

## I PROVA SCRITTA DI CHIMICA GENERALE ED INORGANICA

(Corso di Laurea in Scienze Naturali - a.a. 2001/2002)

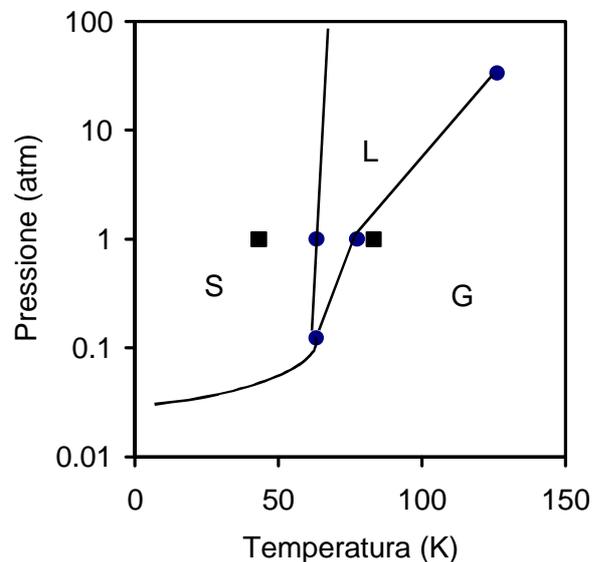
1) **Dimostrare, utilizzando l'opportuno modello di legame l'esistenza o no della molecola  $\text{Be}_2$ .**

La configurazione elettronica della molecola è :  $s_{1s}^2 s_{1s}^{*2} s_{2s}^2 s_{2s}^{*2}$ . (N.B: la molecola ha 8 elettroni). Di conseguenza l'ordine di legame è:  $OL = \frac{4 - 4}{2} = 0$ . La molecola non esiste.

2) **La seguente tabella fornisce alcuni dati relativi all'azoto.**

	P (atm)	T (K)
<b>Punto triplo</b>	<b>0.123</b>	<b>63.15</b>
<b>Punto critico</b>	<b>33.40</b>	<b>126.19</b>
<b>Punto normale di ebollizione</b>		<b>77.35</b>
<b>Punto normale di fusione</b>		<b>63.29</b>

Tracciare il relativo diagramma di stato e verificare se l'azoto può esistere allo stato liquido alla temperatura di  $-190^\circ\text{C}$  e 1 atm. Che cosa succede se il sistema viene raffreddato da queste condizioni a  $-230^\circ\text{C}$ .



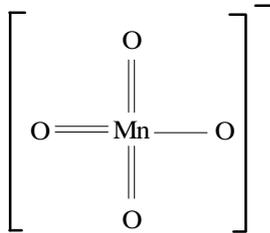
Come si nota dal diagramma di stato schematizzato, azoto a  $-190^\circ\text{C}$  e 1 atm all'equilibrio si trova in stato gassoso mentre se viene raffreddato a  $-230^\circ\text{C}$  e 1 atm solidifica.

3) **Descrivere la struttura dei legami e la geometria dello ione permanganato, utilizzando gli opportuni modelli. Individuare la forza del legame e dire se è polare o no.**

Numero di coppie strutturali è :  $7 e^- (\text{Mn}) + 4 \times 2 e^- (4 \text{ at. O}) - 4 \times 2 e^- (\text{leg. } \pi) + 1 e^- = 8 e^-$ . Di conseguenza vi sono 4 coppie strutturali : sistema  $\text{AX}_4$ . Ibridizzazione  $sp^3$ . Geometria tetragonale – Lo ione è apolare per simmetria.

Configurazione del Mn che si lega:  $*\text{Mn} : 3sp^3 : 4 e^-$  spaiati per formare 4 legami  $\sigma$ ,  $3d : 3 e^-$  spaiati per formare 3 legami  $\pi$ .

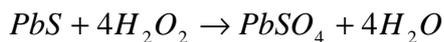
Una delle quattro forme di risonanza, proiettata sul piano è visualizzata:



Essendo i tre legami  $\pi$  delocalizzati su quattro posizioni il contributo medio  $\pi$  al legame Mn-O è di  $\frac{3}{4}$  per cui l'ordine di legame totale è  $1 \frac{3}{4}$  (contributo  $\sigma$  e  $\pi$ ).

- 4) **Per sbiancare le vernici annerite si utilizza dell'acqua ossigenata (perossido di idrogeno) per trasformare il solfuro di Pb(II) che è nero a solfato di piombo (II) che è bianco. Scrivere la reazione bilanciata e calcolare quanta acqua ossigenata è necessaria per trasformare 10.0 g del solfuro di piombo.**

Le reazione bilanciata è:



Pertanto la quantità di  $\text{H}_2\text{O}_2$  può essere calcolata secondo la relazione:

$$n_{\text{PbS}} : n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 : 4 \text{ da cui si ricava: } g_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4n_{\text{PbS}} PM_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{4g_{\text{PbS}} PM_{\text{H}_2\text{O}_2}}{PM_{\text{PbS}}} = 5.7 \text{ g}$$

- 5) **Il cloruro di sodio cristallizza in una cella cubica a facce centrate, il cui reticolo è costituito da ioni cloruro. Sapendo che i relativi raggi ionici sono 95 e 181 pm, dire in che cavità si trovano i cationi. Calcolare, inoltre, il volume della cella unitaria.**

Il rapporto dei raggi ionici è  $\frac{r_+}{r_-} = 0.52$  per cui è ragionevole supporre che lo ione  $\text{Na}^+$  si trovi in un

sito ottaedrico, che peraltro ha la corretta stechiometria (1:1). Il volume della cella può essere calcolato in modo semplice osservando la struttura del solido e assumendo un impaccamento compatto degli anioni e cationi per cui si ottiene (cfr. figura):

$$a = 2(r_+ + r_-) = 552 \text{ pm. (} a: \text{ parametro di cella) Il volume della cella è } a^3 = 1.7 \cdot 10^8 \text{ pm}^3.$$

La soluzione esatta dovrebbe tenere presente che il reticolo degli anioni è di fatto espanso e non compatto essendo il rapporto  $0.52 > 0.414$ , ma ciò esula dal presente corso.

