

CHIMICA E SCIENZA DEI MATERIALI
Programma ed esercizi di riferimento per la II prova in itinere
Anno 2008-2009

STATO SOLIDO

Le strutture cristalline di riferimento per l'esame sono:

Cristalli ionici tipo NaCl, CsCl, ZnS (blenda), CaF₂ (fluorite), CaTiO₃ (perovskite),

Cristalli covalenti tipo C_(diamante), Si, Ge,

Metalli (in particolare Fe_α e Fe_γ)

Nei problemi si può richiedere di **disegnare** queste celle e di eseguire sulle stesse calcoli stechiometrici come illustrato negli esempi di seguito riportati.

Il programma comprende anche una conoscenza qualitativa delle strutture covalenti del quarzo e della grafite

Problema 1

- Determinare la "formula" e il peso della cella elementare di CaO che ha una struttura tipo NaCl.

Disegnare la cella: cella cubica a facce centrate di ioni O²⁻ con gli ioni ossido Ca²⁺ che occupano i siti ottaedrici (centro degli spigoli e centro della cella):

Ricordando che, per effetto delle condivisioni con le celle contigue, le posizioni di vertice contano per 1/8, quelle al centro delle facce per 1/2, quelle al centro degli spigoli per 1/4, quelle interne alla cella per 1

$$\text{numero ioni O}^{2-} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

$$\text{numero ioni Ca}^{2+} = 12 \times 1/4 + 1 = 4$$

Formula della cella: Ca₄O₄, ovvero, 4CaO

$$PF(\text{CaO}) = 56.1 \mu, \text{ mole CaO} = 56.1 \text{ (g/mole)}$$

$$\text{Peso cella} = 4 \times 56.1 / 6.022 \times 10^{23} = 3.73 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Problema 2

descrivere la cella elementare del Fe_α e calcolarne lo spigolo in cm

dato: densità del Fe_α = 7.86 g/cm³.

Cella cubica a corpo centrato (disegnare)

$$\text{Numero atomi di Fe} = 8 \times 1/8 + 1 = 2. \text{ Peso cella} = 55.8 \times 2 / 6.022 \times 10^{23} = 1.85 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Dalla relazione: densità = (peso cella)/(volume cella):

$$V_{\text{cella}} = 1.85 \times 10^{-22} / 7.86 = 2.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{Spigolo cella} = (V_{\text{cella}})^{1/3} = (2.36 \times 10^{-23})^{1/3} = 2.86 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Problema 3

A -Descrivere la cella elementare del Fe_γ mettendo in evidenza i siti tetraedrici e ottaedrici;

Cella c.f.c (disegnare); i siti ottaedrici sono al centro degli spigoli e al centro della cella; i siti tetraedrici sono al centro delle otto sottocelle cubiche che si ottengono dividendo la cella con 3 piani perpendicolari tra di loro e alle facce della cella

B-Gli atomi di C possono entrare nei siti ottaedrici della cella del Fe_γ dando luogo a soluzioni solide interstiziali denominate austeniti

- Calcolare la % di C nella cella del Fe_γ supponendo che tutti i siti ottaedrici siano occupati

Gli atomi di C occupano il centro degli spigoli e il centro della cella

$$\text{Numero atomi di Fe} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

$$\text{Numero atomi di C} = 12 \times 1/4 + 1 = 4$$

Formula della cella. Fe₄C₄; mole di Fe₄C₄ = 271.2 g/mole

$$\% \text{ di C} = [(12.0 \times 4) / 271.2] \times 100 = 17.7 \%$$

In realtà, a causa dell'accumulo delle tensioni nella struttura cristallina, gli atomi di C possono occupare non più di ca 1/10 dei siti ottaedrici, corrispondente ad una concentrazione di C = 2.07% (Austenite satura a T = 1147 °C)

Problema 4

Disegnare la cella elementare del C(diamante) e calcolarne lo spigolo in cm .

Dato: densità del C(diamante) = 3.51 g/cm³

Il diamante cristallizza con una cella cubica nella quale sono occupate le posizioni dei vertici e del centro delle facce e meta' dei siti tetraedrici interni (ovvero, cella c.f.c. di atomi di C nella quale altri 4 atomi di C occupano meta' dei siti tetraedrici interni).

Calcolo del numero di atomi di C nella cella: $(8 \times 1/8) + 6 \times (1/2) + 4 = 8$ atomi di C

Peso della cella: $(8 \times 12.011) / 6.022 \times 10^{23} = 1.5956 \times 10^{-22}$ g

Volume della cella = peso/densita' = 1.5956×10^{-22} (g) / 3.51 (g/cm³) = 4.5459×10^{-23} (cm³)

Spigolo della cella = $(V)^{1/3} = (4.5459 \times 10^{-23})^{1/3} = 3.5689 \times 10^{-8}$ cm

Problema 5

La densita' e lo spigolo della cella del carbonio diamante, misurati sperimentalmente, sono rispettivamente $d = 3.51$ g/cm³ e $l = 3.5689 \times 10^{-8}$ cm: calcolare il numero di Avogadro

Schema di procedimento:

Calcolo del volume della cella dallo spigolo \rightarrow calcolo del peso della cella dalla relazione: peso = volume \times densita' \rightarrow calcolo del numero di atomi di C nella cella \rightarrow calcolo del numero di atomi presenti in una mole di carbonio diamante (numero di Avogadro)

Volume della cella, $V_{cella} = l^3 = 4.5459 \times 10^{-23}$ cm³

Peso cella = $V_{cella} \times d = 1.5956 \times 10^{-22}$ g

Calcolo del numero di atomi di C nella cella: $(8 \times 1/8) + 6 \times (1/2) + 4 = 8$ atomi di C

Mole di C = 12.011 g

Proporzione: $1.5956 \times 10^{-22} : 8 = 12.011 : N_{av}$

$N_{av} = (8 \times 12.011) / 1.5956 \times 10^{-22} = 6.022 \times 10^{23}$

EQUILIBRI DI FASE: Calcoli numerici con l'equazione di Clapeyron sugli equilibri liquido-vapore e solido-vapore.

Problema 1

la pressione di vapore di un liquido e' pari a 1.5 atm a 100 °C e 2.5 atm a 200 °C: calcolare l'entalpia di evaporazione ΔH_{ev}

SOLUZIONE:

$$\text{Equazione di Clapeyron: } \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad R = 8.314 \text{ (J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Introducendo $P_1 = 1.15$ atm, $T_1 = 373.1$ K; $P_2 = 2.5$ atm, $T_2 = 473.1$ K

Risolvendo rispetto a ΔH_v : $\Delta H_v = 7496.4$ (J)

Problema 2

L'acqua bolle a 100 °C alla pressione di una atmosfera e ha un'entalpia di evaporazione ΔH_{ev} pari a 10.5 kcal/mole: calcolare la pressione di vapore a 150 °C

Soluzione:

Introducendo nell'equazione di Clapeyron $P_1 = 1$ atm, $T_1 = 373.1$ K; $P_2 = ?$, $T_2 = 423.1$ K $R = 1.986$ cal \times mole⁻¹ \times K⁻¹ e risolvendo rispetto a P_2 : $P_2 = 5.33$ atm

Problema 3

La pressione di vapore del alcol etilico e' $P_1 = 10$ torr a -2.3° e $P_2 = 40$ torr a 19°: calcolare la temperatura di ebollizione dell'alcol etilico

Soluzione:

Schema di procedimento: da (P_1, T_1) e $(P_2, T_2) \rightarrow \Delta H_v$; da (P_1, T_1) e ΔH_v con $P_2 = 760$ torr $\rightarrow T_{eb}$

Dall'equazione di Clapeyron con $P_1 = 10$ torr, $T_1 = 270$ (K); $P_2 = 40$ torr, $T_2 = 292$ (K) e ponendo $R = 8.314$ (Jmole⁻¹K⁻¹) si ottiene: $\Delta H_v = 4.270 \times 10^4$ J/mole

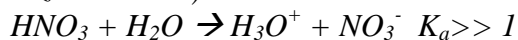
Dall'equazione di Clapeyron con $P_1 = 10$ torr, $T_1 = 270$ (K); $P_2 = 760$ torr; $\Delta H_v = 4.270 \times 10^4$ J/mole e $R = 8.314$, si calcola $T_{eb} = 350.8$

REAZIONI ACIDO-BASE, CALCOLI SUL pH

Definizioni e richiami

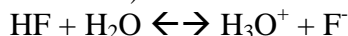
Dissociazione di acidi deboli e forti in soluzioni acquose.

Esempi di acidi forti (completamente dissociati, $K_a \gg 1$): HNO_3 , HCl , HBr , HI , $HClO_3$, $HClO_4$, H_2SO_4 (quest'ultimo solo in soluzioni diluite)



Esempi di acidi deboli:

H_2CO_3 (acido carbonico, biprotico), HF (acido fluoridrico), HCN (acido cianidrico), CH_3COOH (acido acetico e tutti gli acidi carbossilici), $HClO$ (acido ipocloroso), $HClO_2$ (acido cloroso), H_2SO_3 (acido solforoso), HNO_2 (acido nitroso)

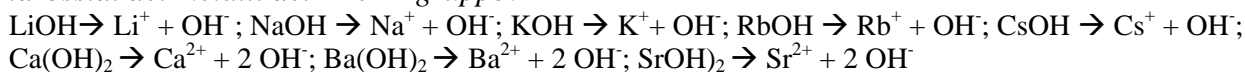


Cationi generati da basi deboli: NH_4^+ , cationi dei metalli di transizione e dei gruppi 3°, 4°, 5°
 $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$; $Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$; $FeOH^+ + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$; $Fe(OH)_2^+ \leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+$

Dissociazione di basi deboli e forti in soluzioni acquose

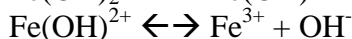
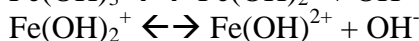
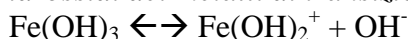
Esempi di basi forti (completamente dissociate):

idrossidi dei metalli del 1° e 2° gruppo:



Esempi di basi deboli (parzialmente dissociate):

idrossidi dei metalli di transizione e dei gruppi 3°, 4°, 5°



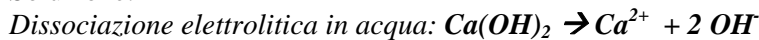
Ammoniaca e ammine organiche: $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Problema 1

- Calcolare il pH delle seguenti soluzioni acquose:

a) soluzione contenente 0.01 g di $Ca(OH)_2$ in 300 cm³

Soluzione:



$$P.F. (Ca(OH)_2) = 74.0$$

$$\text{Moli di } Ca(OH)_2 \text{ in } 0.01 \text{ g} = 0.01/74.0 = 1.35 \times 10^{-4}$$

$$\text{Concentrazione analitica di } Ca(OH)_2 = 1.35 \times 10^{-4} \text{ (moli) / } 0.3 \text{ (L)} = 4.50 \times 10^{-4} \text{ moli/L}$$

$$\text{Concentrazione molare di } OH^- = [OH^-] = 2 \times 4.50 \times 10^{-4} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 9.0 \times 10^{-4} = 3.04$$

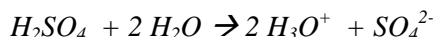
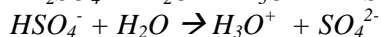
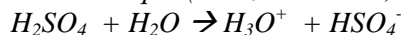
$$pH = 14 - pOH = 10.95$$

Problema 2

Calcolare il pH di una soluzione 0.15 M di H_2SO_4

Soluzione:

Dissociazione graduale dell'acido in acqua (soluzioni diluite, dissociazione quasi completa):



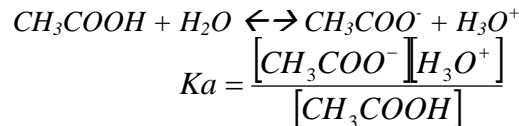
$$\text{Concentrazione molare di } H_3O^+ = [H_3O^+] = 2 \times 0.15 = 0.3 \text{ M}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0.3 = 0.52$$

Problema 3

data una soluzione acquosa di acido acetico CH_3COOH di concentrazione $C_{(CH_3COOH)} = 0.15 \text{ M}$ e la costante di dissociazione $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, calcolarne il pH.

Soluzione:



Approssimazioni: a) $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+]$; b) $[\text{CH}_3\text{COOH}] \cong C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$

N.B. l'approssimazione b) si ricava dal bilancio di materiale

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \cong [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Sostituendo nell'equazione della costante: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$

Sviluppando: $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0$

Soluzioni: $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1.63 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = -1.65 \times 10^{-3} \text{ M}$

La seconda soluzione viene scartata perché non ha significato fisico

$$\text{pH} = -\log 1.63 \times 10^{-3} = 2.788$$

N.B. nel denominatore dell'equazione della K_a , $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_{(\text{CH}_3\text{COOH})}$; perciò l'equazione per il calcolo del pH può essere ulteriormente semplificata:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \times C_{(\text{CH}_3\text{COOH})})^{1/2} = 1.64 \times 10^{-3}; \text{pH} = 2.785$$

Problema 4

Calcolare il pH di una soluzione contenente 10 g di H_3PO_4 in 1.5 litri. Le costanti acide sono:

$$K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}, K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}, K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$$

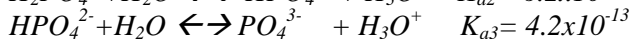
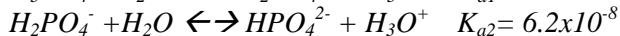
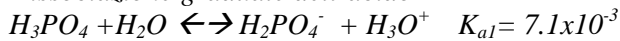
Soluzione:

$$PM(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.0$$

$$\text{Moli di } \text{H}_3\text{PO}_4 = 10 / 98.0 = 0.102$$

$$\text{Concentrazione analitica di } \text{H}_3\text{PO}_4, C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.102 / 1.5 = 0.068 \text{ (moli/L)}$$

Dissociazione graduale dell'acido



Assumendo che K_{a2} e K_{a3} siano trascurabili rispetto a K_{a1} e che sia trascurabile anche il contributo alla concentrazione di H_3O^+ dell'autoprotolisi dell'acqua, il problema si risolve sulla base

$$\text{dell'equazione: } \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_{a1}$$

Approssimazioni: a) $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+]$; b) $[\text{H}_3\text{PO}_4] \cong C_{\text{H}_3\text{PO}_4} - [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{Sostituendo: } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[C_{\text{H}_3\text{PO}_4}] - [\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{a1}$$

Sviluppando: $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1.87 \times 10^{-2} \quad ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = -2.58 \times 10^{-2} \quad (\text{da scartare})$$

$$\text{pH} = 1.728$$

N.B. nel denominatore dell'equazione della K_a , $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$; perciò si può semplificare ulteriormente l'equazione per il calcolo del pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \times C_{\text{H}_3\text{PO}_4})^{1/2} = 2.197 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1.66$$

errore dell'approssimazione $\cong 17.5\%$; l'approssimazione è praticabile con K_a non superiori a 10^{-4}

Problema 5

Calcolare il pH di una soluzione acquosa di ammoniaca NH_3 di concentrazione $C_{\text{NH}_3} = 0.2 \text{ M}$.

$$\text{Dato: } K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

Soluziaone:

L'ammoniaca e' una base nei confronti dell'acqua: $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_b$$

Approssimazioni: a) $[NH_4^+] \cong [OH^-]$; b) $[NH_3] \cong C_{NH_3} - [OH^-]$

Sostituendo: $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_{NH_3} - [OH^-]} \rightarrow [OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_{NH_3} = 0$

$$[OH^-]_1 = 1.89 \times 10^{-3}; [OH^-]_2 = -1.91 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\log 1.89 \times 10^{-3} = 2.723; \quad pH = 14 - pOH = 11.277$$

N.B. nel denominatore dell'equazione della K_b , $[OH^-] \ll C_{NH_3}$; perciò si può semplificare ulteriormente l'equazione per il calcolo del pH:

$$[OH^-] = (K_b \times C_{NH_3})^{1/2} = 1.90 \times 10^{-3} M; \quad pOH = 2.721; \quad pH = 11.279$$

Problema 6

Il pH di una soluzione acquosa di NaOH e' 12.5: calcolare il peso di HNO_3 necessario per portare a 7 il pH di 150 cm^3 di questa soluzione

Soluzione:

Si imposta la reazione di neutralizzazione $NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

$$pOH = 14 - pH = 1.5 \quad [OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-1.5} = 3.16 \times 10^{-2} \text{ (moli/L)}$$

Dalla stechiometria della dissociazione $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ si ha: $[OH^-] = C_{NaOH} = 3.16 \times 10^{-2} \text{ (moli/L)}$

$$150 \text{ cm}^3 = 0.15 \text{ L}$$

$$\text{moli di NaOH in } 0.15 \text{ (L)} = V(L) \times C_{NaOH} = 3.16 \times 10^{-2} \times 0.15 = 4.74 \times 10^{-3}$$

Dalla stechiometria della reazione: **moli NaOH = moli HNO_3 = 4.74×10^{-3}**

$$PM(HNO_3) = 63.0$$

$$\text{Peso di } HNO_3 = 4.74 \times 10^{-3} \times 63.0 = 0.2986 \text{ (g)}$$

Reazioni acido-base di cationi e anioni (idrolisi)**

N.B. Nella prova in itinere non saranno dati problemi di calcolo del pH su questa parte; e' richiesta pero' la conoscenza qualitativa del fenomeno

- Scrivere le reazioni che giustificano il carattere basico di una soluzione acquosa di Na_2CO_3 .

Dato: l'acido carbonico e' un acido debole con costanti $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$

Dissociazione elettrolitica del sale in soluzione acquosa: $Na_2CO_3 \rightarrow 2 Na^+ + CO_3^{2-}$

Carattere acido del catione e basico dell'anione:

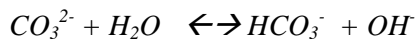
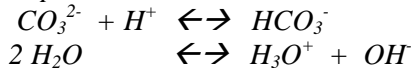
- Na^+ viene da una base forte (NaOH), il suo carattere acido e' trascurabile

- CO_3^{2-} viene da un acido debole, il suo carattere basico e' perciò significativo

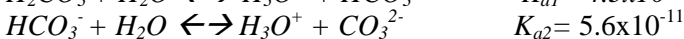
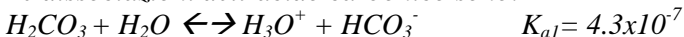
Reazione dell'anione come base rispetto a H_2O



La reazione si può interpretare come somma delle reazioni:

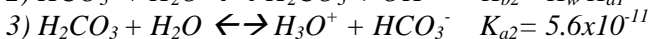
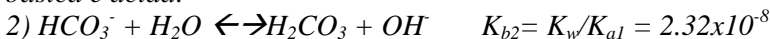


Le dissociazioni dell'acido carbonico sono:



La K_{b1} dell'equilibrio si correla con la K_{a2} attraverso l'equazione: $K_{b1} = K_w / K_{a2} = 1.78 \times 10^{-4}$

L'anione HCO_3^- e' anfotero perché può dar luogo contemporaneamente agli equilibri di dissociazione basica e acida:

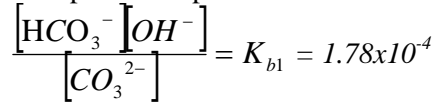


Problema 7

Data una soluzione di Na_2CO_3 con concentrazione analitica $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.1 \text{ M}$ e le K_a dell'acido carbonico, calcolare il pH.

Le K_a dell'acido carbonico sono: $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$;

Poiché $K_{b1} \gg K_{b2}, K_{a2}$, il calcolo del pOH si imposta sulla sola reazione 1



Approssimazioni: $[\text{HCO}_3^-] \cong [\text{OH}^-]$; $[\text{CO}_3^{2-}] \cong [\text{H}_2\text{CO}_3]$

$[\text{OH}^-] = (K_{b1} \times C_{\text{Na}_2\text{CO}_3})^{1/2} = 4.2 \times 10^{-3}$ pOH = $-\log 4.2 \times 10^{-3} = 2.37$;

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.62$$

-Es: Scrivere le reazioni che giustificano il carattere acido di una soluzione acquosa di solfato ferroso FeSO_4

N.B. l'idrossido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e' una base debole

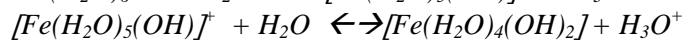
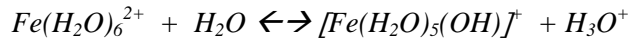
Dissociazione elettrolitica in soluzione acquosa: $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

Carattere acido del catione :

- Fe^{2+} viene da una base debole, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, il suo carattere acido e' percio' significativo

- SO_4^{2-} viene da una acido forte, il suo carattere basico e' trascurabile

Reazione del catione come acido verso H_2O :



Il catione Fe^{2+} si trova in soluzione nella forma idrata $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Le reazioni avvengono tra le molecole di H_2O legate al metallo (piu' acide) e quelle libere in soluzione.

PRODOTTO DI SOLUBILITA'

N.B.

Un solido si scioglie in un liquido sino a raggiungere una concentrazione massima detta di saturazione.

Questa concentrazione limite e' la conseguenza di un equilibrio dinamico fra il solido presente come corpo di fondo e le sue particelle costitutive (ioni, molecole) in soluzione. La costante di questo equilibrio e' convenzionalmente detta "prodotto di solubilita'", simbolo K_{ps}

Esempio per la soluzione in acqua del solfato di Ba



Problema 1

Dato il prodotto di solubilita' $K_{ps} = 1. \times 10^{-10}$, calcolare la solubilita' in acqua del solfato di Ba espressa in g/L.

Dalla stechiometria della dissociazione si ha: $[\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}] = [\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}]$

sostituendo si ha: $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}]^2 = 1 \times 10^{-10}$, $[\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}] = 10^{-5} \text{ M}$

dalla stechiometria : $[\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}] = C_{\text{BaSO}_4} = 10^{-5} \text{ M}$

P.F (BaSO_4) = 233.3 ; mole = 233.3 g/mole

Solubilita' di $\text{BaSO}_4 = 233.3 \times 10^{-5} = 0.0233 \text{ g/L}$

Problema 2

Il prodotto di solubilita' di CaF_2 e' $K_{ps} = 3.4 \times 10^{-11}$: calcolare la solubilita' di questo sale espressa in g/L

Equilibrio di solubilita': $\text{CaF}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{F}^{-}_{(\text{aq})}$

$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}][\text{F}^{-}_{(\text{aq})}]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$

dalla stechiometria: $[\text{F}^{-}_{(\text{aq})}] = 2[\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}]$; $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}] \times (2[\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}])^2 = 3.4 \times 10^{-11}$

$[\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}] = (3.4 \times 10^{-11} / 4)^{1/3} = 2.04 \times 10^{-4} \text{ M}$

P.F (CaF_2) = 78; mole = 78 g/mole

Solubilita' di $\text{CaF}_2 = 78 \times 2.04 \times 10^{-4} = 1.59 \times 10^{-2} \text{ (g/L)}$

TERMOCHIMICA

Definizioni

U, energia interna del sistema

$H = U + PV$, entalpia del sistema

S = entropia del sistema

$G = H - TS$, energia libera del sistema

ΔU variazione di energia interna associata alla reazione, passaggio di stato, etc

ΔH , variazione di entalpia associata alla reazione, passaggio di stato, etc

A pressione costante, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

$P\Delta V$ = lavoro meccanico di espansione o compressione dei gas a P costante

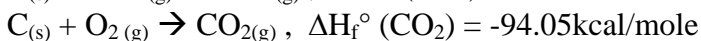
$\Delta H = Q_p$, calore di reazione a P costante

$\Delta H < 0$, reazione esotermica, avviene con sviluppo di calore; $\Delta H > 0$, reazione endotermica, avviene con assorbimento di calore

ΔH° , entalpia standard di reazione: i reagenti e i prodotti sono nello stato standard.

Lo stato standard e', di norma, lo stato fisico della sostanza stabile a $T = 25^\circ$ e $P = 1$ atm (si assume comportamento ideale per i gas). Per ioni e molecole in soluzione lo stato standard e' riferito alle soluzioni ideali con concentrazioni molari unitarie

ΔH_f° , entalpia di formazione standard di un composto: e' l'entalpia della reazione di formazione di una mole di composto a partire dagli elementi. Per esempio, i ΔH_f° di CH_4 , CO_2 , H_2O sono associati alle reazioni:



Per definizione le sostanze elementari hanno $\Delta H_f^\circ = 0$

I ΔH_f° si determinano sperimentalmente e sono disponibili in apposite banche dati e tabelle.

I ΔH° delle reazioni si calcolano dalla differenza tra i ΔH_f° dei prodotti e i ΔH_f° dei reagenti.

Problema 1

Data la reazione di combustione: $CH_{4(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$,

usando i dati dei ΔH_f° sopra riportati, calcolare il calore sviluppato a P costante dalla reazione di 1.5 m³ di CH_4 (volume misurato a $P = 200$ atm e $T = 25^\circ C$)

Calcolo del ΔH°

$$\Delta H^\circ = 2 \times \Delta H_f^\circ (H_2O) + \Delta H_f^\circ (CO_2) - \Delta H_f^\circ (CH_4) = 2(-68.3) + (-94.05) - (-17.89) = -212.76$$

La combustione di 1 mole di CH_4 sviluppa **212.76 kcal**

Calcolo del numero di moli di metano nel volume dato:

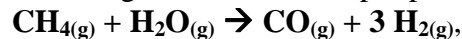
$$n = \frac{PV}{RT}, P = 200 \text{ atm}, T = 298.1 \text{ K}, R = 0.0821 \text{ L atm mole}^{-1}K^{-1}, V = 1.5 \times 10^3 \text{ L},$$

$$n = 12257.9 \text{ moli}$$

$$Q_p = n \times \Delta H^\circ = 212.76 \times 12257.9 = 2.61 \times 10^6 \text{ kcal}$$

Problema 2

Data la reazione endotermica di reforming del metano usata per produrre idrogeno:



Calcolare quanto calore e' necessario fornire per produrre 10 m³ di H_2 (misurato a $P = 1$ atm e $T = 25^\circ$)

Dati: $\Delta H_f^\circ (CH_4) = -17.89$ kcal/mole; $\Delta H_f^\circ (H_2O_{(g)}) = -57.8$ kcal/mole; $\Delta H_f^\circ (CO) = -26.4$ kcal/mole

N.B. il $\Delta H_f^\circ (H_2O_{(g)})$ e' < $\Delta H_f^\circ (H_2O_{(l)})$; la differenza corrisponde al calore molare di evaporazione $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

Calcolo del ΔH° :

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (CO) - \Delta H_f^\circ (H_2O) - \Delta H_f^\circ (CH_4) = -26.4 - (-17.89) - (-57.8) = 49.33 \text{ kcal}$$

Occorrono 49.33 kcal per produrre 3 moli di H_2

Calcolo delle moli di H_2 nel volume dato:

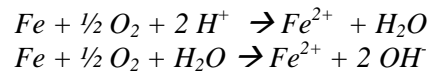
$n = PV/RT$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 298.1 \text{ K}$, $R = 0.0821 \text{ L atm mole}^{-1}\text{K}^{-1}$, $V = 1.0 \times 10^4 \text{ L}$, $n = 408.59$
moli
 $Q_p = 408.59 \times 49.33 = 20156 \text{ kcal}$

ELETTROCHIMICA

Reazioni di ossidoriduzione, semireazioni, calcolo dei potenziali standard; calcolo dei potenziali in condizioni non standard (applicazione dell'equazione di Nernst).

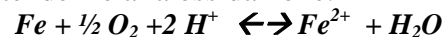
N.B.1 Le semireazioni delle reazioni redox possono essere individuate con i relativi potenziali dalla tabella dei potenziali standard. Nella tabella tutte le semireazioni sono orientate nel senso della riduzione; di conseguenza il segno del potenziale della semireazione di ossidazione deve essere invertito

N.B.2 Per la corrosione dei metalli si possono adottare i due tipi di reazioni sotto riportate (riferite al Fe a titolo di esempio):



Problema 1

- Scrivere le reazioni di corrosione del Fe e del Cu in ambiente acido, calcolare i potenziali standard, confrontare le relative tendenze alla ossidazione.

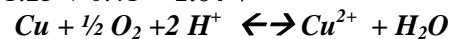


Dalla tabella:

Semireazione di riduzione: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1.23 \text{ V}$;

Semireazione di ossidazione: $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$, $E^\circ = 0.41 \text{ V}$

Potenziale standard reazione $E^\circ = 1.23 + 0.41 = 1.64 \text{ V}$



Semireazione di riduzione: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1.23 \text{ V}$;

Semireazione di ossidazione: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$, $E^\circ = -0.34 \text{ V}$

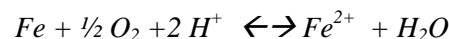
Potenziale standard reazione $E^\circ = 1.23 + (-0.34) = 0.89 \text{ V}$

La tendenza ad ossidarsi cresce con il potenziale della reazione, quindi il Fe si ossida più facilmente.

Problema 2

Applicando l'equazione di Nernst, calcolare il potenziale della reazione di corrosione del Fe a pH=7 e a $P_{\text{O}_2} = 0.25 \text{ atm}$. Si considerino = 1M le concentrazioni delle altre specie.

Si commenti l'effetto del pH



Dalla tabella:

Semireazione di riduzione: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1.23 \text{ V}$;

Semireazione di ossidazione: $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$, $E^\circ = 0.41 \text{ V}$

Potenziale standard reazione $E^\circ = 1.23 + 0.41 = 1.64 \text{ V}$

Equazione di Nernst:

$$E = 1.64 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2 \times P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Introducendo: $R = 8.314 \text{ (J mole}^{-1} \text{ K}^{-1})$; $T = 298.1 \text{ K}$; $n = 2$; $F = 96490 \text{ C}$; $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ M}$; $P_{\text{O}_2} = 0.25 \text{ atm}$

$$E = 1.64 - 0.423 = 1.22 \text{ V}$$

La tendenza del metallo alla corrosione diminuisce con l'aumentare del pH

Coppie galvaniche, corrosione, protezione galvanica, passivazione

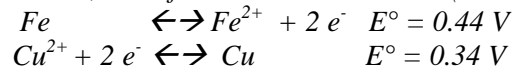
N.B.2 Passivazione.

Metalli con elevato potenziale di ossidazione e quindi elevata tendenza alla corrosione sono in realtà resistenti perché si passivano. La passivazione è conseguenza della formazione di uno strato sottile trasparente di ossido, molto compatto e aderente alla superficie del metallo, che impedisce la diffusione dell'ossigeno. Cr, Zn, Al, sono esempi di metalli resistenti alla corrosione grazie alla passivazione

NB₃ Coppie galvaniche

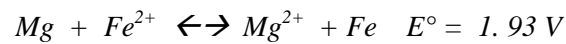
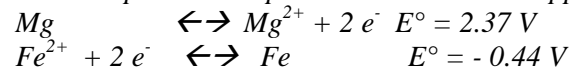
Nel contatto tra due metalli diversi si crea una coppia galvanica (pila in cortocircuito) che favorisce la corrosione del metallo con il potenziale di ossidazione maggiore (potenziale di riduzione minore).

Per esempio, nella coppia Fe/Cu, il Cu favorisce la corrosione (ossidazione) del Fe:

**NB₄ Protezione galvanica**

Si puo' realizzare una protezione galvanica contro la corrosione stabilendo il contatto elettrico tra la struttura metallica da proteggere e un altro metallo che abbia un potenziale di ossidazione maggiore.

Esempio. Una struttura in Fe puo' essere protetta creando una coppia galvanica con Mg

**Problema 3**

Indicare quali tra i seguenti metalli **non** sono adatti a proteggere dalla corrosione una struttura in ferro e spiegare il perche' sulla base dei potenziali elettrochimici: Zn, Sn, Cu, Cr, Hg, Pb, Bi, Mn, Ni

Dalla tabella: $\text{Fe} \quad \quad \quad \longleftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^- \quad E^\circ = 0.44 \text{ V}$

I metalli che hanno potenziali di ossidazione $E^\circ < 0.44 \text{ V}$ faranno coppia galvanica con il Fe favorendo la sua ossidazione
