \pi R^3}{\frac{64}{3\sqrt{3}} R^3} = 68\%$$

06. Mostrando tutti i passaggi matematici, calcolare il fattore di impaccamento di un reticolo cristallino cubico semplice.

Il reticolo cubico semplice detto anche cella primitiva la cui cella unitaria è costituita da un cubo ai cui vertici vi sono 8 atomi, molecole o ioni con cui cristallizzano il polonio e molti composti ionici come il cloruro di cesio. Il fattore di impaccamento atomico APF ovvero la frazione del volume della struttura cristallina occupata dagli atomi è dato dalla formula:

$$APF = \frac{N_{\text{atomi}} V_{\text{atomo}}}{V_{\text{cella unitaria}}}$$

Reticolo cubico semplice (CS)



$$a = 2R$$

$$\text{volume occupato} = 1 \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$\text{volume cella} = a^3 = 8R^3$$

$$APF = 100 \times \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{8R^3} = 52.4\%$$

07. Discutere della struttura chimica e delle proprietà della silice SiO₂.

La silice è un composto formato tra il silicio e l'ossigeno con formula SiO₂, è inoltre il maggiore componente del quarzo e del vetro, poiché il silicio appartiene allo stesso gruppo del Carbonio, esso è tetravalente quindi forma quattro legami

08. Discutere dei solidi covalenti fornendo gli opportuni esempi.

In questi solidi non sono individuabili singole molecole ma atomi che nel cristallo sono legati tramite legami di natura covalente, quindi il cristallo può essere visto come un'unica macromolecola, l'energia dei legami nei cristalli covalenti è molto elevata, tutti questi solidi hanno un elevato punto di fusione, estrema durezza ed eccetto il diamante ottime caratteristiche termiche ed elettriche. Alcuni esempi sono: il diamante, la silice, la grafite.

09. Discutere dei solidi molecolari fornendo gli opportuni esempi.

Un solido molecolare è un cristallo formato non da atomi o ioni ma formato da molecole unite tra loro da legami deboli, queste molecole possono essere polari o non polari e interagiscono fra loro in base alla propria natura. Le molecole polari formano legami dipolo-dipolo e legami idrogeno, mentre quelle non polari sono soggette alle più deboli forze di London, sono solitamente soffici, hanno punti di fusione bassi e sono scarsi conduttori di elettricità. Alcuni esempi sono gli alcani e l'anidride carbonica che presentano legami dipolo-dipolo, lo iodio legato da forze di London, acqua e saccarosio legami idrogeno

**10. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:
Strutture cristalline, reticoli di Bravais.**

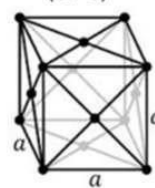
Strutture cristalline: Quasi tutti i minerali hanno una struttura cristallina, cioè un'«impalcatura» di atomi regolare e ordinata. Da questa struttura invisibile si origina la forma esterna del minerale, che è invece ben visibile e altrettanto regolare e che viene chiamata abito cristallino o cristallo. Un cristallo, quindi, è un solido geometrico con facce, spigoli e vertici che si originano per la crescita progressiva, atomo dopo atomo per miliardi di volte, di una struttura tridimensionale elementare di dimensioni infinitesime. Ogni volta che un minerale può accrescersi senza ostacoli si sviluppa in cristalli singoli, perfettamente formati. Se invece la crescita è ostacolata per lo sviluppo contemporaneo di altri cristalli, ne risulta una massa di individui fittamente aggregati, nei quali non è possibile riconoscere l'abito cristallino senza opportuni strumenti. La struttura interna di un cristallo di un qualunque minerale è quindi caratterizzata da una disposizione degli atomi nello spazio che si ripete a intervalli regolari lungo più direzioni. La struttura tridimensionale che così si realizza viene genericamente chiamata reticolo cristallino e si presenta come allineamenti regolari di atomi. Lungo queste file regolari gli atomi, della stessa natura o di natura diversa, si susseguono a distanze fisse e sono separati da spazi vuoti. L'esempio riportato in figura si riferisce alla struttura cristallina del minerale salgemma, che corrisponde al composto chimico cloruro di sodio. In questo caso le file regolari di atomi sono orientate nello spazio secondo tre direzioni tra loro ortogonali, tanto da disegnare delle minuscole celle di forma cubica (con un atomo in ogni vertice). L'esistenza di atomi diversi per dimensioni e struttura elettronica dà origine a reticoli cristallini diversi. Anche le forme degli abiti cristallini, di conseguenza, sono molteplici e spesso complesse, ma tutte rispondono a leggi di simmetria che governano l'organizzazione reticolare estesa in modo indefinito nello spazio. Senza entrare in dettaglio nel complesso ma affascinante campo della Cristallografia, ricordiamo che le distribuzioni possibili di atomi nello spazio per formare un minerale non sono infinite: diversi abiti cristallini risultano così distribuiti in 32 differenti «classi», ognuna delle quali è caratterizzata da una o più forme cristalline semplici (cubi, prismi, piramidi). In una medesima classe, forme semplici possono risultare combinate in numerose forme cristalline composte.

Reticoli di Bravais: il mineralogista Auguste Bravais stabilì che le particelle costituenti i cristalli fossero le molecole chimiche: esse non sarebbero state a diretto contatto le une con le altre, ma separate da spazi vuoti e disposte regolarmente nelle tre direzioni dello spazio. In un solido cristallino è possibile riconoscere un'unità fondamentale, detta cella elementare, con forma geometrica semplice (cubo, parallelepipedo), che si ripete regolarmente nelle tre direzioni dello spazio. Il luogo dei vertici delle celle elementari, replicate un numero enorme di volte, forma il reticolo cristallino. I vertici delle celle elementari che compongono il reticolo sono costituiti da atomi, ioni o gruppi complessi. Bravais dimostrò che nello spazio tridimensionale sono possibili soltanto 14 tipi di celle elementari (reticoli di Bravais), 7 primitivi o semplici e 7 derivati da traslazione e compenetrazione di due o più reticoli semplici. L'ipotesi che tutti i cristalli avrebbero avuto origine dal regolare ripetersi di 14 diversi tipi di celle elementari fu in seguito confermata da esperienze sulla diffrazione dei raggi X compiute dal fisico tedesco Max von Laue e dal britannico William Lawrence Bragg.

11. Mostrando tutti i passaggi matematici, calcolare il fattore di impaccamento di un reticolo cristallino cubico a facce centrate.

Nella cella cubica a facce centrate (CFC) ci sono 6 atomi al centro, ognuno contenuto per metà nella cella (condivisi con le celle adiacenti alle rispettive 6 facce), e 8 atomi ai vertici, ognuno contenuto per un ottavo nella cella (condivisi con le 8 celle adiacenti all'angolo), per cui il numero di atomi è:

Reticolo cubico a facce centrate (CFC)



$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} R$$

$$\text{volume occupato} = 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$\text{volume cella} = a^3 = \frac{64}{2\sqrt{2}} R^3$$

$$APF = 100 \times \frac{\frac{16}{3} \pi R^3}{\frac{64}{2\sqrt{2}} R^3} = 74\%$$

Lezione 024

01. Il silicio, Si, allo stato solido è un solido:

covalente

02. Quanti atomi sono contenuti nella cella elementare di un reticolo cristallino cubico a facce centrate?

4

03. Quanti atomi sono contenuti nella cella elementare di un reticolo cristallino cubico a corpo centrato?

2

04. Il potassio, K, allo stato solido è un solido:

metallico

05. Un solido cristallino duro, fragile, poco volatile, cattivo conduttore elettrico allo stato fuso ma buon conduttore allo stato liquido è presumibilmente un solido:

ionico

06. In un solido metallico:

gli ioni metallici occupano posizioni definite mentre gli elettroni sono liberi di muoversi all'interno del reticolo

07. Lo iodio, I₂, allo stato solido è un solido:

molecolare

08. Il cloruro di calcio, CaCl₂, allo stato solido è un solido:

molecolare

09. Una soluzione è chiamata satura quando:

contiene disciolta la massima quantità di un dato soluto

10. Il fattore di impaccamento, APF, in un reticolo cubico a facce centrate vale:

74%

11. In un reticolo cubico a corpo centrato, la relazione tra la costante reticolare "a" e il raggio atomico R sono legate tra loro attraverso la relazione:

$a = 4R/\sqrt{3}$ sqrt=radice quadrata

12. Lo studente dimostri di conoscere i seguenti argomenti:

Metalli, Semiconduttori e Isolanti

I vari materiali si distinguono tra conduttori e isolanti sulla base di quanta resistenza oppongono al movimento delle cariche elettriche attraverso di loro.

Dal punto di vista microscopico questa proprietà è legata alla disponibilità di portatori di carica liberi di muoversi all'interno del materiale, cioè di particelle elettricamente cariche che possano attraversare il materiale senza incontrare ostacoli. Qualsiasi fenomeno di corrente elettrica e di conseguente trasferimento di carica può essere spiegato con la migrazione dei portatori da una parte all'altra del corpo conduttore. In un metallo, esempio emblematico di materiale conduttore, ogni atomo mette a disposizione i propri elettroni esterni per dividerli con tutti gli altri. Questo fa sì che,

da una parte, i nuclei vengono tenuti insieme da una specie di "colla elettronica", mantenendo stabili le proprie posizioni secondo una spaziatura regolare; d'altro canto gli elettroni non sono vincolati a rimanere vicini all'atomo cui originariamente appartenevano e possono funzionare da portatori. Tuttavia questa non è l'unica possibilità. Nei semiconduttori, come il silicio, i legami tra gli atomi sono covalenti, il che significa che gli elettroni che ne sono responsabili sono strettamente localizzati tra un atomo e l'altro e non sono in genere liberi di muoversi. La situazione cambia quando si alza la temperatura, cioè quando gli atomi acquistano agitazione termica. Può accadere allora che alcuni elettroni vengano "sbalzati" dalla loro sede naturale e si rendano disponibili alla conduzione. Il posto vacante lasciato dall'elettrone che prende il nome di lacuna non rimane però passivamente immobile: dotata di carica positiva a causa dello sbilanciamento delle cariche, la lacuna può venire occupata dall'elettrone di un legame vicino e propagarsi come un portatore di carica positiva come indicato.

13. Che cosa sono i semiconduttori e cosa si intende per "drogaggio"? Fornire una descrizione accurata del meccanismo di funzionamento fornendo gli esempi opportuni.

I semiconduttori sono sostanze solide la cui conducibilità elettrica è intermedia fra quella di un metallo e quella di un isolante. Pertanto un semiconduttore è un materiale che non conduce l'elettricità bene come un conduttore (che dispone di molti elettroni di conduzione) liberi di muoversi al loro interno, però lo fa meglio di un isolante. Sono semiconduttori il silicio e il germanio, che a temperatura molto bassa si comportano come isolanti, mentre a temperatura ambiente alcuni elettroni acquistano abbastanza energia da consentire il passaggio di una debole corrente elettrica.

Semiconduttori di tipo n e di tipo p :Il numero di questi elettroni, i portatori di carica, può essere ulteriormente aumentato se si inseriscono nel semiconduttore un certo numero di atomi di tipo diverso, cioè il materiale viene "drogato" con impurità. La struttura del silicio o del germanio è regolare; ogni atomo è legato ad altri 4 vicini. Se si sostituiscono alcuni atomi di silicio con atomi di arsenico, per esempio, il numero di elettroni di conduzione aumenta; l'arsenico è, infatti, un donatore di elettroni, perché possiede 5 elettroni nel guscio più esterno, 4 dei quali si legano agli atomi della struttura del silicio, mentre uno resta libero e si aggiunge ai portatori di carica. Poiché gli elettroni hanno carica negativa, un semiconduttore così drogato si dice di tipo n. Se, invece, si aggiungono al silicio degli atomi di boro, si verifica un fenomeno più strano. Il boro ha solo 3 elettroni esterni, e quindi si lega a 3 atomi di silicio; il quarto legame è "vuoto", e costituisce una lacuna nel materiale. Un elettrone di un altro atomo può occupare questo spazio libero, ma nel farlo crea un altro spazio nel punto da cui si è mosso: è come se la lacuna si fosse spostata in direzione opposta a quella del moto dell'elettrone. Ma un moto di cariche negative in un verso equivale a un moto di cariche positive in verso opposto, e quindi è come se le lacune fossero cariche positivamente. I materiali come il boro si dicono accettori, e il semiconduttore drogato in questo modo si dice di tipo p. Unendo un semiconduttore di tipo n e uno di tipo p si ottiene una giunzione p-n, su cui si basano i diodi e i transistor a semiconduttore, elementi che sono i costituenti essenziali dei circuiti integrati, contenuti in tutte le apparecchiature elettroniche moderne. In sintesi: i circuiti integrati, componenti di base di apparecchi elettronici e computer, sono formati da un gran numero di diodi e transistor a semiconduttore, a loro volta ottenuti da giunzioni p-n, realizzate avvicinando molto intimamente un semiconduttore di tipo p e uno di tipo n.

Conduzione nei semiconduttori :La corrente elettrica è di solito dovuta al solo moto degli elettroni; la conduzione nei metalli e quella nei semiconduttori si distinguono essenzialmente per le bande di energia occupate dagli elettroni di conduzione. In un cristallo metallico gli elettroni di valenza degli atomi che lo costituiscono sono distribuiti su orbitali estesi a tutto il cristallo, su ciascuno dei quali possono esistere (per il principio di Pauli) soltanto 2 elettroni. Questi orbitali costituiscono i livelli energetici su cui si trovano gli elettroni che danno luogo al legame metallico. Il numero degli orbitali metallici è straordinariamente grande (ed è pari al numero di atomi che costituiscono il cristallo) e la differenza di energia fra due orbitali successivi è straordinariamente piccola. Consideriamo ora, semplificandolo al massimo, lo schema di formazione di un cristallo metallico da atomi isolati, ad esempio di litio. Un atomo isolato di litio nel suo stato fondamentale ha un elettrone di valenza sullo strato 2s, di energia E (si veda figura seguente). Due atomi di litio, legandosi, hanno a disposizione due orbitali, e poiché gli elettroni vanno ad occupare le posizioni di minima energia, essi occupano l'orbitale di minima energia lasciando non occupato l'altro orbitale possibile. Tre atomi di litio legandosi hanno a disposizione 3 orbitali, ed i tre elettroni di valenza occupano totalmente l'orbitale di più bassa energia disponibile, parzialmente l'orbitale successivo e lasciano libero il terzo. N atomi di litio avranno a disposizione N orbitali, con valori di energia vicinissimi, ed i loro N elettroni di valenza occuperanno gli orbitali di più bassa energia, lasciando liberi gli altri. Si ha così nel caso del litio (allo zero assoluto), una banda di energie occupata per metà, detta banda di valenza. Se in una specie atomica lo stato s è completo ed esistono anche elettroni p (ad esempio Al: 3s² 3p), con ragionamento analogo a quello fatto nel caso del Li, si ha una banda di energia totalmente occupata costituita dagli elettroni s ed una banda successiva costituita dall'insieme degli elettroni p, che sarà occupata totalmente o parzialmente a seconda del numero di questi. Le successive bande, in un generico metallo, possono sovrapporsi, essere adiacenti o essere separate da una differenza di energia ΔE. Inoltre, gli elettroni di valenza degli atomi che costituiscono il cristallo possono occupare totalmente o parzialmente i livelli a disposizione, e ciò è determinante agli effetti della conducibilità elettrica. Se mediante

una pila elettrica si stabilisce una differenza di potenziale fra due punti di un metallo, cioè si crea fra essi un campo elettrico, gli elettroni subiscono una istantanea accelerazione (cui corrisponde un aumento del loro contenuto di energia) e iniziano a muoversi nella direzione del campo (passaggio di corrente). È chiaro che ciò può avvenire soltanto se gli elettroni sono in grado di poter assorbire detti aumenti di energia, cioè se esistono livelli energetici vuoti (banda di conducibilità) corrispondenti ai loro nuovi, maggiori contenuti di energia. Ciò si verifica se gli elettroni occupano solo parzialmente la banda di valenza (caso del Li, in cui gli elettroni occupano $N/2$ orbitali degli N disponibili). Se la banda di valenza è totalmente occupata, si possono invece avere 3 casi: il cristallo può essere conduttore, non conduttore (isolante), semiconduttore. Se la banda totalmente occupata è sovrapposta o è adiacente con la successiva banda vuota, gli elettroni possono passare da un livello all'altro con piccolissima spesa di energia, ed il cristallo è conduttore. Se la banda totalmente occupata è separata dalla banda successiva vuota da una zona proibita corrispondente ad un salto di energia ΔE possono aversi due casi: a) se il valore di ΔE è elevato (alcuni eV) il cristallo è non conduttore (isolante), e non è quindi un metallo (ad esempio il diamante: 7 eV); b) se il valore di ΔE non supera 1,5 eV, allora è possibile, con una ragionevole spesa di energia, far passare elettroni dalla banda piena alla banda vuota, ed il cristallo è un semiconduttore (ad esempio germanio 0,72 eV, silicio 1,1 eV). Quanto ora detto spiega perché nei semiconduttori ad un aumento di temperatura, cioè dell'energia media degli elettroni, corrisponde un aumento di conduttività elettrica, e perché per essi non sia valida la legge di Ohm. Semiconduttori impuri o estrinseci Il meccanismo di semiconduzione ora descritto si riferisce a semiconduttori puri (o intrinseci). Aggiungendo ad un semiconduttore puro piccole quantità di atomi diversi da quelli che lo costituiscono, e che possiedano particolari caratteristiche elettroniche (rendendo così difettivo il reticolo cristallino), si hanno semiconduttori impuri o estrinseci, con proprietà particolari dovute ai nuovi livelli energetici introdotti dagli atomi aggiunti.

Lezione 025

01. Una massa di CO_2 (88 g) a 0°C e alla pressione atmosferica occupa il volume di 44.8 L. Indicare quale volume occupa nelle stesse condizioni una massa di metano (CH_4) di 32 g.

44.8 L

02. Il metano brucia secondo la reazione (da bilanciare): $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Se si bruciano 6 L di CH_4 misurati alla temperatura di 308 K e alla pressione di $1.01 \cdot 10^5$ Pa quali sono i volumi di O_2 consumato e di CO_2 formata, misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione?

12 L O_2 , 6 L CO_2

03. Un minerale che contiene il 2.50 % (m/m) di zolfo, brucia secondo la reazione: $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$ Quanti grammi di aria sono necessari per la combustione di 1.00 Kg di minerale? (composizione dell'aria (Volume/Volume): 21.0% O_2 , 79.0% N_2)

107.0 g

04. Una stanza ha dimensioni 3.05 m x 3.05 m x 2.43 m e si trova alla temperatura di 25.0°C . Al suo interno, la pressione totale è di 101325 Pa, mentre la pressione parziale dell'argon è di 1.01325 kPa. Indicare le moli di argon presente nella stanza:

9.24 moli

05. A -273.15°C la pressione P del gas perfetto diviene eguale a:

0 Pa

06. Mescolando due gas che non reagiscono tra loro si ottiene:

sempre una soluzione

07. Le principali sostanze che compongono l'aria sono:

diossigeno e diazoto

08. Indicare quante molecole di azoto sono contenute in una mole di diazoto:

6.02×10^{23}

09. Un pallone perfettamente elastico, a 27.0°C e 1 atm di pressione, ha un volume di 5.00 L. Indicare il suo volume nell'atmosfera dove la pressione è di 0.50 atm e la temperatura è di -53.0°C :

7.33 L

10. Mescolando il contenuto di una bombola di ossigeno e quello di una bombola di idrogeno si ottiene:

una soluzione indipendentemente dal fatto che le molecole siano biatomiche

11. Una determinata quantità di idrogeno, posta in un recipiente di volume V_1 , esercita, alla temperatura T_1 , una pressione P_1 . Se la stessa quantità di idrogeno viene posta in un recipiente di volume $2 V_1$, alla stessa temperatura T_1 , la pressione P_2 :

è la metà

12. Che cosa afferma la "legge di Dalton" dei gas ideali?

La legge di Dalton afferma che: quando due o più gas vengono mescolati in unico recipiente, senza che tra essi avvenga alcuna reazione chimica, la pressione totale esercitata dalla miscela gassosa è uguale alla somma delle pressioni parziali esercitate dai singoli componenti. In altri termini: $P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$

In questa equazione, il componente *imo*, si comporta dunque come se fosse da solo e contribuisce alla pressione totale in proporzione al numero di moli.

Inoltre, la pressione parziale di ciascun gas che fa parte di una miscela di gas a comportamento ideale, è uguale alla pressione che quel gas eserciterebbe se occupasse da solo il volume occupato dalla miscela.

Per ciascuno degli *n* gas presenti in una miscela gassosa è applicabile l'equazione di stato *e*, indicando con *n_i* e *P_i* il numero di moli e la pressione parziale del componente *imo* e con *V* il volume occupato dalla miscela gassosa, si può perciò scrivere: $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

Dividendo membro a membro l'equazione precedente per l'equazione: $P_{tot} \cdot V = n_{tot} \cdot R \cdot T$

$$P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \cdot P_{tot}$$

si ottiene:

$$X_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

che indica un modo per determinare la pressione parziale del componente *imo*, dove il rapporto esprime la frazione molare del componente *imo*. Pertanto potremmo scrivere: $P_i = X_i \cdot P_{tot}$

e quindi la pressione parziale di ciascuno dei componenti di una miscela gassosa è data dal prodotto della pressione totale per la frazione molare di quel componente. In altre parole: la pressione parziale del componente *imo* di una miscela gassosa di pressione totale *P_{tot}* è data dal prodotto della frazione molare del componente *imo* per il valore della pressione totale .

13. Che cosa afferma la "legge di Gay-Lussac" sui gas ideali?

La legge di di Gay-Lussac o legge dell'isocora afferma che: a volume costante, la pressione di una data quantità di gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta.

In termini matematici:

$$P_1:T_1 = P_2:T_2$$

in cui:

P₁ = pressione del gas alla temperatura *T₁*

T₁ = temperatura assoluta del gas

P₂ = pressione del gas alla temperatura *T₂*

T₂ = temperatura assoluta del gas

In termini matematici la legge di Gay-Lussac potrebbe essere scritta anche nel seguente modo:

$$P = k \cdot T$$

infatti a volume costante *P* e *T* sono direttamente proporzionali. L'equazione precedente può essere scritta anche come:

$$P/T = k$$

Scrivere $P/T = k$ significa anche scrivere (per due stati generici che indichiamo con i pedici 1 e 2):

$P_1/T_1 = P_2/T_2$ che altro non è che la seguente proporzione vista precedentemente: $P_1:T_1 = P_2:T_2$

In modo analogo alla legge di Charles, Gay-Lussac riuscì a dimostrare sperimentalmente che esiste una relazione matematica tra la pressione di un gas e la sua temperatura in gradi Celsius:

$P_t = P_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)$ nella quale:

α = coefficiente di espansione; è una costante che vale $1/273$

P_0 = pressione del gas alla temperatura di 0°C

P_t = pressione del gas ad una certa temperatura t in $^\circ\text{C}$

In altri termini, mantenendo costante il volume del gas, a ogni incremento di temperatura di 1°C corrisponde un aumento della pressione pari a $1/273$ della pressione esercitata alla temperatura di 0°C .

L'equazione precedente:

$$P_t = P_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)$$

può essere scritta anche come:

$$P_t = P_0 + P_0 \cdot \alpha \cdot t$$

Si nota che quest'ultima è simile all'equazione di una retta:

$$y = y_0 + \alpha \cdot x$$

infatti il prodotto tra P_0 e α è un valore costante poiché entrambi i termini sono costanti.

Pertanto, riportando su un sistema di assi cartesiani i valori della pressione P_t in funzione della temperatura in gradi Celsius t si ottiene una retta che incontra l'asse delle ordinate in P_0 e l'asse delle ascisse alla temperatura di -273°C .

$$P_t = P_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t) \quad \text{ovvero} \quad P_t = P_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{273} \cdot t\right)$$

L'equazione:

$$P_t = P_0 \cdot \left(\frac{273 + t}{273}\right)$$

può essere scritta anche nel seguente modo:

$$P_t = \frac{P_0}{273} \cdot T$$

Ricordando che $273 + t = T$ in cui T = temperatura assoluta, si ha:

P_0 è un valore costante che esprime la pressione del gas alla temperatura di 0°C , quindi il rapporto $P_0/273$ è un valore costante.

Esprimendo la temperatura in Kelvin, la legge di Gay-Lussac afferma quindi che la pressione di un gas mantenuto a volume costante è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta. La relazione matematica tra P_t e T è quindi rappresentabile mediante una retta di pendenza $P_0/273$:

In un piano pressione-volume la legge di Gay-Lussac è rappresentata invece da un segmento parallelo all'asse delle pressioni:

14. Cosa afferma il "principio di Avogadro"? Applicarlo a una reazione chimica in fase gassosa scelta a piacere.

Il principio di Avogadro, o legge di Avogadro, è una delle leggi fondamentali dei gas ideali. Anche la legge di Avogadro, come tutte le leggi dei gas (legge di Boyle, legge di Charles, legge di Gay-Lussac, ecc.), è infatti rigorosamente valida soltanto per gas ideali; tuttavia essa è in prima approssimazione applicabile anche ai gas reali a condizioni prossime a quelle ambiente. L'italiano Amedeo Avogadro nel 1811 ipotizzò che un gas è un insieme di particelle e che: nelle medesime condizioni di temperatura e pressione, volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di molecole. Ciò significa che, per gas a comportamento ideale, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, volume e numero di molecole (e quindi numero di moli) sono direttamente proporzionali. Avogadro chiarisce che gli elementi chimici allo stato gassoso, non sempre sono costituiti da singoli atomi, ma alcuni di essi (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2) sono costituiti da molecole biatomiche. Sempre secondo Avogadro, il volume di un gas dipende, a parità di pressione e temperatura, unicamente dal numero di particelle (atomi o molecole) presenti, mentre risulta indipendente dal tipo di molecola e dalle sue dimensioni. Questa idea è risultata corretta, infatti le dimensioni delle particelle che costituiscono un gas sono molto piccole rispetto alle distanze che le separano. Al tempo di Avogadro (1811) si riteneva cloro e idrogeno fossero costituiti da singoli atomi. Nella reazione tra un volume di idrogeno e un volume di cloro si sarebbe dovuto ottenere un solo volume di HCl . I fatti sperimentali dimostravano invece che dalla reazione si ottengono due volumi di HCl . Avogadro ipotizzò che i gas idrogeno e cloro fossero costituiti da particelle formate da "atomi doppi" che si "liberavano" nel momento di combinarsi gli uni con gli altri. Oggi sappiamo che l'intuizione di Avogadro è corretta e che alcuni gas sono formati da molecole biatomiche (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2). Il principio di Avogadro è sostanzialmente enunciato nell'equazione generale dei gas, allorché si afferma che la mole di ogni specie gassosa a comportamento ideale (che contiene sempre uno stesso numero di molecole) occupa in ogni caso, per definiti valori della temperatura e della pressione, lo stesso volume. Più in particolare, alla temperatura di $0^\circ C$ e alla pressione di 1 atm (che sono le condizioni standard per un gas), una mole di qualsiasi gas occupa un volume di 22,414 litri. Infatti, ricordando che: $P \times V = n \times R \times T$ in cui:

P = pressione = 1 atm

V = volume = ?

n = numero moli = 1 mol

T = temperatura = $0^\circ C = 273,15 K$

R = costante universale dei gas = $0,0821 (L \cdot atm)/(mol \cdot K)$

risulta che: $V = (n \cdot R \cdot T) / P$ Da cui, sostituendo i dati in modo opportuno: $V = (1 \cdot 0,0821 \cdot 273) / 1 = 22,414 L$

La legge di Avogadro afferma che volumi uguali di gas nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono ugual numero di particelle (siano esse atomi o molecole). Pertanto, se si conosce il rapporto fra i pesi di due volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, tale rapporto esprime anche il rapporto fra il peso della singola particella di uno dei due gas e quello della singola particella dell'altro; di conseguenza se è noto il peso molecolare di uno dei due, si calcola immediatamente il peso molecolare dell'altro.

Es. 1) Se si vuole determinare i volumi di Cl_2O che si ottengono dalla reazione completa di 5 volumi di cloro Cl_2 secondo la reazione: $2Cl_2 + O_2 \rightarrow 2Cl_2O$ Dall'equazione bilanciata della reazione chimica è possibile notare che per 2 volumi di cloro che reagiscono si formano 2 volumi di biossido di cloro; ciò significa che per ogni volume di Cl_2 che reagisce si forma un volume di Cl_2O . Pertanto 5 volumi di cloro Cl_2 porteranno alla formazione di altrettanti volumi di Cl_2O .

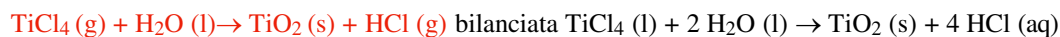
Es. 2) In determinate condizioni di pressione e temperatura 2 moli di Cl_2 occupano un volume di 40,0 litri. Si determini il volume occupato da 3 moli di N_2 nelle medesime condizioni di temperatura e di pressione. Secondo la legge di Avogadro, nelle medesime condizioni di temperatura e pressione, volume e numero di moli sono direttamente proporzionali. Pertanto per risolvere l'esercizio è sufficiente impostare una proporzione: $2 : 40,0 = 3 : X$ da cui: $X = 60,0 L$
Pertanto le 3 moli di N_2 occupano un volume di 60,0 L.

15. Un campione di aria inquinata da anidride solforosa viene fatta gorgogliare ad un flusso di $1.5 m^3/h$ ($25^\circ C$, 1 atm) attraverso una soluzione contenente 220 mL di H_2O_2 15% (peso/volume). Avviene la seguente reazione:



Dopo 2,5 h, l'acido solforico viene titolato con 25 mL di KOH 0.010 M. Calcolare la concentrazione di SO_2 in mg/m^3 presente nell'aria inquinata.

16. Quando il tetracloruro di titanio (TiCl₄) viene aggiunto all'acqua si produce biossido di titanio (TiO₂) come solido bianco e acido cloridrico gassoso sulla base della reazione seguente (da bilanciare)



Calcolare la massa di TiO₂ che si produce dalla reazione di 215 L di TiCl₄ gassoso (volume misurato a 15.5 kPa e 35 °C) con acqua in eccesso.

17. Lo studente dimostri di conoscere la legge di stato dei gas ideali, la sua derivazione dai fatti sperimentali e le sue applicazioni.

La Legge dei gas ideali che è una delle più importanti della Termodinamica, stabilisce che il prodotto tra pressione e volume di un gas perfetto è uguale al prodotto tra il numero di moli, la costante dei gas ideali e la temperatura; tale equazione racchiude in sé le leggi relative alle trasformazioni isoterma, isobara dei gas, non che la legge di Avogadro. Questa legge è detta anche equazione di stato dei gas perfetti. L'equazione dei gas ideali riassume in un'unica formula le quattro leggi dei gas (Boyle, Gay-Lussac, Avogadro). $pV = nRT$ le tre variabili dei gas, ossia p la pressione, T la temperatura, V il volume. Con n indichiamo il numero dimori e con R la costante dei gas perfetti che vale: $R=8,314472 \text{ J/mol} \times \text{K}$. Le unità di misura da usare nel contesto della legge dei gas perfetti sono: i pascal per la pressione P , i metri cubi per il volume V , i Kelvin per la temperatura T , le moli per il numero di moli n .

Tenendo conto che le proprietà richieste dalla definizione di gas ideale sono: a) è costituito da molecole con volume trascurabile (molecole puntiformi); b) le molecole non interagiscono tra loro a distanza (molecole non interagenti); c) le molecole interagiscono con le pareti del recipiente tramite urti perfettamente elastici; d) le molecole sono tutte uguali tra loro; e) le molecole si muovono di moto casuale in ogni direzione. Alla luce dell'equazione di stato, possiamo fornire una definizione alternativa e del tutto equivalente. Diciamo che gas perfetto o gas ideale, un qualsiasi gas che soddisfa l'equazione di stato. Allo stesso modo, un gas si dice ideale se soddisfa la legge di Boyle e le due leggi di Gay-Lussac. La prima applicazione dell'equazione di stato riguarda lo studio degli stati di equilibrio dei gas. Conoscendo due grandezze termodinamiche è sempre possibile ricavare la terza mediante la legge dei gas perfetti. Se manteniamo una delle tre grandezze termodinamiche costante, l'equazione di stato fornisce una perfetta sintesi delle leggi per le trasformazioni isoterme, isobare e isocore. Se manteniamo costante la temperatura, la relazione che si ottiene tra la pressione e il volume è di fatto la legge di Boyle. Se al contrario si pensa di effettuare una trasformazione isobara, e dunque di mantenere costante la pressione, possiamo scrivere la legge dei gas perfetti per lo stato iniziale e per lo stato finale. Stessa logica, si può arrivare ad una legge simile mantenendo costante il volume (trasformazione isocora). Stando alla Legge di Avogadro, se consideriamo due volumi uguali V di gas diversi alla stessa temperatura T e alla stessa pressione p , otteniamo lo stesso valore di n per entrambi i gas. Se il numero di moli n non cambia, vuol dire che non cambia nemmeno il numero di molecole N , infatti vale la relazione $N=N_A n$ dove N_A è il numero di Avogadro

18. La quantità di NO₂ in un campione di aria viene determinata dopo ossidazione ad HNO₃ con H₂O₂ secondo la reazione:



Calcolare la concentrazione in mg/L di NO₂ se sono stati consumati 5.1 mL di una soluzione di NaOH 0.0105 M per neutralizzare l'acido formato da 50 L di aria:

$5,1 \times 0,0105 = \text{mmoli NaOH equivalenti a } 0,5355 \text{ mmoli NO}_2 \text{ cioè } 0,05355 \times 46 = 2,463 \text{ mg NO}_2$

quindi se in 50 litri vi sono 2,463 mg, in 1 litro ve ne saranno X

$X = 2,463/50 = 0,049 \text{ mg/L}$

19. L'alluminio metallico può essere corrosivo da una soluzione acquosa di acido solforico secondo la reazione seguente (da bilanciare): $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2$

Quale volume di H₂ gassoso a 40°C e 1.4 atm si ottiene mescolando da 323.8 g di alluminio con 24 L di soluzione acquosa di H₂SO₄ 0.9 M.

La reazione bilanciata è: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$

323.8 g di Al corrispondono a: $n(\text{mol Al}) = (323.8 \text{ g}) / 26.9815 \text{ g su mol} = 12 \text{ mol}$

La soluzione di acido solforico utilizzata contiene:

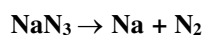
$n(\text{mol H}_2\text{SO}_4) = (24 \text{ L}) \times (1.4 \text{ mol su L}) = 33.6 \text{ mol}$

In base alla reazione bilanciata occorrono 1.5 moli di acido solforico per ogni mole di Al. Quindi l'alluminio è il reagente limitante mentre l'acido è in eccesso (ce ne sono 9.6 mol contro le 9 moli teoriche), Pertanto le moli di H_2 prodotte sono vincolate alle moli di alluminio: $n(\text{mol H}_2) = 3/2 \cdot n(\text{mol Al}) = 9 \text{ mol}$

Il volume di idrogeno si valuta con l'equazione di stato dei gas ideali:

$$\text{Volume H}_2 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{(9 \text{ mol}) \cdot \left(0.08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot (323 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 238.55 \text{ L}$$

20. La sodio azide NaN_3 è un sale tipicamente usato per gonfiare gli airbags delle auto in caso di incidente stradale in quanto può decomporsi secondo la reazione seguente: da bilanciare:



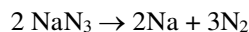
1) Calcolare quanti grammi di sodio azide occorre far esplodere per poter riempire un airbag del volume di 80 L nell'ipotesi che la temperatura sia di 45 °C e la pressione sia di 1,3 atm.

Il sodio prodotto viene neutralizzato facendolo reagire con nitrato di potassio, KNO_3 , secondo la reazione da bilanciare:



Quanti grammi di nitrato di potassio occorre caricare nel dispositivo per distruggere tutto il sodio prodotto dalla reazione 1)?

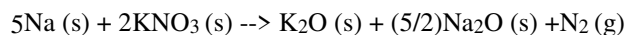
Di quanto aumenta la pressione nell'airbag se si considera anche l'azoto prodotto dalla 2), nell'ipotesi che il volume sia sempre 80 L e la temperatura sia ancora pari a 45 °C?



$$n(\text{N}_2) = PV/RT = (1,3 \cdot 80) / [0,082 \cdot (45 + 273)] = 4 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaN}_3) = (2/3) \cdot n(\text{N}_2) = (2/3) \cdot 4 = 2,67 \text{ mol}$$

$$M(\text{NaN}_3) = n \cdot P.M. = 2,67 \text{ mol} \cdot (23 + 14 \cdot 3) \text{ g/mol} = 173,55 \text{ g}$$



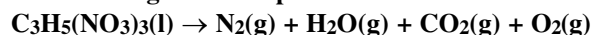
$$n(\text{Na}) = n(\text{NaN}_3) = 2,67 \text{ mol}$$

$$n(\text{KNO}_3) = (2/5) \cdot n(\text{Na}) = (2/5) \cdot 2,67 \text{ mol} = 1,07 \text{ mol}$$

$$m(\text{KNO}_3) = n \cdot P.M. = 1,07 \text{ mol} \cdot (39,1 + 14 + 16 \cdot 3) \text{ g/mol} = 108,18 \text{ g}$$

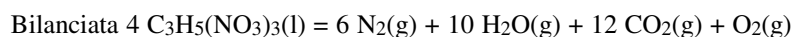
$$n(\text{N}_2) = n(\text{Na})/5 = 2,67 \text{ mol}/5 = 0,53 \text{ mol}$$

21. La nitroglicerina esplode secondo la reazione da bilanciare:



Calcolare il volume totale del gas prodotto a 2.0 atm e 300 °C dalla decomposizione di 73 g di nitroglicerina.

Calcolare inoltre le pressioni parziali di tutte le specie gassose prodotte.



$$n \text{ nitroglicerina} = 227 \text{ g} / 227,09 \text{ g/mol} = 1,00 \text{ mol}$$

$$n \text{ CO}_2 = 1,00 \text{ mol} \cdot 12/4 = 3,00 \text{ mol}$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = 1,00 \text{ mol} \cdot 10/4 = 2,50 \text{ mol}$$

$$n \text{ N}_2 = 1,00 \text{ mol} \cdot 6/4 = 1,50 \text{ mol}$$

$$n \text{ O}_2 = 1,00 \text{ mol} \cdot 1/4 = 0,25 \text{ mol}$$

$$n \text{ totali miscela gassosa} = 7,25 \text{ mol}$$

$$V \text{ miscela gassosa} = 7,25 \cdot 0,0821 \cdot 723 / 1 = 430 \text{ L}$$

oppure

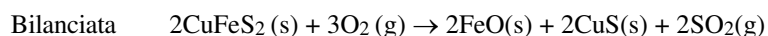
$$V \text{ iniziale nitroglicerina} = 1,00 \cdot 0,0821 \cdot 723 / 1 = 59,33 \text{ L}$$

$$V \text{ finale miscela gassosa} = 59,33 \text{ L} \cdot 7,25 = 430 \text{ L}$$

$$P \text{ miscela gassosa} = 7,25 \cdot 0,0821 \cdot 723 / 2,270 = 189,5 \text{ atm}$$

22. Per ottenere il rame metallico occorre trasformare il minerale calcopirite (CuFeS_2) in solfuro di rame (CuS) secondo la reazione da bilanciare: $\text{CuFeS}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeO}(\text{s}) + \text{CuS}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$:

Quale volume (misurato a 750 °C e 1.4 atm) di anidride solforosa (SO_2) si genera da 1800 kg di calcopirite?



Lezione 026

01. Un aumento della temperatura di un recipiente rigido contenente azoto gassoso provoca un aumento della pressione dell'azoto in quanto:

aumenta l'energia con cui le molecole urtano le pareti del recipiente

02. Lo studente dimostri di conoscere la teoria cinetica dei gas.

La teoria cinetica dei gas è un modello teorico che descrive un gas come un insieme di microscopiche particelle (atomi o molecole) che, nel loro continuo movimento caotico, urtano tra loro e urtano le pareti del recipiente che le contiene, come palline di gomma che rimbalzano; a causa degli urti esse cambiano continuamente direzione e velocità. L'effetto complessivo degli urti delle singole molecole del gas contro le pareti del recipiente che lo contiene rappresenta la pressione del gas; più precisamente, la pressione di un gas in un contenitore è proporzionale al numero di urti delle particelle sull'unità di superficie e nell'unità di tempo, alla loro massa e alla loro velocità media. Le molecole di un gas sono permanentemente in moto, e ciascuna di esse all'istante t possiede una certa energia cinetica, di cui però non è possibile determinare il valore; ciò perché fra le molecole in moto si ha un gran numero di urti elastici e di conseguenza

un continuo, caotico trasferimento di energia cinetica da una molecola all'altra (circa 1010 urti per molecola e per secondo a temperatura e pressione ambiente) Questa situazione fa sì che le molecole non abbiano, ad un dato istante e ad una data temperatura ugual valore dell'energia cinetica; pertanto quando si parla di energia cinetica delle molecole di un gas, essa va intesa sempre come energia cinetica media. A valori diversi dell'energia cinetica ($E_c = \frac{1}{2}mv^2$) di molecole uguali, quindi di stessa massa, corrispondono ovviamente valori diversi della loro velocità.

Secondo la teoria cinetica, per i sistemi materiali costituiti da un numero enorme di particelle (come per i gas), non è possibile determinare per la singola particella la posizione, la velocità e l'energia, tuttavia è possibile stabilire i valori medi delle grandezze dinamiche e cinematiche messe in gioco. In questo modo è stato possibile dimostrare che le variabili macroscopiche (pressione, volume, temperatura) messe in gioco sono strettamente correlate con grandezze microscopiche (energia cinetica, frequenza degli urti, etc.) caratteristiche delle particelle. La teoria cinetica ha permesso infatti di stabilire la relazione esistente tra la pressione P di un gas ideale monoatomico e l'energia cinetica media E_c delle sue particelle:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N_a \cdot E_c$$

dove V è il volume occupato da una mole di gas e N_a è il numero di Avogadro.

Questa relazione è molto importante perché P e V sono due grandezze macroscopiche facilmente misurabili e dal loro prodotto si può ricavare l'energia cinetica media delle particelle del gas considerato. Da questa si può risalire alla relazione esistente tra E_c delle particelle di un gas ideale e la sua temperatura assoluta T .

Infatti è sufficiente ricordare l'equazione generale dei gas perfetti che, per una mole di sostanza, diventa:

$$P \cdot V = R \cdot T$$

Uguagliando i due secondi membri delle due equazioni precedenti, si ha:

$$R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot N_a \cdot E_c$$

$$E_c = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_a} \cdot T$$

da cui:

Poiché R/N_a è una costante (costante di Boltzmann), che si indica con la lettera k , ($k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K) diviene:

$$E_c = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Ciò permette di stabilire che: l'energia cinetica media delle particelle di un gas ideale monoatomico dipende solo dalla temperatura assoluta (non dalla pressione o dal tipo di atomo) ed è a essa proporzionale. Pertanto la temperatura di un corpo è una misura dell'energia cinetica media delle particelle che compongono il gas. Poiché l'unico moto possibile per una particella puntiforme è quello di traslazione, E_c , assume in significato di energia cinetica traslazionale media.

Se le particelle del gas sono pluriatomiche, per esempio biatomiche (H_2 , O_2 , N_2 , ecc.) si comportano come un sistema rigido che può ruotare intorno al comune centro di massa (o baricentro): al moto di traslazione si sovrappone quindi il moto di rotazione.

L'energia cinetica media sarà data in questo caso dalla somma di E_c di traslazione e di E_c di rotazione.

Lezione 027

01. Lo studente dimostri di conoscere il 1° Principio della Termodinamica.

Il primo principio della termodinamica (enunciato da R. Clausius nel 1865) afferma che: l'energia può essere convertita da una forma in un'altra ma non può essere né creata né distrutta.

Ogni sistema ha un suo contenuto di energia (energia interna, U) dovuta a tutti i contributi di energia legati al suo stato: energia dovuta al legame tra nucleo ed elettroni, energia nucleare, energia cinetica, ecc.

Il valore dell'energia U di un sistema non è noto; questo però non costituisce una limitazione in quanto la termodinamica si occupa soprattutto delle differenze di energia tra due stati diversi e non ai valori assoluti dell'energia in ciascuno stato.

Quindi, in base al primo principio della termodinamica, affinché si abbia variazione dell'energia interna di un sistema, questo deve scambiare energia con l'esterno. Ogni scambio di energia fra un sistema e l'esterno avviene o tramite lavoro o per passaggio di calore.

Quindi: un sistema può variare il proprio contenuto di energia solo attraverso scambi di calore e di lavoro con l'ambiente.

È questo un modo alternativo di enunciare il primo principio della termodinamica.

Pertanto: $\Delta U = Q - L$ in cui:

ΔU = variazione di energia interna subita dal sistema durante la trasformazione;

Q = quantità di calore scambiata con l'ambiente;

L = lavoro in gioco nella trasformazione*.

Secondo una convenzione detta "primo criterio" o "criterio misto" il calore Q è positivo se passa dall'ambiente al sistema, mentre il lavoro L è positivo se compiuto dal sistema.

Tale convenzione si contrappone a quella nota come "egoistica" secondo cui sia il lavoro che il calore sono considerati positivi quando vengono forniti al sistema. Utilizzando tale convenzione, l'espressione del primo principio della termodinamica diventa:

$$\Delta U = Q + L$$

Poiché l'energia non può essere né creata né distrutta ma solo trasferita dal sistema all'ambiente o viceversa, per il sistema isolato (sistema + ambiente) vale la relazione:

$$\Delta U (\text{sistema isolato}) = 0$$

per cui, ad una determinata variazione dell'energia del sistema corrisponde una identica - ma di segno opposto - variazione di energia dell'ambiente.

Lezione 028

01. Riducendo il volume di un sistema gassoso ideale monoatomico, mantenendo la pressione fissa a 101.3 kPa, il sistema cede 20 kJ all'ambiente. Di quanto deve diminuire il volume perché la pressione del sistema non cambi?

$$78.9 \text{ dm}^3$$

02. Calcolare la variazione di energia entalpia per un gas ideale biatomico se esso viene riscaldato di 50 °C. Il calore specifico a pressione costante vale:

$$C_p = 7/2 R \text{ (R=costante dei gas ideali=8.31 J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

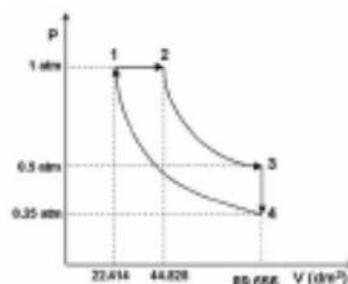
$$Q = \Delta H = -C_p \Delta T = 7/2 \times 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 50 \text{ K} = 1454.25 \text{ J/mol}$$

03. Calcolare la variazione di energia entalpia per un gas ideale biatomico se esso viene raffreddato di 70 °C. Il calore specifico a pressione costante vale:

$$C_p = 7/2 R \text{ (R=costante dei gas ideali=8.31 J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

$$Q = -\Delta H = -C_p \Delta T = 7/2 \times 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot (-70) \text{ K} = -2035.95 \text{ J/mol}$$

04. Una mole di N_2 (gas biatomico per cui $C_p = 7/2 R$, $C_v = 5/2 R$; R = costante dei gas ideali) subisce la trasformazione ciclica reversibile riportata in figura; i percorsi 2→3 e 4→1 sono trasformazioni isoterme.



$$T = \frac{P \cdot V}{n \cdot R}$$

$$T_1 = \frac{(1 \text{ atm}) \times (22.414 \text{ L})}{1 \text{ mol} \times (0.08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}})} = 273.14 \text{ K}$$

$$T_1 = T_4 = 273 \text{ K}, T_2 = T_3 = 546 \text{ K}$$

Calcolare:

a) La temperatura nei tre punti 1, 2, 3 e 4.

b) Calcolare il lavoro dei singoli tratti 1→2, 2→3, 3→4 e 4→1.

b)

tratto 1 – 2 isobaro

$$L_{12} = -P_1 \cdot (V_2 - V_1) = -\left(101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right) \times (44.828 \text{ dm}^3 - 22.414 \text{ dm}^3) \times \left(10^{-3} \frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3}\right) = -2271.1 \text{ J}$$

Tratto 2 – 3 isoterma

$$L_{23} = -nRT \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right) = -(1 \text{ mol}) \times \left(8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot (546 \text{ K}) \cdot \ln\left(\frac{89.656 \text{ L}}{44.828 \text{ L}}\right) = -3145 \text{ J}$$

Tratto 3 – 4 trasformazione a volume costante quindi lavoro nullo

$$L_{41} = -nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_4}\right) = -(1 \text{ mol}) \times \left(8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot (273 \text{ K}) \cdot \ln\left(\frac{22.414 \text{ L}}{89.656 \text{ L}}\right) = 3145 \text{ J}$$

05. Lo studente dimostri di conoscere le principali trasformazioni termodinamiche e di saper applicare il 1° principio ai gas ideali.

Definizione di trasformazione termodinamica: un qualsiasi processo fisico in cui un sistema passa da uno stato di equilibrio termodinamico a un altro. Si dice, che una trasformazione porta un sistema da uno stato iniziale A a uno stato finale B, intendendo che A e B sono stati di equilibrio.

Lo **stato di un sistema termodinamico** è un insieme di caratteristiche che permette di descriverne la condizione termodinamica in modo completo e univoco.

Nel contesto dei gas abbiamo già visto che lo stato di un sistema è sempre determinato quando conosciamo i valori delle tre coordinate termodinamiche (o variabili di stato): **pressione, volume e temperatura**. Lo stesso si può dire in generale:

$$\text{Stato di un sistema} \leftrightarrow (V, p, T)$$

Nel particolare caso di un sistema costituito da un **gas perfetto**, le coordinate che dobbiamo conoscere per determinarne lo stato sono solo due, in quanto la terza è ricavabile dalla **legge dei gas ideali**

$$pV = nRT$$

Quando consideriamo un sistema termodinamico prendiamo implicitamente in considerazione non solo ciò che costituisce il sistema (ad esempio un gas), ma anche la sua relazione con l'*ambiente esterno*. Diciamo allora che un sistema è in **stato di equilibrio termodinamico** quando si verificano le seguenti condizioni:

- non avviene alcuno scambio di **calore** con l'ambiente esterno (**equilibrio termico**)
- non viene esercitato **lavoro** tra sistema e ambiente esterno (**equilibrio meccanico**)
- non avvengono reazioni chimiche né alterazioni chimiche nel sistema, né a livello quantitativo, né a livello qualitativo (**equilibrio chimico**)

Possiamo esprimere il concetto di stato di equilibrio termodinamico in modo equivalente, affermando che le variabili di stato del sistema (volume, pressione e temperatura) non variano nel tempo.

Trasformazioni termodinamiche dei gas e piano di Clapeyron

Abbiamo già sottolineato che le trasformazioni termodinamiche possono riguardare un sistema qualsiasi, ma dal canto nostro siamo interessati in particolare ad analizzare il comportamento dei gas e dunque concentriamoci per un momento sui sistemi costituiti da essi.

Lo stato di un gas non è immutabile e può variare in diversi modi. È possibile che solo una tra le tre variabili di stato V, p, T cambi, o eventualmente tutte e tre.

Come abbiamo già visto, per rappresentare la trasformazione si fa uso di un particolare **piano cartesiano** che prende il nome di **piano di Clapeyron**.

Su tale piano si colloca la pressione sull'asse delle ordinate (**asse y**) e il volume su quello delle ascisse (**asse x**), e si rappresenta ogni singolo stato del gas nel corso della trasformazione come un punto di coordinate (V, p) .

In questo modo si ottiene un grafico che descrive come varia la pressione in funzione del volume o, in termini più analitici, che fornisce una rappresentazione della **funzione** $p = p(V)$. Il volume è così la **variabile indipendente** e la pressione quella dipendente.

Tipo di trasformazione	Caratterizzazione
Trasformazioni quasi-statiche e non quasi-statiche	Sviluppo della trasformazione per progressivi stati di equilibrio
Trasformazioni reversibili e irreversibili	Possibilità di ripercorrere la trasformazione dallo stato finale allo stato iniziale
Trasformazioni isocore	Trasformazioni termodinamiche in cui il volume è costante
Trasformazioni isobare	Trasformazioni termodinamiche in cui la pressione è costante
Trasformazioni isoterme	Trasformazioni termodinamiche in cui la temperatura è costante
Trasformazioni adiabatiche	Trasformazioni termodinamiche in cui lo scambio di calore totale è nullo (non viene scambiato, oppure viene ceduto e riassorbito)
Trasformazioni cicliche	Stato iniziale e stato finale coincidono

06. Calcolare la variazione di energia interna per un gas ideale biatomico che subisce un riscaldamento di 100°C.

Il calore specifico a volume costante vale:

$C_v = 5/2 R$ ($R = \text{costante dei gas ideali} = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

$$\Delta U = 2 \text{ moli} \times (5/2 \times 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 100 = 4155 \text{ J}$$

Lezione 029

01. Raffreddando il ghiaccio da 273 a 263 K, l'energia cinetica media delle molecole di acqua:

Diminuisce

02. Un campione di gas racchiuso in un cilindro del volume di 3.42 L a 298 K e 2.57 atm si dilata a 7.39 L seguendo due percorsi reversibili differenti:

a) espansione isoterma reversibile;

b) raffreddamento (reversibile) a volume costante fino a 1.19 atm e riscaldamento (reversibile) a pressione costante fino al volume di 7.39 L. Calcolare il lavoro nei due percorsi.

a)

Dall'equazione di stato dei gas ideali si ricava il n. di moli:

$$n = \frac{P_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = 0,359 \text{ mol}$$



$$L = -(0,359 \text{ mol}) \cdot \left(8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot (298 \text{ K}) \cdot \ln\left(\frac{7,39}{3,42}\right) = -687 \text{ J}$$

Poiché $L < 0$, trattasi di Lavoro fatto dal sistema (gas che espande) sull'ambiente secondo la convenzione adottata nelle lezioni (1° Principio scritto come $\Delta U = Q + L$)

b)

$$= - \int_1^3 P \cdot dV = -(1,19 \text{ atm}) \cdot (7,39 \text{ L} - 3,42 \text{ L}) = -4,72 \text{ atm} \cdot \text{L} = -479 \text{ J}$$

03. 1.5 kg di azoto liquido (-196°C) evaporando completamente. Quanto calore è necessario fornire per far avvenire questo processo? λ =calore latente di evaporazione= 48 kcal/kg

$$Q = m \cdot \lambda = \Delta H = (1,5 \text{ kg}) \times 48 \text{ kcal/kg} = 72 \text{ kcal}$$

04. Lo studente dimostri di conoscere la funzione di stato entalpia, di saper scrivere il 1° principio in relazione all'entalpia, di saper calcolare la variazione di entalpia di un gas ideale e la variazione di entalpia associata ad un passaggio di stato.

L'entalpia è una funzione di stato definita come somma dell'energia interna e del prodotto pressione per volume:

$$H = E + P \cdot V.$$

La entalpia è una proprietà del sistema; ciò significa che essa è univocamente determinata una volta noto lo stato in cui il sistema si trova; l'entalpia è inoltre una grandezza estensiva, dipendente cioè dall'estensione del sistema; si può quindi parlare di entalpia specifica (entalpia per unità di massa o per mole).

Fatta questa breve premessa, analizziamo nel dettaglio il significato fisico dell'entalpia e vediamo da quali relazioni matematiche può essere introdotta questa grandezza fisica.

Calcolo dell'entalpia

Riguardo al primo principio della termodinamica, si è visto che la variazione di energia interna di un sistema termodinamico, può essere calcolata con la seguente formula:

$$\Delta E = Q - L$$

in cui:

ΔE = variazione di energia interna

Q = quantità di calore scambiato con l'ambiente

L = lavoro in gioco

Si è visto inoltre che per le trasformazioni fatte avvenire a pressione costante, il lavoro L può essere calcolato applicando la seguente formula:

$$L = P \cdot \Delta V = P \cdot (V_2 - V_1)$$

Pertanto, nel caso di trasformazioni fatte avvenire a pressione costante, secondo il primo principio della termodinamica, la variazione di energia interna di un sistema può essere calcolata con la seguente formula:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q_p - P \cdot (V_2 - V_1)$$

in cui:

E_2 = energia dello stato finale del sistema

E_1 = energia dello stato iniziale del sistema

Q_p = quantità di calore scambiata a pressione costante con l'ambiente

V_2 = volume finale del sistema

V_1 = volume iniziale del sistema

Ricavando il valore di Q_p , si ha: $Q_p = E_2 - E_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1$ ovvero: $Q_p = (E_2 + P \cdot V_2) - (E_1 + P \cdot V_1)$

La somma $(E + P \cdot V)$ viene indicata con la lettera H $H = E + P \cdot V$

e viene chiamata entalpia o contenuto termico totale di un sistema, in quanto con essa si tiene conto oltre che dell'energia delle particelle che costituiscono il sistema materiale (E), anche dell'energia determinata dalla pressione e dal volume del sistema stesso, la quale viene espressa tramite il prodotto $P \cdot V$ che ha le dimensioni di un lavoro (energia); per info si veda: unità di misura del lavoro.

Possiamo quindi scrivere: $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ in cui ΔH è la variazione di entalpia tra gli stati 2 e 1.

Da questa formula risulta che: durante una trasformazione fatta avvenire a pressione costante la variazione di entalpia del sistema corrisponde al calore scambiato (calore di reazione). La grandezza entalpia è quindi particolarmente conveniente nel caso di sistemi mantenuti a pressione costante; questo tipo di processo è molto frequente nella pratica (ad esempio qualsiasi processo che avviene a contatto con l'atmosfera è per sua natura isobaro) e perciò il concetto di entalpia è di comune utilizzazione.

Per una trasformazione chimica, la variazione di entalpia viene calcolata nel seguente modo:

$$\Delta H = \Sigma H(\text{prodotti}) - \Sigma H(\text{reagenti})$$

in cui: $H(\text{prodotti})$ è l'entalpia dei prodotti della reazione; $H(\text{reagenti})$ è l'entalpia dei reagenti della reazione.

Nelle reazioni che avvengono con un aumento di entalpia, l'entalpia dei prodotti $H(\text{prodotti})$ è maggiore dell'entalpia dei reagenti $H(\text{reagenti})$, per cui: $\Delta H > 0$. Nel caso di reazioni fatte avvenire a pressione costante la reazione è endotermica.

Nelle reazioni che avvengono con diminuzione dell'entalpia, l'entalpia dei prodotti $H(\text{prodotti})$ è minore dell'entalpia dei reagenti $H(\text{reagenti})$, per cui: $\Delta H < 0$. Nel caso di reazioni fatte avvenire a pressione costante la reazione è esotermica.

L'entalpia H è una funzione di stato perché definita come somma di funzioni di stato. Funzione di stato significa che valori che i valori assunti dall'entalpia dipendono unicamente dalle condizioni in cui si trova il sistema e sono indipendenti dal modo in cui quel sistema è stato ottenuto. Oltre all'entalpia, sono funzioni di stato la temperatura, l'energia, il volume, la pressione e l'entropia.

Quindi:

- 1) L'entalpia si calcola con la seguente somma: $H = E + P \cdot V$ 2) L'entalpia è una funzione di stato.
- 3) In una trasformazione fatta avvenire a pressione costante la variazione di entalpia del sistema corrisponde al calore scambiato.
- 4) In una trasformazione chimica, la variazione di entalpia viene calcolata nel seguente modo: $\Delta H = \Sigma H(\text{prodotti}) - \Sigma H(\text{reagenti})$
- 5) Se una reazione chimica viene fatta avvenire a pressione costante e la variazione di entalpia $\Delta H < 0$, la reazione è esotermica.
- 6) Se una reazione chimica viene fatta avvenire a pressione costante e la variazione di entalpia $\Delta H > 0$, la reazione è endotermica.
- 7) Esistono trasformazioni che avvengono con variazione di entalpia nulla.

05. Calcolare il calore richiesto per far evaporare 10 kg di acqua alla temperatura di 25° C fino alla temperatura di 100°C. Il calore specifico dell'acqua vale: $C = 1 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Il calore latente di evaporazione/condensazione dell'acqua vale: $\lambda = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$(10000 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1}) \times 40,7 \text{ kJ mol}^{-1} = 22611 \times 0,239006 = 5505 \text{ kcal}$$

06. Calcolare il calore che si libera condensando 100 kg di vapore d'acqua alla temperatura di 120°C fino alla temperatura di 25°C. Il calore specifico dell'acqua vale: $C = 1 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Il calore latente di evaporazione/condensazione dell'acqua vale: $\lambda = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta H = Q$$

$$\Delta H = (100000 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1}) \times 40,7 \text{ kJ/mol} = 226111 \text{ kJ} \times 0,239006 = 54042 \text{ kcal}$$

Lezione 030

01. La capacità termica specifica dell'acqua è $4.18 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$. Calcolare quanta energia è richiesta per innalzare a pressione costante la temperatura di 10.0 moli di acqua da 20.0°C a 25.0°C :

3.76 kJ

02. Un grammo di carbone brucia fornendo circa 30 kJ. Quanti grammi di carbone sono necessari per far evaporare completamente 1 kg di acqua inizialmente a 25°C ?

La capacità termica specifica dell'acqua è $4.184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ mentre $\Delta H^\circ_{\text{eb}} = 2.317 \text{ kJ g}^{-1}$.

88 g

**03. Determinare l'entalpia standard di formazione a 298 K del diossido di uranio UO_2 (s), noto come urania. Sono disponibili le seguenti variazioni di entalpia a 298 K: $3 \text{ UO}_2 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 (\text{s}) \Delta H^\circ = -318 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $3 \text{ U} (\text{s}) + 4 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 (\text{s}) \Delta H^\circ = -3571 \text{ kJ mol}^{-1}$**

$-1084 \text{ kJ mol}^{-1}$

04.

7. Uno studente febbricitante del peso di 75 kg viene immerso in 400 kg di acqua a 4.0°C per cercare di abbassare la febbre. La temperatura del corpo si abbassa da 40.0°C a 37.0°C . Considerando che il calore specifico del corpo dello studente sia di $3.77 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$, qual è la temperatura finale dell'acqua?

Mostrare tutti i passaggi necessari per ottenere il risultato corretto.

$\Delta H = Q$

$\Delta H = 75\,000 \text{ g} \cdot 3.77 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C} \cdot (40-37)^\circ\text{C} = 848\,250 \text{ J} \times 0.239006 = 202\,736.8 \text{ cal (RAGAZZO)} \times 0.001 = 202.7 \text{ Kcal}$

$\Delta H = m c_p (\Delta T) = \Delta H / m c_p + \Delta T = 202.7 \text{ kcal} / (400 \text{ Kg} \times 1 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) + \Delta T = 4.5^\circ\text{C}$

05. Lo studente dimostri di conoscere la legge di Hess e di saper calcolare la variazione di entalpia di una reazione chimica.

La legge di Hess, nota anche come legge della somma delle entalpie, afferma che, per una reazione chimica, ΔH resta invariato sia che la reazione si svolga in un unico stadio sia che si svolga in più stadi.

Considerando la reazione di combustione della grafite, che produce CO_2 , questa può avvenire secondo due meccanismi diversi:

a) In un unico stadio se la grafite brucia in ambiente ricco di ossigeno: $2 \text{ C(s)} + 2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g})$ per la quale $\Delta H = -188.2 \text{ kcal}$

b) In due stadi successivi se l'ambiente è povero di ossigeno. Si forma dapprima CO che a sua volta si combina nuovamente con l'ossigeno per formare CO_2 :

$2 \text{ C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO(g)}$ per la quale $\Delta H = -52.8 \text{ kcal}$

$2 \text{ CO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g})$ per la quale $\Delta H = -135.4 \text{ kcal}$ --- che sommate ---

$2 \text{ C(s)} + 2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g})$ per la quale $\Delta H = -188.2 \text{ kcal}$

La legge di Hess permette di calcolare non solo i calori di reazione relativi a fenomeni molto complessi, ma anche calori di reazione difficilmente verificabili in pratica per difficoltà tecniche.

Nell'esempio precedente, solo per le reazioni

$2 \text{C(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ per la quale $\Delta H = -188,2 \text{ kcal}$

$2 \text{CO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ per la quale $\Delta H = -135,4 \text{ kcal}$

è possibile determinare con certezza il valore del ΔH . Nella reazione $2 \text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO(g)}$

esso si desume per differenza

$\Delta H = -188,2 \text{ kcal} - (-135,4 \text{ kcal}) = -52,8 \text{ kcal}$

in quanto è assai difficile fermare la combustione della grafite quando questa si è tutta trasformata in CO.

Lezione 031

01. Lo studente esponga il seguente argomento: Interpretazione molecolare dell'entropia.

La termodinamica non formula nessuna ipotesi sulla struttura della materia; la comprensione delle funzioni termodinamiche può essere però approfondita se si tenta di interpretarle in termini di proprietà molecolari. Vi sono due modi per descrivere lo stato di un sistema termodinamico:

la descrizione macroscopica, fornita dai valori delle funzioni di stato come P , V e T ;

la descrizione microscopica che dovrebbe dare la posizione e la velocità di ogni atomo del sistema. La descrizione completamente microscopica non viene mai usata per i sistemi termodinamici, poiché solo per registrare le coordinate di posizione e le componenti di velocità di una mole di una sostanza monoatomica occorrerebbe un pila di carta alta 10 anni luce. Tanto più che questa singola descrizione microscopica sarebbe valida solo per un istante, perché le posizioni e le velocità degli atomi sono sempre in rapida variazione. Si osserva che se un sistema termodinamico è in uno stato di equilibrio macroscopico, il suo stato microscopico cambia continuamente a velocità enorme. Nonostante questa attività molecolare, le proprietà di uno stato macroscopico rimangono costanti. Ciò significa che vi sono molti stati microscopici compatibili con ogni stato macroscopico.

L'entropia è una misura del numero di stati microscopici collegati ad un particolare stato macroscopico

Vi è un solo stato microscopico che corrisponde allo stato macroscopico ordinato. D'altra parte vi sono molti stati microscopici collegati allo stato macroscopico disordinato. Poiché l'entropia dà una misura ed aumenta con il numero di stati microscopici del sistema, si può dire che lo stato di disordine ha un'entropia più alta dello stato ordinato. In effetti l'entropia ha una tendenza naturale ad aumentare perché questo corrisponde alla evoluzione dei sistemi da condizioni di bassa probabilità verso stati di probabilità maggiore. È così possibile comprendere perché un gas si espande spontaneamente rispetto al vuoto. In un volume maggiore, ciascuna molecola ha più posizioni disponibili che non in un volume più piccolo. Di conseguenza, nel volume maggiore, il gas ha più stati microscopici ad esso collegati di quanti non ne abbia nel volume più piccolo. Si trova che il gas riempie tutto il recipiente perché questa è la sua condizione più probabile. Tuttavia non si è ancora chiarito perché gli stati più disordinati sono più probabili di quelli ordinati. Ebbene un sistema disordinato è quello di cui si hanno scarse informazioni circa l'esatto stato microscopico. La ragione per cui manca questa conoscenza dettagliata sta nel fatto che il sistema ha molti stati microscopici possibili, e il meglio che si può supporre è che esso sia, in ogni istante, in uno qualunque tra questi. Un sistema disordinato è quindi un sistema che ha un numero relativamente grande di stati microscopici possibili, e questa è la ragione per cui uno stato disordinato è più probabile di uno stato ordinato.

Lezione 032

01. Il calore non è una funzione di stato. Per cosa bisogna moltiplicarlo per renderlo tale?

per il reciproco della temperatura

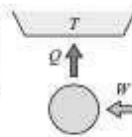
02. Lo studente esponga il seguente argomento:

Formulazione matematica del 2° Principio mediante la disuguaglianza di Clausius e calcolo della variazione di entropia di gas ideali.

Il *secondo principio della termodinamica* ha due differenti enunciati che derivano dall'osservazione di due diversi fatti sperimentali, tuttavia essi si rivelano tra loro completamente equivalenti. L'*enunciato di Kelvin-Planck* afferma:

"È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la conversione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme".

In una espansione isoterma di un gas ideale il gas compie un lavoro W sull'ambiente esterno a spese del calore Q prelevato dall'unica sorgente con la quale il gas è a contatto termico. In questo caso la conversione di calore in lavoro è completa perché, essendo costante l'energia interna, $\Delta U = 0$ e di conseguenza $Q = W > 0$. Tuttavia questo non rappresenta l'unico risultato della trasformazione, poiché lo stato finale del gas è differente da quello iniziale (il volume è aumentato e la pressione è diminuita). Per riportare il sistema nello stato iniziale tramite una generica trasformazione, in modo da realizzare un ciclo termico, occorre assorbire lavoro e cedere calore: termica tutto il calore Q assorbito da questa venga convertito in lavoro $W > 0$, cioè in lavoro fatto verso l'esterno. Quindi in questa trasformazione per la quale dal primo principio si ha $Q = W$, non può aversi $Q = W > 0$. Ovvero dall'enunciato di Kelvin-Planck segue che in una trasformazione ciclica realizzata con un'unica sorgente, detta *trasformazione ciclica monoterma*, deve risultare:



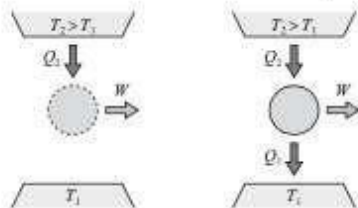
$$Q = W \leq 0,$$

dove Q è il calore scambiato con la sorgente durante il ciclo e W rappresenta il lavoro fatto nel ciclo. Questa disuguaglianza esprime l'impossibilità di ricavarne lavoro da un sistema in una trasformazione ciclica con una sola sorgente termica. Se il ciclo è reversibile nella relazione precedente deve necessariamente aversi l'uguaglianza ($Q = W = 0$) perché, se fosse $W < 0$, quando durante il ciclo si inverte il verso di percorrenza si avrebbe $W > 0$ in violazione dell'enunciato di Kelvin-Planck. L'*enunciato di Clausius* nel secondo principio afferma:

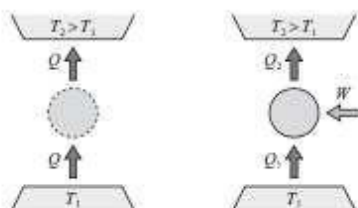
"È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo ad una data temperatura ad un altro a temperatura maggiore".

Pertanto la trasformazione che determina il passaggio di calore da un corpo ad uno più caldo può avvenire purché tale passaggio non rappresenti l'unico risultato della trasformazione stessa. Infatti in un ciclo frigorifero il calore viene prelevato da una sorgente ad una certa temperatura e trasferito ad un'altra a temperatura maggiore, tuttavia ciò non costituisce l'unico risultato della trasformazione in quanto occorre esercitare del lavoro dall'esterno affinché il ciclo abbia luogo.

Nello schema seguente sono rappresentate, in tratteggio, la trasformazione proibita in base all'enunciato di Kelvin-Planck e la corrispondente trasformazione consentita:



Nello schema seguente sono rappresentate, in tratteggio, la trasformazione proibita in base all'enunciato di Clausius e la corrispondente trasformazione consentita:



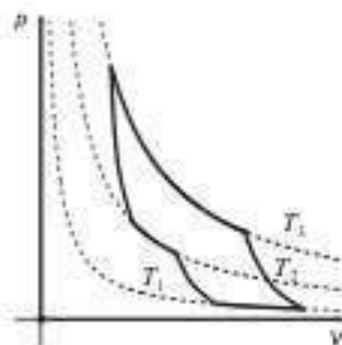
03. Lo studente dimostri di conoscere il seguente argomento:

Formulazione matematica del 2° Principio mediante la disuguaglianza di Clausius, calcolo della variazione di entropia legata a riscaldamento/raffreddamento di solidi e liquidi e calcolo della variazione di entropia nei passaggi di stato.

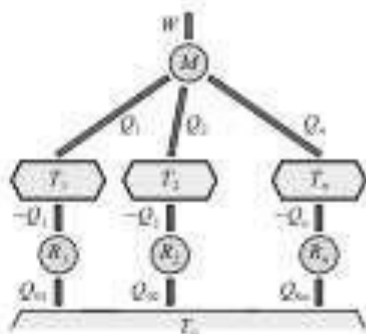
12.6 Disuguaglianza di Clausius

La relazione (12.1), valida per una qualsiasi macchina termica funzionante con due sorgenti di calore alle temperature T_1 e T_2 può essere generalizzata in modo da includere i casi di trasformazioni cicliche effettuate adoperando più di due sorgenti di calore.

Esempio: Il ciclo reversibile eseguito da un gas ideale mostrato in figura sfrutta tre sorgenti di calore e consiste di tre isoterme reversibili e tre adiabatiche reversibili



Consideriamo una macchina termica M che scambi i calori Q_1, Q_2, \dots, Q_n con n sorgenti alle temperature T_1, T_2, \dots, T_n , scambiando contemporaneamente il lavoro W con l'ambiente esterno. Siano R_1, R_2, \dots, R_n , n macchine reversibili operanti tra una sorgente a temperatura T_0 , scambiando rispettivamente i calori $Q_{01}, Q_{02}, \dots, Q_{0n}$ e le sorgenti a temperature T_1, T_2, \dots, T_n , scambiando i calori $-Q_1, -Q_2, \dots, -Q_n$, cioè opposti a quelli scambiati con le stesse sorgenti dalla macchina M . Dalla relazione (12.1) segue che per l' i -esima macchina reversibile risulta:



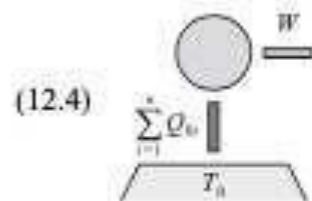
$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{(-Q_i)}{T_i} = 0$$

e, sommando membro a membro tutte le n relazioni che si possono scrivere per le n macchine R_1, R_2, \dots, R_n si ottiene:

$$\frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^n Q_{0i} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (12.3)$$

La macchina complessiva costituita da M e dalle n macchine R_1, R_2, \dots, R_n compie una trasformazione ciclica monoterma in quanto sfrutta la sola sorgente alla temperatura T_0 , siccome le altre n sorgenti ricevono tanto calore quanto ne cedono; pertanto la quantità di calore totale scambiata con tale sorgente non può essere positiva:

$$\sum_{i=1}^n Q_{0i} \leq 0,$$



dove il segno di uguaglianza vale solo se il ciclo è reversibile, ovvero, poiché R_1, R_2, \dots, R_n sono reversibili, solo se M è una macchina reversibile. Confrontando le relazioni (12.3) e (12.4) si ha:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (12.5)$$

relazione valida per una generica macchina operante tra n sorgenti di calore; il segno di uguaglianza vale solo se la macchina considerata è reversibile.

È possibile considerare un numero infinito di sorgenti di calore le cui temperature differiscono infinitamente poco l'una dalla successiva e che scambiano delle quantità infinitesime di calore dQ col sistema termodinamico considerato. In questo caso il segno di sommatoria deve essere sostituito dal segno di integrale, ottenendo:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (12.6)$$

dove il simbolo \oint indica che l'integrale è esteso a tutto il ciclo γ descritto dalla macchina considerata. Le relazioni (12.5) e (12.6) costituiscono l'espressione della *disuguaglianza di Clausius* per una generica macchina; in particolare, se la macchina è reversibile, invertendo tutti i cicli si ha che tutte le quantità di calore scambiate cambiano di segno e deve essere $\sum_{i=1}^n (-Q_i) \leq 0$.

Ciò comporta l'inversione delle disuguaglianze delle precedenti espressioni e, per ottenere la compatibilità tra le due situazioni deve aversi, necessariamente:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

nel caso discreto e

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (12.7)$$

nel caso continuo. Se il processo ciclico è irreversibile si ha la disuguaglianza:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

nel caso discreto e

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (12.8)$$

nel caso continuo. In tali relazioni la temperatura T è quella della sorgente con la quale si ha lo scambio di calore ed è pari alla temperatura del sistema, gas o altro, che compie il ciclo, solo se il processo è reversibile. Infine i calori sono quelli visti dal sistema e sono quindi positivi se assorbiti dal sistema e negativi se ceduti.

Lezione 033

01. Lo studente dimostri di conoscere il seguente argomento:

2° Principio e trasformazioni spontanee, energia libera di Gibbs, criterio fondamentale sulla spontaneità dei processi chimico-fisici.

Quando si trattano i fenomeni fisici e chimici nell'ambito della Termodinamica, vi è una grandezza molto significativa e utile che prende il nome di **energia libera di Gibbs** e che discende direttamente da altre grandezze termodinamiche.

L'energia libera di Gibbs G viene definita mediante la seguente formula:

$$G = H - TS$$

dove con H indichiamo l'**entalpia**, con T la **temperatura** espressa in **kelvin** e con S l'**entropia**.

L'energia libera di Gibbs viene quindi definita in termini di entalpia e di entropia. Ricordando la definizione di entalpia

$$H = U + pV$$

l'energia libera di Gibbs può anche essere scritta in forma estesa

L'energia libera di Gibbs è di grande interesse nell'ambito della Chimica in merito alla spontaneità delle reazioni. Infatti, se ci troviamo in condizioni di **pressione** e temperatura costanti, possiamo scrivere la **variazione di energia libera** nella forma

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

e vale un importante risultato teorico: una reazione chimica avviene spontaneamente se e solo se l'energia libera diminuisce

$$T, p \text{ costanti: reazione spontanea} \Leftrightarrow \Delta G \leq 0$$

In modo equivalente, una reazione a temperatura e pressione costanti procede in modo **spontaneo nel verso in cui l'energia libera di Gibbs diminuisce**.

Per sapere se una reazione è spontanea o no possiamo quindi calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs:

- se $\Delta G < 0$, concludiamo che la reazione è spontanea nel verso considerato;

- se $\Delta G > 0$, significa che la reazione è spontanea nel verso opposto.

Quello che abbiamo appena scritto è un principio in tutto e per tutto simile a quello della minima **energia potenziale**: una pallina rotola giù per una collina perché si sposta da una posizione con un certo livello di **energia potenziale gravitazionale** a una con energia potenziale minore, fino a raggiungere l'equilibrio. Non vedremo mai la pallina risalire la collina spontaneamente.

In Meccanica i sistemi evolvono verso stati di energia potenziale minima; analogamente, le reazioni evolvono **in modo spontaneo verso stati di energia libera di Gibbs minima**, corrispondenti agli stati di equilibrio.

Abbiamo visto che l'energia libera di Gibbs fornisce importanti informazioni sulla spontaneità delle reazioni chimiche. Ricordiamo però la condizione di pressione e temperatura costanti, senza la quale quanto esposto in precedenza perde validità. Tale ipotesi costituisce a tutti gli effetti una limitazione, ma teniamo a mente che molte reazioni avvengono in condizioni di **pressione atmosferica** e di temperatura costante, per cui l'energia libera di Gibbs trova ampia applicazione.

Lezione 034

01. Un processo endotermico ($\Delta H > 0$) e disordinante ($\Delta S > 0$) comporta che:

$\Delta G < 0$ per temperatura $> \Delta H / \Delta S$

02. Per una trasformazione termodinamica fatta su un sistema isolato risulta:

$Q=0$, $L=0$, $\Delta U=0$

03. Il 3° Principio della Termodinamica afferma che:

L'entropia di un cristallo perfetto a 0 K è nulla

04. Indicare le grandezze che hanno la stessa unità di misura:

energia termica, lavoro e PV = costante della legge di Boyle

05. Un sistema termodinamico isolato:

Non scambia nulla con l'ambiente

06. L'entropia S è definita mediante la seguente relazione:

$dS = dQ_{rev} / T$

07. Il 2° Principio della Termodinamica afferma che:

L'entropia dell'Universo non può diminuire

08. Un sistema termodinamico adiabatico:

Può scambiare lavoro ma non calore con l'ambiente

09. Il 1° Principio della Termodinamica, per un sistema chiuso (che non scambia materia con l'ambiente) si scrive come (U =energia interna; H =entalpia; Q =calore ceduto dall'ambiente al sistema; L =lavoro fatto dal sistema sull'ambiente):

$\Delta U = Q - L$

10. Quali delle seguenti relazioni è quella valida per qualunque trasformazione termodinamica?

$(\Delta S)_{univ} = (\Delta S)_{amb} + (\Delta S)_{sist}$

11. Un processo avviene spontaneamente se e solo se:

$(\Delta S)_{univ} > 0$

12. L'energia interna U di un certo gas ideale:

dipende solo da T

13. L'energia libera di Gibbs, G , è definita come:

$G = H - TS$

14. L'entalpia H è definita come:

$H = U + PV$

15. Per un gas ideale l'entalpia dipende:

solo da T

16. Per un processo a temperatura costante risulta:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

17. Un processo avviene spontaneamente se e solo se:

$$\Delta G < 0$$

18. In un sistema termodinamico a pressione costante risulta:

$$\Delta H = Q$$

19. Per un gas ideale risulta ($n = n^\circ$ moli; C_p = capacità termica molare a pressione costante; C_v = capacità termica molare a volume costante):

$$\Delta H = n C_p \Delta T; \Delta U = n C_v \Delta T$$

20. La reazione $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$:

Avviene con diminuzione di entropia perché le moli diminuiscono nel passare dai reagenti ai prodotti

21. Un processo a pressione costante per cui $\Delta H < 0$ è:

Un processo esotermico

22. Quando si mescolano due gas che si comportano idealmente accade che:

$$\Delta G < 0, \Delta S > 0, \Delta H = 0$$

23. Per la reazione $A \rightarrow B$, a $T = 25.0^\circ \text{C}$, $\Delta H^\circ = -23.99 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G^\circ = -3.00 \text{ kcal/mol}$.

Assumendo che ΔH° e ΔS° rimangano costanti al variare di T, calcolare, se la concentrazione iniziale di B è nulla, la percentuale di conversione di A in B a $T = 50.0^\circ \text{C}$.

la relazione che lega ΔG° a ΔS° è $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ per cui possiamo calcolare ΔS° a 298°K

$$-0,3 = -23,99 - 298 \times \Delta S^\circ \quad \text{da cui } \Delta S^\circ = -23,99 + 0,3 / 298 = -23,69 / 298 = 7,94 \times 10^{-2}$$

poiché secondo quanto ci è dato né ΔS° né ΔH° variano con la temperatura allora possiamo calcolare

ΔG° alla temperatura di 50 gradi 323 K

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \Delta G^\circ = -23,99 - 323 \times 7,94 \times 10^{-2} = -1,93 \text{ Kcal/mol T}$$

poiché $\ln K = -\Delta G^\circ / RT$ allora $\ln K = 1,93 / (1,984 \times 10^{-3} \times 323) = 1,23$ pertanto $K = 6,89 \approx 6,9$

24. Usando la tabella dei dati termodinamici allegata, calcolare la variazione di entalpia (ΔH°), di energia libera di Gibbs (ΔG°) e di entropia (ΔS°), in condizioni standard e a 25°C della reazione seguente (da bilanciare):



Disegnare inoltre il diagramma di ΔG° in funzione di T (in K) mostrando in quale intervallo di T la reazione è spontanea. Calcolare infine la costante di equilibrio a due valori di temperatura scelti a piacere (ma sufficientemente diversi).

$$\Delta S = 3(S \text{H}_2\text{O}) + 6(S \text{CO}_2) - 15/2(S \text{O}_2) - (S \text{C}_6\text{H}_6) =$$

$$(3 \cdot 69,9 \text{ J/K mol}) + (6 \cdot 213,6 \text{ J/K mol}) - 15/2 \cdot 205 \text{ J/K mol} - (1 \cdot 269,2 \text{ J/K mol}) =$$

$$209,7 \text{ J/K} + 1281,6 \text{ J/K} - 1537,5 \text{ J/K} - 269,2 \text{ J/K} = -315,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = 3 \cdot (\Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O}) + 6 \cdot (\Delta H_f^\circ \text{ CO}_2) - 15/2 (\Delta H_f^\circ \text{ O}_2) - 1 \cdot (\Delta H_f^\circ \text{ C}_6\text{H}_6) =$$

$$3 \cdot (-241,8 \text{ kJ/mol}) + 6 \cdot (-393,5 \text{ KJ/mol}) - 15/2(0) - 1 \cdot (49 \text{ kJ/mol}) =$$

25. Lo studente esponga il seguente argomento: 3° Principio della termodinamica, entropia molare.

Il terzo principio della termodinamica infatti afferma che: il valore dell'entropia di un cristallo puro, perfetto, è zero allo zero assoluto. Poiché l'entropia è una funzione di stato, il valore di ΔS , per un sistema che passa da 0K a TK è dato da:

$$\Delta S = S_{TK} - S_{0K}$$

ed assumendo in base al terzo principio della termodinamica $S_{0K} = 0$, l'equazione precedente diventa:

$$\Delta S = S_{TK}$$

Quindi, il valore della variazione di entropia fra 0K e TK rappresenta il valore dell'entropia del sistema a TK. Sono stati calcolati sperimentalmente i valori dell'entropia di un gran numero di specie chimiche e alcuni valori di entropie risultano negativi (ad esempio S° di CO_3^{2-}); i valori negativi sono tutti riferiti a ioni, è ciò a prima vista può apparire un nonsenso, poiché i valori di entropia non possono essere negativi.

Poiché però i valori delle funzioni termodinamiche delle specie ioniche sono riferite allo ione $\text{H}^+(\text{aq})$ (ed $S^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ per convenzione), il fatto che i valori di S° di dette specie possano essere negativi significa soltanto che la loro entropia molare standard è maggiore o minore di quella dello ione $\text{H}^+(\text{aq})$.

26. Il 3° Principio della Termodinamica afferma che:

L'entropia di un cristallo perfetto a 0 K è nulla

Lezione 035

01. Lo studente dimostri di conoscere il seguente argomento:

Tensione di vapore e legame con la variazione di energia libera di Gibbs, equazione di Clausius-Clapeyron

Energia libera di Gibbs: Consideriamo il sistema in contatto con un termostato alla temperatura T , in equilibrio; a pressione costante, il calore scambiato è pari alla funzione di stato H , ovvero $dq = dH$ e perciò $T dS - dH \geq 0$ (3.46) ovvero usando la definizione di Gibbs e ricordando che la temperatura è costante $dGT, p \leq 0$ (3.47) in una trasformazione spontanea a T e p costanti l'energia libera di Gibbs tende a diminuire. Anche l'energia di Gibbs può essere messa in relazione con il lavoro massimo ottenibile dal sistema, purché si consideri il solo lavoro utile, cioè il lavoro non di volume. La variazione infinitesima di G in una trasformazione è $dG = dH - T dS - SdT = dU + d(pV) - T dS - SdT = dw + dq + d(pV) - T dS - SdT$ (3.48) ed in condizioni isoterme $dGT = dw + dq + d(pV) - T dS$ (3.49) se la trasformazione è reversibile $dq_{rev} = T dS$ $dGT = dw_{rev} + d(pV)$ (3.50) Come abbiamo visto in precedenza, il lavoro può essere distinto in lavoro di espansione o volume w_{exp} e lavoro utile w_e . Per una trasformazione reversibile il lavoro di volume è $dw_{exp} = -pdV$, da cui, tenendo conto del fatto che $d(pV) = pdV + V dp$ $dGT = dw_{e,rev} + V dp$ (3.51) e a pressione costante $dGT, p = dw_{e,rev}$ (3.52) quindi la variazione infinitesima di G in una trasformazione isoterma e isobara è pari al lavoro non di volume ottenibile dal sistema in condizioni reversibili, che è anche il massimo lavoro utile ottenibile dal sistema. Per una trasformazione finita $\Delta G = w_{e,max}$ (3.53) quindi la variazione di energia libera di Gibbs di un sistema che subisca una trasformazione tra due stati a temperatura e pressione costanti è pari al lavoro utile massimo ottenibile in queste condizioni, cioè al lavoro non di volume ottenuto se la trasformazione è effettuata reversibilmente. L'energia libera molare di una sostanza pura viene anche detta potenziale chimico, $\mu = G/n$ (3.54) come vedremo meglio in seguito la definizione di potenziale chimico può essere generalizzata al caso di sistemi a più componenti, in presenza od in assenza di reazioni chimiche. Tuttavia, possiamo già applicare le proprietà dell'energia libera al caso della trasformazione chimico-fisica più semplice, vale a dire una trasformazione di fase. Consideriamo per esempio un sistema eterogeneo, in condizioni di temperatura e pressione costante, formato da due fasi, 1 e 2, che coesistono in equilibrio. Una trasformazione infinitesima reversibile del sistema corrisponde perciò al passaggio di una quantità infinitesima di moli di sostanza dalla fase 1 alla fase 2 $dn = -dn_1 = dn_2$ (3.55) e possiamo scrivere $dGT, p = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = (\mu_2 - \mu_1)dn = 0$ (3.56) dove μ_1 e μ_2 sono l'energia libera molare nella fase 1 e 2, e l'uguaglianza a zero deriva dalla condizione di equilibrio. Ne consegue che $\mu_1 = \mu_2$ (3.57) Possiamo quindi concludere che il potenziale chimico di una sostanza pura presente sotto forma di più fasi coesistenti in equilibrio è lo stesso in tutte le fasi.

Equazione di Clapeyron:

$$dp = S_{m,1} - S_{m,2} = \Delta S_{m,trans}$$

$$dT = V_{m,1} - V_{m,2} = \Delta V_{m,trans}$$

questa è l'equazione di Clapeyron, nella sua forma più generale che esprime la pendenza della curva di transizione tra le fasi 1 e 2 in funzione di parametri termodinamici di transizione. Poiché una transizione di fase è reversibile, possiamo esprimere la differenza di entropia in funzione della differenza di entalpia, ovvero del calore latente di transizione, $\Delta S_{m,trans} = T \Delta H_{m,trans}$, da cui segue $dp/dT = \Delta H_{m,trans} / T \Delta V_{m,trans}$ che permette di esprimere la pendenza in funzione di grandezze misurabili immediatamente come il calore di transizione e la variazione di volume per mole. Le applicazioni dell'equazione di Clapeyron variano se si considerano transizioni tra fasi condensate (liquido-solido) o tra fasi condensate e gas (liquido-gas).

Lezione 036

01. Il radon è un gas che a 25 °C ha una solubilità in acqua di $9.2 \cdot 10^{-8}$ M/Pa. Calcolare la concentrazione in g/L di radon in una soluzione acquosa sottoposta alla pressione parziale di radon di $2,0 \cdot 10^5$ Pa.

4.08 g/L

02. Il diagramma di stato p,T (pressione in funzione della temperatura) dell'acqua presenta una peculiarità rispetto a quelli della maggioranza delle altre sostanze pure.

la curva di coesistenza solido-liquido ha pendenza negativa

03. A tutte le temperature superiori alla temperatura critica

non è possibile liquefare un gas per sola compressione

04. Dimostrare la relazione di Clausius-Clapeyron che permette di calcolare come varia la pressione di vapore di una sostanza con la temperatura.

Successivamente si traccino su un grafico dimensionato le curve della tensione di vapore di 3 sostanze diverse che hanno i seguenti calori latenti di evaporazione:

Sostanza 1: 838 kJ/mol

Sostanza 2: 254 kJ/mol

Sostanza 3: 2258 kJ/mol

A quali delle seguenti sostanze possono essere assegnati i precedenti valori? acqua, cloroformio, etanolo.

Mostrare sui grafici appena costruiti le temperature di ebollizione a $P=1$ atm.

Qual è la spiegazione fisica dei diversi calori latenti e delle diverse temperature di ebollizione? Fornire un descrizione sufficientemente dettagliata.

05. Lo studente esponga il seguente argomento:

Diagrammi di stato dell'acqua e dell'anidride carbonica, condizioni supercritiche, tensione superficiale, viscosità.

Lezione 037

01. Indicare la molarità (M) di una soluzione acquosa di HCl ($M_w = 36.46$ g/mol), contenente una massa nota di acido (2.50 g) in un volume noto (135.0 mL) di soluzione:

0.51 mol/L

02. Confrontando 1 L di soluzione acquosa 1 m di NaCl con 1 L di soluzione acquosa 1 M di NaCl, la prima soluzione:

contiene una quantità minore di NaCl

03. In un reparto di saldatura la concentrazione di NO (g) nell'aria è 15.0 ppm alla temperatura di 290 K e alla pressione di $1.01 \cdot 10^5$ Pa. Qual è la concentrazione di NO (g) (in mg/m³)?

18.9 mg/m³

04. Se la concentrazione di Pb^{2+} in un campione di acqua potabile è $2.41 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, tenendo conto che un individuo ingerisce 2.0 L di acqua al giorno, calcolare la massa di Pb^{2+} ingerita in un mese (30 giorni):

0.30 mg

05. La dose massima assimilabile di metilmercurio per l'uomo è 0.1 ng (1 ng=1 nanogrammo= 10^{-9} g) per kg di peso al giorno. Quanti kg di pesce può mangiare ogni settimana un individuo di 80 kg se il contenuto di metilmercurio nel pesce è 0.3 $\mu\text{g/kg}$?

0.19 kg

06. Aggiungendo 5.60 g di Na_2SO_4 solido a 80.0 g di una soluzione dello stesso sale all' 11.0% in peso, qual è la concentrazione (% peso/peso) della soluzione ottenuta?

16.8 %

Lezione 038

01. 0.40 g di una sostanza incognita disciolta in 1 L di soluzione forniscono una pressione osmotica di 3.74 torr a 27 °C. Quanto vale la massa molare della sostanza?

2000 g/mol

02. Una bottiglia contiene H_2SO_4 (1 L al 96,4 % in massa) avente densità $d = 1.835 \text{ g mL}^{-1}$. Indicare il volume che contiene 1 mol di acido puro:

55.4 mL

03. 1.05 g di un composto incognito vengono disciolti in 100 g di CCl_4 (tetracloruro di carbonio). Il punto di ebollizione della soluzione così preparata è pari a 61.51 °C mentre il punto di ebollizione del CCl_4 puro è pari a 61.20 °C. Quanto vale la massa molare del composto incognito?

170 g/mol

04. Calcolare l'innalzamento del punto di ebollizione di una soluzione acquosa 0.22 m (molale) di NaCl.

0.22 °C

05. Calcolare l'innalzamento del punto di ebollizione di una soluzione acquosa 0.1 m (molale) di saccarosio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). La costante ebullioscopica, k_{eb} , dell'acqua è pari a: 0.51 K*(kg/mol).

0.051 °C

06. Stabilire quanto vale la pressione osmotica di una soluzione 0.010 mol/L di cloruro di calcio (CaCl_2) a 20°C:

0.72 atm

07. Stabilire quanto vale la pressione osmotica di una soluzione 0.010 mol/L di cloruro di calcio (CaCl_2) a 20°C:

0.72 atm

08. Stabilire quanto vale la pressione osmotica di una soluzione 1.0 mol/L di acido cloridrico (HCl) a 20°C:

48 atm

09. Stabilire quanto vale la pressione osmotica di una soluzione 0.010 mol/L di saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 20°C:

0.24 atm

10. Una soluzione satura di un soluto b, alla temperatura T, è:

tale solo se si trova in presenza del soluto b come corpo di fondo

11. Una soluzione ottenuta introducendo solfato di sodio (Na_2SO_4) in 180 cm³ di soluzione ha una pressione osmotica pari a 90 kPa alla temperatura di 298 K. Quanti grammi di sale sono stati utilizzati?

0.93 g

12. Una bottiglia contiene H_2SO_4 (1 L al 96.4 % in massa) avente densità $d = 1.835 \text{ g mL}^{-1}$. Indicare il volume che contiene 1 mol di acido puro:

55.4 mL

13. La soluzione acquosa di un acido (12.0 M) contiene il 75 % in massa di acido e ha una densità di 1.57 g mL⁻¹. Ciò permette di individuare l'acido come:

H_3PO_4

14. Stabilire quanto vale la pressione osmotica di una soluzione 1.0 mol/L di acido cloridrico (HCl) a 20°C:

48 atm

15. Aggiungendo 3.5 moli di una sostanza A non volatile in 1.0 kg di acqua, la temperatura di ebollizione dell'acqua diventa 101.5 °C. In soluzione acquosa, A è in equilibrio con il suo dimero A_2 . La costante ebullioscopica dell'acqua è 0.512°C kg mol⁻¹.

Il numero di moli di dimero presenti all'equilibrio nella soluzione è:

0.6 mol

16. 0.40 g di una sostanza incognita disciolta in 1 L di soluzione ha una pressione osmotica di 3.74 torr a 27 °C. Quanto vale la massa molare della sostanza?

2000 g/mol

17. Calcolare l'innalzamento del punto di ebollizione di una soluzione acquosa 0.1 m (molale) di saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

0.051 °C

18. Calcolare l'innalzamento del punto di ebollizione di una soluzione acquosa 0.22 m (molale) di NaCl

0.22 °C

19. 1.05 g di un composto incognito vengono disciolti in 100 g di CCl_4 (tetracloruro di carbonio). Il punto di ebollizione della soluzione così preparata è pari a 61.51 °C mentre il punto di ebollizione del CCl_4 puro è pari a 61.20 °C. Quanto vale la massa molare del composto incognito?

170 g/mol

20. Stabilire quanto vale la pressione osmotica di una soluzione 0.010 mol/L di saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 20°C:

0.24 atm

21. Il volume di sangue nel corpo di un uomo adulto è di circa 6 L. Il 55% è costituito da cellule sanguigne mentre il resto è una soluzione acquosa chiamata plasma. Quanto vale il volume massimo di azoto (N₂) che può sciogliersi nel sangue di un sommozzatore misurato alla temperatura di 37 °C e alla pressione di 1 atm se questo si immerge alla profondità di 93 m? La costante di Henry per l'azoto in acqua a 37°C vale 5.8*10⁻⁴ mol/(L*atm)

22. Indicare la pressione osmotica a 37 °C di una soluzione acquosa di urea (NH₂CONH₂), sapendo che essa ha un abbassamento del suo punto di congelamento di 0.52 °C e che la costante crioscopica dell'acqua vale 1.86 °C kg mol⁻¹. Si supponga che la molarità coincida con la molalità.

$$\Delta T_{\text{Ter}} = K_{\text{cr}} \cdot m \rightarrow m = \Delta T_{\text{Ter}} / K_{\text{cr}} = 0,52^{\circ}\text{C} / 1,86^{\circ}\text{C kg/mol} = 0,28 \text{ mol/kg}$$

$$M = m = 0,28 \text{ mol/l}$$

$$\Pi = M \cdot R \cdot T = 0,28 \text{ mol/l} \cdot 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \cdot (37+273) \text{ K} = 7,12 \text{ atm}$$

23. Lo studente esponga i principi che sono alla base delle proprietà colligative (processi osmotici, innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico)

24. Lo studente dimostri di conoscere il seguente argomento: Equilibrio liquido vapore di miscele liquide

25. Lo studente dimostri di conoscere il seguente argomento: Solubilità dei gas nei liquidi: la legge di Henry

26. La minima concentrazione di ossigeno disciolto in acqua richiesta per la sopravvivenza dei pesci è pari a 4 mg/L. Qual è la minima pressione parziale di O₂ che garantirebbe la sopravvivenza dei pesci di un lago alla temperatura di 20°C. La costante di Henry dell'ossigeno in acqua è pari a 1.3*10⁻³ mol/(L*atm).

Lezione 039

01. Un catalizzatore aumenta la velocità di reazione:

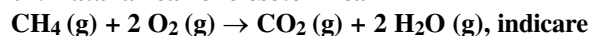
Diminuendo l'energia di attivazione

02. Lo studente dimostri di conoscere il seguente argomento:

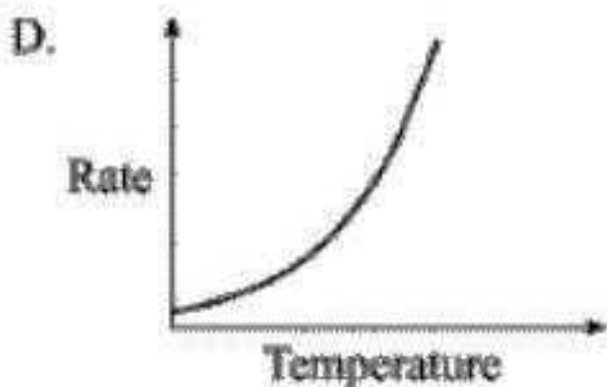
Velocità di reazione, cinetiche del 1° e del 2° ordine, tempo di dimezzamento, legge di Arrhenius.

Lezione 040

01. Data la reazione esotermica



quale dei seguenti diagrammi rappresenta la relazione tra velocità di reazione e temperatura:



02. Dai seguenti dati cinetici relativi alla reazione $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ effettuata a 900°C stabilire quali delle seguenti risposte è corretta:

Time (min)	$[\text{N}_2\text{O}]$ (mol/L)
15.0	0.0835
30.0	0.0680
80.0	0.0350
120.0	0.0220

reazione del 1°ordine, $k=0.0127 \text{ min}^{-1}$

03. Dai seguenti dati cinetici relativi alla reazione $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ effettuata a 900°C stabilire quanto vale la velocità di reazione se la concentrazione di N_2O è pari a 0.035 mol/L :

Time (min)	$[\text{N}_2\text{O}]$ (mol/L)
15.0	0.0835
30.0	0.0680
80.0	0.0350
120.0	0.0220

$4.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

04. Dai seguenti dati cinetici relativi alla reazione $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ effettuata a 900°C stabilire quali delle seguenti risposte è corretta:

Time (min)	[N ₂ O] (mol/L)
15.0	0.0835
30.0	0.0680
80.0	0.0350
120.0	0.0220

reazione del 1°ordine, $k=0.0127 \text{ min}^{-1}$

05. Dai seguenti dati cinetici relativi alla reazione $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ effettuata a 900°C stabilire quanto vale la velocità di reazione se la concentrazione di N_2O è pari a 0.035 mol/L :

Time (min)	[N ₂ O] (mol/L)
15.0	0.0835
30.0	0.0680
80.0	0.0350
120.0	0.0220

$4.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

Lezione 041

01. -Se la pressione totale aumenta cosa succede all'equilibrio della reazione $2 \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{O}_2(\text{g})$?

Si sposta verso i prodotti

02. Per la reazione di equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ risulta:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

03. Per la seguente reazione di equilibrio $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g})$ risulta:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}$$

04. Considerando la seguente reazione $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ indicare l'espressione della legge dell'equilibrio utilizzando le concentrazioni al posto delle pressioni parziali.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^2}$$

05. Considerando la seguente reazione $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ indicare l'espressione della legge dell'equilibrio utilizzando le concentrazioni al posto delle pressioni parziali.

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^5}$$

06. -Per una reazione ΔG è praticamente nullo, quindi può affermare che:

la costante di equilibrio della reazione è pari a 1

07. Alla pressione di 100 kPa l'etanolo bolle con una variazione entalpica pari a 854 kJ kg^{-1} ed una variazione entropica pari a $2.43 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Qual è la temperatura di vaporizzazione dell'etanolo?

351 K

Lezione 042

01. 0.0172 mol di HI vengono scaldate a 227°C in un recipiente da 2 L. All'equilibrio sono presenti 1.90 g di HI. Calcolare la costante di equilibrio K_c per la reazione $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$:

$6.6 \cdot 10^{-3}$

02. La reazione $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ha una costante di equilibrio $K_c = 1.1 \cdot 10^{-2}$ a 400 K. Se 1.0 g di PCl_5 sono introdotti in un reattore del volume di 250 mL qual è la percentuale di PCl_5 che si decompone all'equilibrio?

73%

03. 0.0172 mol di HI vengono scaldate a 227°C in un recipiente da 2 L. All'equilibrio sono presenti 1.90 g di HI. Calcolare la costante di equilibrio K_c per la reazione $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$:

$6.6 \cdot 10^{-3}$

04. Usando le tabelle termodinamiche stabilire quale risposta è corretta per il seguente equilibrio $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ a 400 K:

$K = 41 \text{ atm}^{-2}$, $\Delta G^\circ(400^\circ\text{C}) = 20.77 \text{ kJ/mol}$

05. Per la reazione $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ a 700 K, usando le tabelle termodinamiche stabilire quale tra le seguenti risposte è quella giusta:

$K = 1.73 \cdot 10^2 \text{ atm}^{-1}$

06. La reazione $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ha una costante di equilibrio $K_c = 1.1 \cdot 10^{-2}$ a 400 K. Se 1.0 g di PCl_5 sono introdotti in un reattore del volume di 250 mL qual è la percentuale di PCl_5 che si decompone all'equilibrio?

73%

07. La reazione di equilibrio $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$ ha una costante $K_c = 0.877$ (espressa in concentrazioni molari). Determinare per quale valore della concentrazione molare di B, all'equilibrio, si ha $[\text{C}] = [\text{A}]$.

1.14

08. Usando le tabelle termodinamiche stabilire quale risposta è corretta per il seguente equilibrio $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ a 400 K:

$$K=41 \text{ atm}^{-2}, \Delta G^\circ(400^\circ\text{C})=-20.77 \text{ kJ/mol NH}_3$$

09. La relazione tra energia libera (ΔG), Q (quoziente di reazione) e costante di equilibrio per una reazione $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ è:
 $\Delta G = RT \ln (Q/K)$

dove R è la costante dei gas, T è la temperatura assoluta. Indicare in quali condizioni vale l'uguaglianza $\Delta G = \Delta G^\circ$.
 P_A e P_B sono le pressioni parziali delle due specie.

$$P_A = P_B$$

10. Per una certa reazione i dati sperimentali hanno mostrato che quando la temperatura aumenta, la costante di equilibrio non subisce variazioni apprezzabili. Assumendo che ΔH° e ΔS° siano indipendenti dalla temperatura, si può affermare che:

la reazione è atermica

11. Se in una reazione si ha: $\Delta G^\circ = +110 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25°C e $\Delta G^\circ = +140 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 35°C , si può affermare che:
la reazione è esotermica

12. Si consideri la reazione: $2 \text{SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
per la quale il ΔH° è positivo. Come è possibile spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti?
diminuendo la temperatura e/o aumentando la pressione

13. In un reattore chiuso di 5.00 L sono contenute 1.40 mol di pentano e 3.50 mol di 2-metilbutano in equilibrio a 310 K secondo la reazione $\text{pentano}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{2-metilbutano}(\text{l})$
Se in questo sistema si aggiungono 1.00 moli di pentano, quale sarà la concentrazione di pentano nella nuova condizione di equilibrio?

$$0.34 \text{ M}$$

14. Per la reazione $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ a 700 K, usando le tabelle termodinamiche stabilire quale tra le seguenti risposte è quella giusta:

$$K=3 \cdot 10^4 \text{ atm}^{-1}$$

15. Una reazione chimica procede dai reagenti ai prodotti se per il quoziente di reazione Q_c e la costante di equilibrio K_c risulta:

$$Q_c < K_c$$

16. A 500°C la costante d'equilibrio K_c della reazione seguente vale 0.061.



Quanto vale la K_p alla stessa temperatura?

Nell'ipotesi che, all'equilibrio, le pressioni parziali di NH_3 e N_2 nel reattore siano rispettivamente pari a 2 atm e 50 atm quanto vale la pressione parziale di H_2 ?

17. Riscaldando 1.0 g di I_2 allo stato gassoso a 1000 K in un recipiente da 1L, la miscela di equilibrio contiene 0.830 g di I_2 . Calcolare la costante K_c per l'equilibrio:



$$K_c = (0,006)^2 / 0,004 = 0,009 \text{ M}$$

18. In un reattore del volume di 3 L, mantenuto a 500 K, vengono introdotte inizialmente 2 moli di NOCl. All'equilibrio il 15% di NOCl si è dissociato secondo la reazione:

$2 \text{ NOCl(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$ Calcolare il valore di K_p .

$$K_p = P_{2 \text{ NOCl}} / P_{\text{NO}} \times P_{\text{Cl}_2}$$

$$P_{\text{NOCl}} = nRT / V = 2 \text{ mol} \times 0,08206 \text{ atm L} / \text{mol K} \times 500 \text{ K} : 3 \text{ L} = 27,35 \text{ atm}$$

$$2 \text{ mol} : 65 \text{ g/mol} = x : 30$$

$$x_{\text{NO}} = 0,92 \text{ mol}$$

$$P_{\text{NO}} = 0,92 \text{ mol} \times 0,08206 \text{ atm l/mol K} \times 500 \text{ K} : 3 \text{ L} = 12,6 \text{ atm}$$

$$2 \text{ mol} : 65 \text{ g/mol} = x : 70$$

$$x_{\text{Cl}_2} = 2,1 \text{ mol}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 2,1 \text{ mol} \times 0,08206 \text{ atm l/mol K} : 3 \text{ L} = 28,7 \text{ atm}$$

$$K_p = 27,35 \text{ atm} / (12,6 \text{ atm} \times 28,7 \text{ atm}) = 0,07$$

19. L'urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, è un fertilizzante che può essere sintetizzato a livello industriale mediante la seguente reazione:



Calcolare ΔH° , ΔS° e ΔG° della reazione a 25°C usando le tabelle termodinamiche fornite ($\Delta H^\circ_f(\text{urea(s)}) = -333,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ_f(\text{urea(s)}) = -197,3 \text{ kJ/mol}$). Disegnare il grafico del ΔG° in funzione di T .

Scegliere a piacere due temperature diverse e calcolare la costante di equilibrio della reazione a tali valori.

$$\Delta H_R^\circ = 1 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{urea}) + 1 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) - 1 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)$$

$$\Delta H_R^\circ(25^\circ\text{C}) = 1 \times \left(-333,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 1 \times \left(-285,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 2 \times \left(-46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 1 \times \left(-393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -133,3 \frac{\text{kJ}}{\text{moleurea}}$$

$$\Delta G_R^\circ = 1 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{urea}) + 1 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) - 2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) - 1 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)$$

$$\Delta G_R^\circ(25^\circ\text{C}) = 1 \times \left(-197,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 1 \times \left(-237,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 2 \times \left(-16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - 1 \times \left(-394,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -7,1 \frac{\text{kJ}}{\text{moleurea}}$$

In generale:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Possiamo calcolare:

$$\Delta S_R^\circ(25^\circ\text{C}) = \frac{\Delta H_R^\circ(25^\circ\text{C}) - \Delta G_R^\circ(25^\circ\text{C})}{298 \text{ K}} = \frac{\left(-133,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-7,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}{298 \text{ K}} = -0,4235 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -423,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

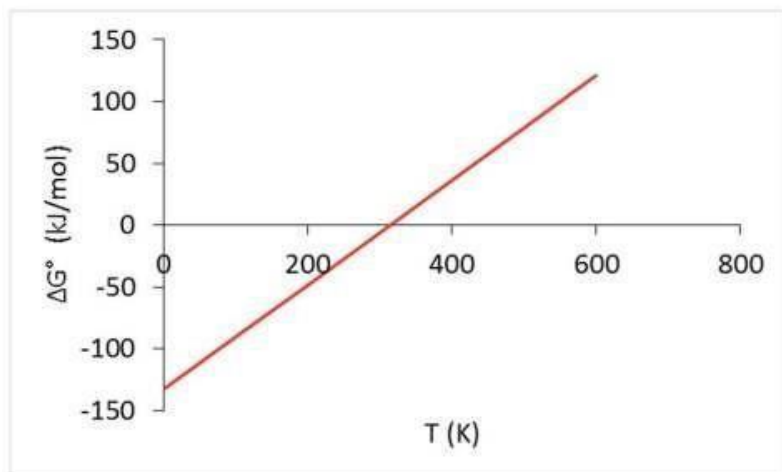
Per stabilire come cambia ΔG_R° con la temperature possiamo usare la relazione approssimata (rappresenta l'equazione di una retta):

$$\Delta G_R^\circ \equiv \Delta H_R^\circ(25^\circ\text{C}) - T \cdot \Delta S_R^\circ(25^\circ\text{C})$$

La temperature alla quale la reazione è in equilibrio nello stato standard è quella per cui $\Delta G_R^\circ = 0$. Pertanto:

$$T^* = \frac{\Delta H_R^\circ(25^\circ\text{C})}{\Delta S_R^\circ(25^\circ\text{C})} = \frac{-133,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-0,4235 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 314,8 \text{ K}$$

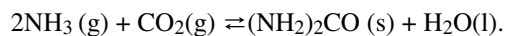
La reazione è spontanea se $T < T^*$.



20. A 300 °C la costante d'equilibrio K_p della reazione seguente vale $4,34 \times 10^{-3}$ $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

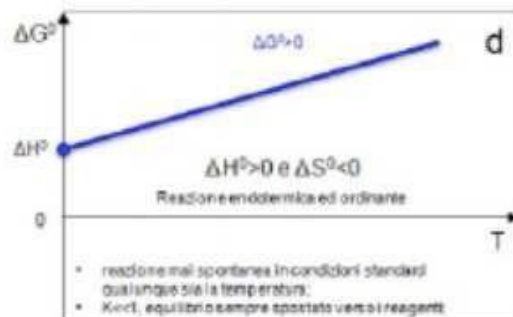
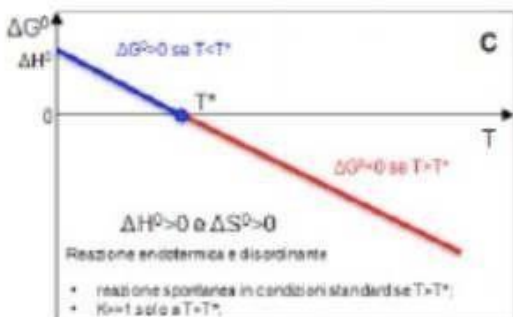
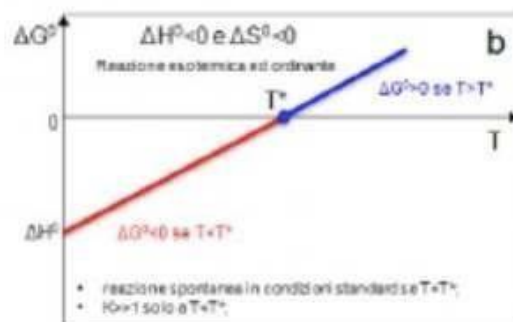
Analizzando la miscela all'interno del reattore si trovano i seguenti valori: $[\text{N}_2] = 3 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2] = 4 \text{ mol/L}$, $[\text{NH}_3] = 7 \text{ mol/L}$. In queste condizioni la miscela è all'equilibrio? In caso negativo in quale direzione si muove il processo per raggiungere l'equilibrio?

21. L'urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, è un fertilizzante che può essere sintetizzato a livello industriale mediante la seguente reazione:

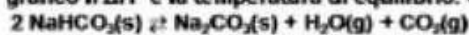


Disegnare il grafico di ΔG° in funzione della temperatura. Che cosa si può dire sulla spontaneità della reazione?

In generale si possono avere quattro casi diversi, a seconda dei segni di ΔH° e ΔS° .



Mostrare l'andamento di ΔG° contro T per la reazione di decomposizione termica del bicarbonato di sodio, indicando sul grafico il ΔH° e la temperatura di equilibrio. Calcolare la K_p della reazione a 600 °C.



Si tratta di una reazione di decomposizione, quindi endotermica ($\Delta H^\circ > 0$), e con formazione di moli gassose, quindi con aumento di entropia ($\Delta S^\circ > 0$). Di conseguenza, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ è una funzione decrescente all'aumentare di T , e si annulla per T^* : $\Delta H^\circ/\Delta S^\circ = 386.5 \text{ K}$

$$\Delta H^\circ = \left(-393.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-241.82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-1130.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 2 \times \left(-947.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = 129.18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol NaHCO}_3}$$

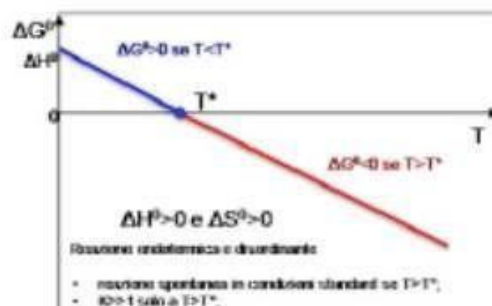
$$\Delta S^\circ = \left(213.6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) + \left(188.83 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) + \left(135 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) - 2 \times \left(102.1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) = 334.23 \frac{\text{J}}{\text{mol NaHCO}_3 \cdot \text{K}}$$

$$\Rightarrow T^* = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{129180 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{334.23 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 386.5 \text{ K}$$

A 600 °C (873.15 K) il ΔG° vale:

$$\Delta G^\circ(873 \text{ K}) = \left(129180 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) - (873 \text{ K}) \times \left(334.23 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) = -162.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(873 \text{ K})}{R \cdot T}\right) = 5.4 \times 10^9 (\text{atm}^2)$$



22. Posto che $K_c=62$ per la reazione $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ a 500 K, stabilire se tenderà a formarsi altra ammoniaca in un recipiente che contiene la miscela di composizione:
 $[\text{N}_2]=2.23 \text{ mmol/L}$

$$[\text{H}_2]= 1.24 \text{ mmol/L} \quad [\text{NH}_3]=0.112 \text{ mmol/L} \quad 1 \text{ mmol}=10^{-3} \text{ mol}$$

23. Per una certa reazione $\text{A} \rightarrow \text{B}$, la costante di equilibrio raddoppia quando la temperatura passa da 20.0 °C a 50.0 °C. Determinare il ΔH° di reazione. (Si considerino costanti ΔH° e ΔS°)

24. Riscaldando 1.0 g di I_2 allo stato gassoso a 1000 K in un recipiente da 1L, la miscela di equilibrio contiene 0.830 g di I_2 . Calcolare la costante K_p per l'equilibrio:



$$P=nRT/V$$

$$N(\text{I}_2) = 1\text{g} / (127 \times 2) \text{ g mol}^{-1} = 0,004 \text{ mol}$$

$$P(\text{I}_2) = 0,004 \text{ mol} \times 0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1000 \text{ K} / 1\text{L} = 0,323 \text{ atm}$$

$$N\text{I} = 0,830\text{g} / 127 \text{ g mol}^{-1} = 0.006 \text{ mol}$$

$$P\text{I} = 0,006 \text{ mol} \times 0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1000 \text{ K} / 1\text{L} = 0,536 \text{ atm}$$

$$K_p = (0,536 \text{ atm})^2 / 0,323 \text{ atm} = 0,889 \text{ atm}$$

Dall'eq. dell'equilibrio si ricava x (moli Fe_3O_4 prodotte) in funzione di K :

$$K_C(T) = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \left(\frac{x}{1-x}\right)^4 \Rightarrow \frac{x}{1-x} = K_C^{\frac{1}{4}} \Rightarrow x = \frac{K_C^{\frac{1}{4}}}{1 + K_C^{\frac{1}{4}}}$$

Ci serve la costante di equilibrio K_C (a 1000°C). Calcolo prima ΔH° e ΔS° a 298 K e successivamente costruisco la retta del ΔG° in funzione della temperatura. Quindi calcolo K_p alla temperatura desiderata ed infine K_C :

$$\Delta H^\circ(298\text{ K}) = 1 \cdot (-1118.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 4 \cdot (-241.82) = -151.12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4} \quad (\text{Ho scritto kJ/mol Fe}_3\text{O}_4 \text{ perché il coefficiente stechiometrico di Fe}_3\text{O}_4 \text{ è 1})$$

$$\Delta S^\circ(298\text{ K}) = 1 \cdot (146.4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) + 4 \cdot (130.68 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) - 3 \cdot (27.28 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) - 4 \cdot (188.83 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) = -168.04 \frac{\text{J}}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{K}}$$

$$\Delta G^\circ(T) = \left(-151120 \frac{\text{J}}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4}\right) - (873\text{ K}) \cdot \left(-168.04 \frac{\text{J}}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{K}}\right) = -4421 \frac{\text{J}}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4}$$

$$K_p(1000^\circ\text{C}) = \exp\left(\frac{-4421 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{\left(8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot (873\text{ K})}\right) = 1.84$$

$$K_C = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \quad \Delta n = 4 - 4 = 0 \quad K_C = K_p$$

A 900 K il ΔG° vale 12870 J (cui corrisponde una K_{eq} pari a $0,1789$). Essendo positivo, il processo da reagenti (CH_4 e H_2O) a prodotti (CO e H_2) **non è spontaneo** in condizioni standard.

Poiché le condizioni assegnate dal problema sono diverse da quelle standard, può accadere che le nuove condizioni modifichino il segno del ΔG :

Il ΔG in condizioni non standard assume la seguente espressione:

$$\Delta G = \Delta G^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad \text{Quoziente di reazione}$$

Inserisco il valore di K_C nella precedente relazione ottenendo le moli di Fe_3O_4 prodotte:

$$\Rightarrow x = \frac{K_C^{\frac{1}{4}}}{1 + K_C^{\frac{1}{4}}} = \frac{(1.84)^{\frac{1}{4}}}{1 + (1.84)^{\frac{1}{4}}} = \frac{1.165}{1 + 1.165} = 0.538 \text{ mol}$$

Si può così completare la tabella:

La presenza di tutte le specie chimiche indica che l'ipotesi di equilibrio fatta in partenza era corretta. Cioè affinché ci sia equilibrio devono essere presenti tutte le specie (reagenti e prodotti).

La pressione totale è banalmente data dalla legge di Dalton:

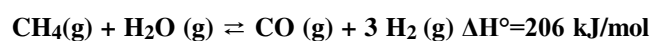
$$P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} = \frac{(n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot R \cdot T}{V} = 14.33 \text{ atm}$$

	Moli Iniziali	Moli Equilibrio	Concentrazioni fase gassosa all'equilibrio (mol L ⁻¹)
Fe	3	3-3x	1.386
H ₂ O	4	4- 4x	1.848
Fe ₃ O ₄	0	x	0.538
H ₂	0	4x	2.152
Moli totali in fase gassosa	4	4	

$$\frac{1.848}{20} = 9.24 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{2.152}{20} = 0.1076$$

25. Si consideri la seguente reazione di equilibrio:



Mediante il principio di Le Chatelier stabilire da quale parte si sposta l'equilibrio se:

- a) si diminuisce la pressione totale;**
- b) si aggiunge H_2 al reattore;**
- c) si diminuisce la temperatura;**

26. Un recipiente di 0.5 L a 700 K contiene:

1.20 mmol SO_2

0.5 mmol O_2

0.1 mmol SO_3

Calcolare il quoziente di reazione e stabilire se tenderà a formarsi altra SO_3 secondo la reazione:



$$Q_c = [\text{SO}_3] / [\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}$$

$$0,0002 / (0,0024)(0,031) = 2,85$$

$Q_c > K_c$ perciò la reazione procede da destra verso sinistra con aumento reagenti

27. Si consideri l'equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

A 500 K risulta:

$$P_{\text{PCl}_5} = 1.18 \text{ atm}$$

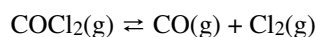
$$P_{\text{Cl}_2} = 5.43 \text{ atm}$$

Quanto vale la pressione parziale di PCl_3 se $K_p = 25$?

28. Il fosgene (COCl_2) è un gas aggressivo usato come arma chimica durante la prima guerra mondiale. Esso si decompone secondo la reazione di equilibrio $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ $K_c = 8.3 \times 10^{-4}$ (a 360 °C)

Calcolare le concentrazioni delle specie all'equilibrio se si introducono 395.68 grammi di fosgene in un recipiente con un volume di 5 L.

$$395.68 \text{ g} / 98.91 \text{ g/mol} = 4 \text{ mol}$$



$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = X$$

$$[\text{COCl}_2] = 4 - X$$

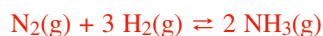
$$K_c = [\text{CO}]x[\text{Cl}_2] / [\text{COCl}_2] = x^2 / (4 - X) \quad \text{CO} = 28.0101 \quad \text{Cl}_2 = 70.906 \quad \text{COCl}_2 = 129.8392$$

$$X = 1.002$$

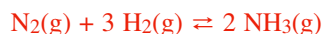
29. Un reattore per la sintesi dell'ammoniaca opera a 500 K. $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

Dopo aver calcolato la costante di equilibrio per la reazione a questa temperatura, stabilire quanto valgono le pressioni parziali delle specie all'equilibrio se inizialmente il reattore da 2 L viene riempito con N_2 alla pressione di 0.01 atm e H_2 alla pressione di 0.01 atm.

30. Mostrare di conoscere la dimostrazione della formula di Van't Hoff che lega la costante di equilibrio alla temperatura. Calcolare quindi quanto vale la costante di equilibrio della sintesi dell'ammoniaca alla temperatura di 400 K sapendo che la costante vale 6.8×10^5 a 298 K.



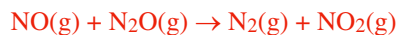
31. Mostrare di conoscere la dimostrazione della formula di Van't Hoff che lega la costante di equilibrio alla temperatura. Calcolare quindi quanto vale la costante di equilibrio della sintesi dell'ammoniaca alla temperatura di 600 K sapendo che la costante vale 6.8×10^5 a 298 K.



32. Usando le tabelle termodinamiche calcolare ΔH° , ΔS° e ΔG° a 25° per la seguente reazione, disegnare il grafico di ΔG° in funzione di T e stabilire per quali valori di T la reazione è spontanea.



33. Usando le tabelle termodinamiche calcolare ΔH° , ΔS° e ΔG° a 25° per la seguente reazione, disegnare il grafico di ΔG° in funzione di T e stabilire per quali valori di T la reazione è spontanea.



34. L'urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ può decomporsi secondo la seguente reazione da bilanciare:



a) Disegnare il grafico di ΔG° in funzione di T e stabilire qual'è l'intervallo di temperatura nel quale la reazione è spontanea? b) Quanto vale la costante di equilibrio a 25°C e a 200°C ?

35. Usando le tabelle termodinamiche calcolare ΔH° , ΔS° e ΔG° a 25° per la seguente reazione, disegnare il grafico di ΔG° in funzione di T e stabilire per quali valori di T la reazione è spontanea.



Lezione 043

01. Una soluzione acquosa di potassio cianuro (KCN) ha pH:
basico

02. La trietilammina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ha una $K_b=1.1 \times 10^{-3}$. Quanto vale pK_b ?

2.96

3. Calcolare il pH di una soluzione di H_2SO_4 sapendo che da 130 mL di soluzione si possono precipitare 0.750 g di BaSO_4 per aggiunta di un eccesso di BaCl_2 :

1.26

4. L'acido nitroso HNO_2 ha una $K_a=4.3 \times 10^{-4}$. Quanto vale la pK_a ?

3.37

**05. Una soluzione acquosa di acido cloroso HClO ha un $\text{pH}=3.90$. Quanto vale la concentrazione iniziale di acido?
 $\text{pK}_a=7.53$**

0.237 mol/L

06. Il pH di una soluzione di acetato di sodio (CH_3COONa) 1.2 M vale:

11.512

07. Il cloruro di ammonio, NH_4Cl , se disciolto in acqua fornisce un pH :

acido

08. Il pH di una soluzione acquosa ottenuta sciogliendo 5.75 g di NH_4Br in 0.4 L di soluzione vale:

5.04

09. Una soluzione acquosa di fluoruro di potassio, KF , ha pH

acido perché si liberano ioni F^-

acido

neutro

basico

10. Una soluzione 0.001 M di LiOH ha pH :

11

11. Il grado di dissociazione di un acido debole, genericamente indicato con HA , in una sua soluzione è 20%. Di quante volte bisogna aumentare il volume di tale soluzione, diluendo con H_2O , perché il grado di dissociazione diventi 50%?

10 volte

12. Calcolare il volume di acqua da aggiungere a 100 mL di una soluzione di HCl 0.001M per ottenere una soluzione a pH 4

1000 mL

13. Stabilire in quale intervallo è compreso il pH di una soluzione 0,1 M di formiato di ammonio (NH_4HCOO) sapendo che:

K_a (ac. formico) = $1.8 \cdot 10^{-4}$; K_b (NH_3) = $1.8 \cdot 10^{-5}$

6-8

14. Il pH di una soluzione 0.0578 M di idrossilammina (NH_2OH) vale: $\text{K}_b=1.1 \times 10^{-8}$

9.15

15. Un composto binario contenente idrogeno e un altro elemento, in soluzione acquosa, ha comportamento:

non abbiamo elementi sufficienti per definire le sue proprietà

16. Un ossido anfotero è:

in grado di reagire sia con basi che con acidi

17. Quando il sale NaCl si scioglie in acqua, si verifica:

l'idratazione degli ioni

18. Il composto di formula HNO_2 in acqua si comporta come un:

acido debole

19. Secondo la teoria acido base di Bronsted e Lowry una sostanza si comporta da acido se cede un protone ad un'altra sostanza che lo sottrae e si comporta da base. Ciò può avvenire:

anche nelle reazioni acido-base che coinvolgono ioni

20. Indicare quale delle seguenti sostanze dà in acqua una soluzione basica:

FeCl_3

Al_2O_3

PCl_3

MgO

21. Il diossido di carbonio o anidride carbonica (CO_2) disciolto in acqua, a 25°C :

converte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in FeCO_3

converte CaCO_3 in $\text{Ca}(\text{OH})_2$

si trasforma tutto in acido carbonico H_2CO_3

ossida l'acqua a perossido di idrogeno H_2O_2

22. Una soluzione acquosa che presenta un valore 8,5 di pH ha una concentrazione molare degli ioni H_3O^+ pari a:

$1,16 \times 10^{-9}$

23. Il pH di una soluzione acquosa che contiene 5×10^{-3} moli di HCl in 750 mL è:

2,176

24. Indicare quale delle seguenti soluzioni acquose di sali è acida. Soluzione acquosa 1 M di:

acetato di sodio, CH_3COONa

cloruro di stronzio, SrCl_2

ioduro di ammonio,

NH_4I cianuro di sodio, NaCN

25. La percentuale di protonazione della idrossilammina (NH_2OH) in una soluzione 0.178 M vale: $K_b = 1.1 \times 10^{-8}$

0.082%

26. Il pH di una soluzione 0.85 M di ammoniaca (NH_3) vale: $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

10.70

27. Il pH di una soluzione 0.15 M di acido formico (HCOOH) vale: $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$

2.28

28. Il pH di una soluzione 0.15 M di acido tricloroacetico (CCl_3COOH) vale: $K_a = 3.0 \times 10^{-1}$

0.96

29. Il pH di una soluzione 0.30 M di acido acetico (CH_3COOH) vale: $K_a=1.8 \times 10^{-5}$

1.92

30. Una base organica ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$) disciolta in acqua alla concentrazione 0.1 M risulta dissociata per il 6.7%. Quanto vale il pH della soluzione e la K_a della base?

L'equilibrio da considerare è: $\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$ dove R è il gruppo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$.

pH=11.83, $K_a=5.0 \times 10^{-10}$

pH=2.17, $K_a=5.0 \times 10^{-10}$

pH=2.17, $K_a=4.8 \times 10^{-4}$

pH=11.83, $K_a=4.8 \times 10^{-4}$

31. 100 mL di una soluzione tampone contiene Na_2HPO_4 (aq, 0.15 M) e KH_2PO_4 (aq, 0.10 M). Di quanto cambia il pH se si aggiungono 80 mL di NaOH (aq, 0.01 M)?

32. 14,31 g di ossido rameoso (Cu_2O) vengono fatti reagire con 25 mL una soluzione acquosa di ammoniaca al 30% in peso (densità=890 g/L). Avviene la reazione seguente da bilanciare:



a) Calcolare il volume di azoto gassoso che si sviluppa, a $T=35^\circ\text{C}$ e $P=1,3 \text{ atm}$.

b) Calcolare la massa in grammi di acqua che si forma.

33. Calcolare il pH di una soluzione di acido cianidrico 0.40 M e successivamente valutare di quanto cambia il pH se si aggiungono 1.3 g di NaCN a 30 mL di soluzione. Trascurare la variazione di volume a seguito dell'aggiunta di NaCN .

34. In laboratorio è presente una soluzione di PbNO_3 (aq, 0.002 M).

a) Qual è la minima concentrazione di ioni ioduro (I^-) necessaria per osservare la precipitazione di PbI_2 ?

b) Quale massa di KI occorre aggiungere per osservare la precipitazione di PbI_2 dalla soluzione di nitrato di piombo di volume pari a 25 mL?

35. 100 mL di una soluzione tampone contiene Na_2HPO_4 (aq, 0.15 M) e KH_2PO_4 (aq, 0.10 M). Di quanto cambia il pH se si aggiungono 10 mL di HNO_3 (aq, 1 M)?

36. Calcolare il pH e il pOH di una soluzione acquosa che contiene NaHSO_4 (aq, 0.40 M) e Na_2SO_4 (aq, 0.080 M).

37. 15 mL di una soluzione acquosa di ammoniaca 0.15 M vengono titolati con una soluzione acquosa di acido cloridrico 0.10 M.

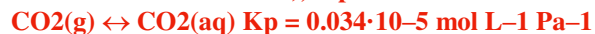
a) Qual è il pH della soluzione iniziale di ammoniaca?

b) Qual è il pH della soluzione dopo l'aggiunta di 15 mL di HCl (0.1 M)?

c) Quale volume di HCl (0.1 M) è necessario per raggiungere il punto stechiometrico?

d) Quanto vale il pH al punto stechiometrico?

38. Calcolare il pH di un'acqua saturata con aria con un contenuto di CO_2 (g) di 0.035% (v/v) alle alla pressione di $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e 298.15 K), sapendo che:



Mostrare tutti i passaggi necessari all'ottenimento del risultato corretto.

39. Il solfato di radio (RaSO₄) ha un prodotto di solubilità in acqua pari a $K_{ps}=4.2 \times 10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ a 25 °C. Se 25 mg di solfato di radio vengono messi in 100 mL di acqua, si scioglierà tutto? Se no, quanto se ne scioglie?

Il solfato di radio è un sale costituito da ioni Ra²⁺ e ioni solfato SO₄²⁻ – pertanto si dissocia in acqua secondo il seguente equilibrio: $\text{RaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ra}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ L'equazione dell'equilibrio è la seguente:

$$K_{ps} = [\text{Ra}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Pertanto la concentrazione di ioni Ra²⁺ in una soluzione satura di solfato di radio è pari a:

$$[\text{Ra}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{ps}} = 6.481 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Questo valore di concentrazione è massimo. Per capire se tutto (25 mg) o meno l' RaSO_4 aggiunto a 100 mL di soluzione si scioglie basta calcolare la quantità max di RaSO_4 presente in 100 mL di soluzione:

$$\text{massa RaSO}_4 \text{ max} = (6.481 \times 10^{-6} \text{ M}) \times (0.1 \text{ L}) \times \left(322.025 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.087 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.2087 \text{ mg}$$

Poiché questo valore è minore di 25 mg significa che una quantità significativa di sale (25-0.2087=24.7913g) resta non disciolta.

40. Calcolare quanti mL di una soluzione di HCl 0.32 M si devono aggiungere a una soluzione acquosa contenente 4.00 g di Na₂CO₃ per ottenere una soluzione a pH 10.

Dati:

H₂CO₃: $K_{a1} = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-10}$

Lezione 044

01. Indicare il prodotto gassoso che si libera quando si introduce Al metallico in una soluzione acquosa 2 M di acido solforico.

H₂

02. Una pila è costituita da un elettrodo di oro immerso in una soluzione acquosa di nitrato di oro (Au(NO₃)₃) ottenuta sciogliendo 3.83 g di nitrato di oro in acqua (vol. soluz.= 200 mL) e da un elettrodo di nichel immerso in una soluzione di nitrato di nichel (Ni(NO₃)₂) ottenuta sciogliendo 2.91 g di nitrato di nichel in acqua (vol.soluz.= 100 mL)

a) Stabilire e bilanciare la redox associata alla pila

b) Stabilire l'anodo e il catodo, e calcolare la forza elettromotrice in condizioni standard (ΔE°) c) Calcolare la forza elettromotrice della pila nelle condizioni assegnate

Lezione 045

01. La forza elettromotrice della pila in condizioni standard vale:

+1.52 V

02. La forza elettromotrice della pila vale:

+0.75 V

03. Nella reazione $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ l'acqua si comporta da:

base

04. Quante moli di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bisogna aggiungere a 250.0 mL di una soluzione acquosa di HCl 0.010 M per ottenere una soluzione a $\text{pH} = 3$, se il volume della soluzione dopo l'aggiunta dell'idrossido non cambia?

2.25 moli

05. Elettrolizzando una soluzione di un sale di rutenio per 5 ore con una corrente di 650 mA si sono depositi 3,06 g di rutenio metallico. Quanto vale il numero di ossidazione del rutenio nel sale che si è usato?

+4

+3

+2

+8

06. L'elettrolisi di un cloruro metallico fuso di formula MeCl_2 ha fatto depositare al catodo una massa di metallo pari a 0.109 g. Si indichi il peso atomico o massa atomica relativa del metallo, sapendo che in una cella elettrolitica messa in serie alla prima si sono depositati al catodo 0.970 g di Ag, da una soluzione acquosa di AgNO_3 .

07. Determinare la fem della seguente pila, disegnare la pila individuando tutti gli elementi che la caratterizzano:

$\text{Cr(s)} / \text{Cr}^{3+} (\text{aq}, 0.1 \text{ M}) // \text{Pb}^{2+} (\text{aq}, 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}) / \text{Pb(s)}$

08. Determinare la fem della seguente pila, disegnare la pila individuando tutti gli elementi che la caratterizzano:

$\text{Pt(s)} / \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ torr}) / \text{HCl(aq}, 1.0 \text{ M}) // \text{HCl(aq}, 0.01 \text{ M}) / \text{H}_2(\text{g}, 450 \text{ torr}) / \text{Pt(s)}$

09. 0.26 g di mercurio vengono prodotti per elettrolisi di una soluzione di un nitrato di mercurio mediante una corrente di 210 mA per un tempo di 1200 s. Qual è lo stato di ossidazione nel mercurio nel nitrato che è stato utilizzato?

10. In ambiente acido l'oro può essere ossidato dagli ioni permanganato ma non dagli ioni dicromato. Per quale motivo?

11. Determinare la f.e.m. della seguente pila, disegnare la pila individuando tutti gli elementi che la caratterizzano:

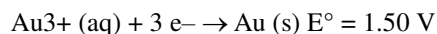
$\text{Ag(s)} / \text{AgI(s)} / \text{I}^{-} (\text{aq}, 0.01 \text{ M}) // \text{Cl}^{-} (\text{aq}, 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}) / \text{AgCl(s)} / \text{Ag(s)}$

Lezione 046

01. Calcolare il potenziale standard della coppia

$\text{Au}^{3+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}^{+} (\text{aq})$

utilizzando le semireazioni



sapendo che per ogni semireazione l'energia in gioco è nFE° si ha

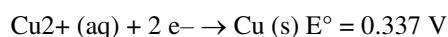
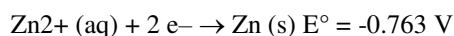
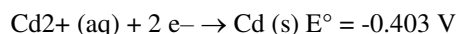
$$n_1FE^{\circ}_1 + n_2FE^{\circ}_2 = nFE^{\circ}_{\text{reazione finale}} \quad \text{dividendo tutto per } F \quad \text{si ha } n_1E^{\circ}_1 + n_2E^{\circ}_2 = nE^{\circ}_{\text{finale}}$$

$$3 \times 1,50 - 1,68 = 2 E^{\circ} \quad \text{da cui} \quad E^{\circ} = 4,5 - 1,68 / 2 = 1,41 \text{ V}$$

02. Che cosa si osserva se si immerge una barretta di Cu (s) in una soluzione contenente

Zn(NO₃)₂ 0.1 M, AgNO₃ 0.1 M, Cd(NO₃)₂ 0.1 M e HNO₃ 0.001 M?

Considerare le seguenti semireazioni:

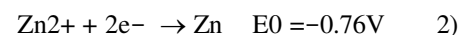


La valutazione dei potenziali standard è molto utile per determinare se una reazione redox possa avvenire in condizioni spontanee o meno. Le specie chimiche che possiedono potenziale più basso tendono a ridurre quelle con potenziale più alto mentre quelle a potenziale più alto tendono ad ossidare quelle a potenziale più basso

dai dati di E° si evince che Cu ha potenziale più alto di Zn e Cd per cui dovrebbe agire da ossidante nei loro confronti e contemporaneamente si dovrebbe ridurre, ciò non è possibile perché sia Zn che Cd sono già ossidati ed il rame è già nello stato ridotto Cu° . Invece il valore di E° dell' Ag^{+} è più alto di quello del Cu per cui Ag^{+} agisce da ossidante nei confronti del Cu e contemporaneamente si riduce. Da ciò è evidente che solo l' Ag^{+} reagisce con la lamina di rame formando $\text{Ag}^{\circ}(\text{s})$ mentre Cu si ossida a Cu^{2+} . La risposta è che si deposita Ag (s)

03. In una cella galvanica, una semicella è costituita da un filo di argento immerso in una soluzione 0.25 M di AgNO₃. L'altra semicella è costituita da un elettrodo di zinco immerso in una soluzione 0.010 M di Zn(NO₃)₂. Calcolare la forza elettromotrice della cella galvanica e riportare uno schema della stessa indicando l'anodo, il catodo e il senso del moto degli elettroni e della corrente in un eventuale circuito esterno. Per quale motivo è importante il ponte salino?

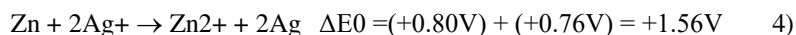
Dalle tabelle elettrochimiche osserviamo che l'argento e lo zinco hanno i seguenti potenziali di riduzione:



Poiché il potenziale di riduzione dell'argento è più alto, l'argento si riduce mentre lo zinco si ossida secondo la semireazione inversa della 2):



Moltiplicando la 1) per 2 e sommando membro a membro con la 3) si ha la redox complessiva:

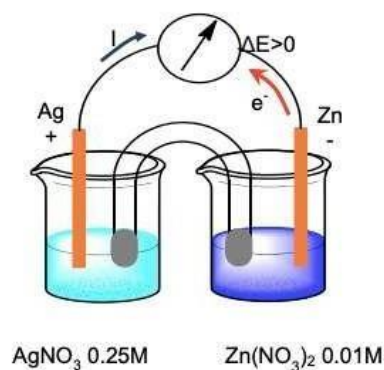


Quindi la forza elettromotrice in condizioni standard vale 1.56 V. Ricordiamo che per condizione standard si intende che ciascuna specie in soluzione si trova alla concentrazione pari a 1M mentre ciascuna specie in fase gas si trova alla pressione (parziale) di 1 atm. Dunque, l'argento si riduce (catodo) mentre lo zinco si ossida (anodo). Poiché all'anodo vengono rilasciati elettroni, l'elettrodo anodico è negativo. Invece al catodo vengono consumati elettroni per cui l'elettrodo catodico è positivo. Gli elettroni si muovono dall'anodo al catodo attraverso il circuito esterno (es. lampadina). La corrente elettrica è, per convenzione, associata ad un movimento di cariche positive quindi il senso della corrente è dal catodo all'anodo. Per funzionare la pila ha bisogno del ponte salino, un tubo di vetro piegato ad "U" contenente una soluzione salina che consente il flusso delle cariche elettriche (anioni e cationi) da una soluzione all'altra. Infatti, nella semicella anodica, man mano che lo zinco si ossida, si crea un eccesso di cariche positive dovute agli ioni Zn^{2+} che si formano (l'elettrodo di zinco si consuma). Invece, nella semicella catodica, man mano che l'argento si riduce, si crea un eccesso di cariche negative in quanto gli ioni Ag^+ in soluzione si consumano. Per bilanciare le cariche nelle soluzioni è necessario il ponte salino che consente la migrazione delle cariche elettriche anioniche e cationiche da una soluzione all'altra in modo che sia preservata l'elettroneutralità. La forza elettromotrice nelle condizioni di concentrazione effettive si ricava tramite l'equazione di Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \Delta E^0 - \frac{0.026}{n} \cdot \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \Delta E^0 - \frac{0.0592}{n} \cdot \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

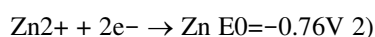
In questa relazione n rappresenta le moli di elettroni scambiate nella redox. Nel nostro caso n=2. Inserendo i valori di concentrazione si ha:

$$\Delta E = 1.56 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{0.01}{(0.25)^2} = 1.584V$$

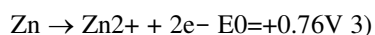


04. Calcolare la forza elettromotrice a 25 °C di una pila costituita da un elettrodo di rame immerso in una soluzione acquosa di cloruro rameico ($CuCl_2$) 1.4 M, e da un elettrodo di zinco immerso in una soluzione di nitrato di zinco ($Zn(NO_3)_2$) 0.7 M. Disegnare la pila evidenziando tutte le parti che servono per il suo corretto funzionamento. Stabilire qual è l'anodo e qual è il catodo e qual è il senso della corrente in un circuito esterno che collega i due elettrodi.

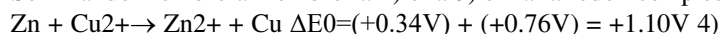
Dalle tabelle elettrochimiche osserviamo che il rame e lo zinco hanno i seguenti potenziali di riduzione:



Poiché il potenziale di riduzione del rame è più alto, il rame si riduce mentre lo zinco si ossida secondo la semireazione inversa della 2):



Sommando membro a membro la 1) e la 3) si ha la redox complessiva:



Quindi la forza elettromotrice in condizioni standard vale 1.10 V. ricordiamo che per condizione standard si intende che ciascuna specie in soluzione si trovi alla concentrazione pari a 1M mentre ciascuna specie in fase gas si trovi alla pressione (parziale) di 1 atm.

Dunque il rame si riduce (catodo) mentre lo zinco si ossida (anodo). Poiché all'anodo vengono rilasciati elettroni, l'elettrodo anodico è negativo. Invece al catodo vengono consumati elettroni per cui l'elettrodo catodico è positivo. Gli elettroni si muovono dall'anodo al catodo attraverso il circuito esterno (es. lampadina). La corrente elettrica è, per convenzione, associata ad un movimento di cariche positive quindi il senso della corrente è dal catodo all'anodo.

Per funzionare la pila ha bisogno del ponte salino, un tubo di vetro piegato ad "U" contenente una soluzione salina che consente il flusso delle cariche elettriche (anioni e cationi) da una soluzione all'altra. Infatti, nella semicella anodica, man mano che lo zinco si ossida, si crea un eccesso di cariche positive dovute agli ioni Zn^{2+} che si formano (l'elettrodo di zinco si consuma). Invece, nella semicella catodica, man mano che il rame si riduce, si crea un eccesso di cariche negative in quanto gli ioni Cu^{2+} si consumano. Per bilanciare le cariche nelle soluzioni è necessario il ponte salino che consente la migrazione delle cariche elettriche da una soluzione all'altra in modo che sia preservata l'elettroneutralità.

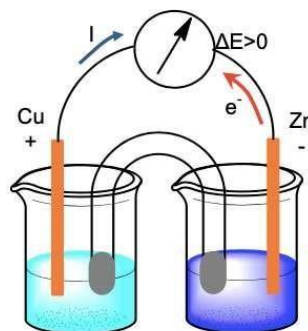
La forza elettromotrice nelle condizioni di concentrazione effettive si ricava tramite l'equazione di Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}} \right] = \Delta E^0 - \frac{0.026}{n} \cdot \ln \left[\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}} \right] = \Delta E^0 - \frac{0.0592}{n} \cdot \log \left[\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}} \right]$$

In questa relazione n rappresenta le moli di elettroni scambiate nella redox. Nel nostro caso n=2.

Inserendo i valori di concentrazione si ha:

$$\Delta E = 1.10 - 0.026/2 \ln 0.7/1.4 = 1.0734$$



$CuCl_2$ 1.4M $Zn(NO_3)_2$ 0.7M

Lezione 047

01. Per l'acqua pura a 25°C risulta che $[H_3O^+]=$:

55.5 M

02. Un acido secondo Bronsted-Lowry è:

un donatore di protoni

03. Un acido è sicuramente forte se:

In acqua risulta completamente dissociato

04. Il pH di una soluzione acquosa 0.0005 M di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 25°C vale:

11

05. Una soluzione ottenuta sciogliendo Na_2CO_3 in acqua è:

basica

06. Indicare quali tra le seguenti specie può dare luogo ad una reazione di idrolisi:

F^-

07. Una soluzione ottenuta sciogliendo NH_4NO_3 in acqua è:

acida

08. Una soluzione ottenuta sciogliendo KNO_3 in acqua è:

neutra

09. Quali tra le seguenti specie è una base debole?

NH_3

10. Quali tra le seguenti specie è un acido debole?

HNO_2

11. Il pH di una soluzione acquosa 0.001 M di HCl a 25 °C vale:

3

12. Per una soluzione acquosa 0.01 M di NaCl il pH a 25 °C vale:

7

13. Per neutralizzare completamente 30 mL di una soluzione 0.05 M di HNO_3 sono necessari:

75 mL di una soluzione 0.02 M di NaOH

14. Indicare quali tra le seguenti specie NON può dare luogo ad una reazione di idrolisi:

NO_3^-

15. Una soluzione tampone si ottiene sciogliendo in acqua:

una base debole e il suo acido coniugato

16. Una soluzione ottenuta sciogliendo quantità equimolari di KCN e HCN è:

una soluzione tampone

17. Il pH di una soluzione acquosa 0.0001 M di NaOH a 25 °C vale:

10

18. Quali tra le seguenti specie è una base forte?

$\text{Ca}(\text{OH})_2$

19. Quali tra le seguenti specie è un acido forte?

HNO₃

20. Una soluzione acquosa è sicuramente acida se:

pH < pOH

21. Il pH di una soluzione acquosa 0.05 M di H₂SO₄ a 25 °C vale:

1

22. Per neutralizzare completamente 50 mL di una soluzione 0.01 M di Ca(OH)₂ sono necessari:

10 mL di una soluzione 0.1 M di HCl

23. Indicare quali tra le seguenti specie può dare luogo ad una reazione di idrolisi:

ClO⁻

24. La relazione pH+pOH=14 per una soluzione acquosa vale:

solo a T=25 °C

25. Indicare quali tra le seguenti specie può dare luogo ad una reazione di idrolisi:

NH₄⁺

Lezione 048

01. Stabilire quali dei seguenti metalli può comportarsi da anodo sacrificale in un sistema di protezione contro la corrosione del ferro ($E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$)

Mn ($E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.18 \text{ V}$)

02. Indicare quale dei seguenti fattori provoca un aumento della f.e.m della pila Daniell:

diminuzione della concentrazione di ioni Cu⁺⁺

03. In una cella elettrolitica il catodo è l'elettrodo:

negativo e dove ha luogo la riduzione

04. In una cella elettrolitica l'anodo è l'elettrodo:

positivo e dove ha luogo l'ossidazione

05. Il potenziale standard della semireazione di riduzione $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ vale $E^\circ = -0.44 \text{ V}$. Se i coefficienti stechiometrici di questa reazione vengono raddoppiati risulta:

$\Delta G^\circ = 169752 \text{ J}$

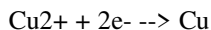
06. Il potenziale standard della semireazione di riduzione $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ vale $E^\circ = +0.34 \text{ V}$. Se i coefficienti stechiometrici di questa reazione vengono raddoppiati risulta:

$E^\circ = +0.34 \text{ V}$

07. Nella corrosione per aerazione differenziale del ferro, all'anodo si ha:

ossidazione di Fe

08. Nella pila Daniell, al catodo avviene il seguente processo:



09. Sapendo che $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$, il valore della f.e.m. standard della pila $\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ vale:

0.604 V

10. Per una certa reazione chimica a $T = 25^\circ\text{C}$ risulta $K_p = 1$. Si può dire che a 25°C risulta:

$\Delta G^\circ = 0$

11. La produzione della "calce viva" (CaO) usata per preparare il grassello di calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) è basata sulla reazione di equilibrio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Tale reazione è endotermica. Se si vuole massimizzare la produzione di CaO occorre:

Operare ad una temperatura superiore agli 800°C

12. La relazione tra la costante di equilibrio K_p e il ΔG° è ("exp" significa "simbolo di Nepero elevato a"):

$$K_p = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$$

13. L'"isoterma di reazione di Van't Hoff" si scrive come (K_p = costante di equilibrio, Q = quoziente di reazione):

$$\Delta G = RT \ln(Q/K)$$

14. Quando una pila è in funzione, gli elettroni migrano:

dall'anodo al catodo attraverso il circuito esterno

15. 1 Faraday rappresenta la quantità di carica elettrica trasportata da:

1 mole di elettroni

16. Nell'elettrolisi di una soluzione acquosa contenente ioni Al^{3+} si depositano al catodo 5.4 g di alluminio. La quantità di carica elettrica consumata è stata pari a:

57900 C

17. In seguito al passaggio di una corrente di 1A per 10 ore in una soluzione acquosa di ioni Cu^{2+} , la massa in grammi di rame che si deposita al catodo di una cella elettrolitica è pari a:

11,85

18. In una pila, il catodo è l'elettrodo:

positivo e dove ha luogo la riduzione

19. Se E_c è il potenziale della semireazione di riduzione e E_a è il potenziale della semireazione di ossidazione, la f.e.m. della pila è data dalla seguente relazione:

$$E = E_c + E_a$$

20. In una pila per cui $\Delta G > 0$ risulta:

la f.e.m. della pila è negativa

21. Per la reazione $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$ la relazione tra K_p e K_c è:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{-1}$$

22. La f.e.m. (E) di una pila è legata al ΔG della reazione tramite la seguente relazione (n =numero moli elettroni, F = costante di Faraday):

$$\Delta G = -nFE$$

23. Si consideri la reazione endotermica: $2 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Un diminuzione di temperatura causa:

Un aumento di K_p e lo spostamento dell'equilibrio verso i prodotti

24. Si consideri la reazione di equilibrio: $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$. A volume costante si aggiunge al sistema di reazione una certa quantità di gas inerte (es. Ar). Cosa succede?

l'equilibrio si sposta a destra

25. Per la reazione $1.5 \text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ risulta $K_p = 0.013$ a 400°C . Quanto vale la K_p per la reazione $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$?

$$(0.013)^2$$

26. Una pila è un dispositivo in cui si ha trasformazione di:

energia chimica in energia elettrica

27. In una pila in cui il ponte salino è costituito da una soluzione acquosa di KNO_3 , si ha:

la migrazione di ioni K^+ verso la semicella catodica

28. In una pila a concentrazione basata sul seguente processo: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1\text{M}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 0.1\text{M})$

l'anodo è costituito dalla semicella $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 0.1\text{M})$

29. Durante l'elettrolisi dell'acqua si ha:

la formazione di O_2 all'anodo e di H_2 al catodo

30. Nella corrosione galvanica di un manufatto di ferro esposto all'aria in contatto con un oggetto di rame, l'agente ossidante è:

O_2

31. Si consideri la reazione di equilibrio: $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$. A temperatura e volume costante si aggiunge al sistema di reazione una certa quantità di CH_3OH . Cosa succede?

l'equilibrio si sposta verso destra

32. Dati i seguenti potenziali di riduzione: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ l'agente riducente più forte è:

Zn

33. La f.e.m. di una pila è misurata agli elettrodi quando:

non vi è circolazione di corrente (circuitto aperto)

34. In una pila, l'anodo è l'elettrodo:

negativo e dove ha luogo l'ossidazione

35. Per la reazione $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ risulta $K_c=55.2$ a 698 K .

Quanto vale la K_c per la reazione $2 \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{HI}(\text{g})$?

$(55.2)^2$

36. Si consideri la reazione di equilibrio: $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$. A pressione costante si aggiunge al sistema di reazione una certa quantità di azoto gassoso. Cosa succede?

l'equilibrio si sposta verso sinistra

37. La relazione tra ΔG° e la temperatura T è:

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

38. In una reazione esotermica e disordinante ($\Delta S^\circ > 0$) il ΔG° è:

negativo per qualunque valore di T

39. Se in una pila Daniell le due soluzioni fossero a contatto diretto (cioè senza ponte salino) si avrebbe:

Il deposito di Cu sull'elettrodo di Zn

Extra

Un sistema termodinamico isolato

Non scambia nulla con l'ambiente