Esercitazione 2 di Chimica e Materiali 25/09/2020

1) Tramite esperimenti di scattering di particelle  $\alpha$ , simili a quello condotto da Rutherford, è possibile stimare il raggio del nucleo di un atomo. Sapendo che l'elemento studiato è il rame (Cu, Z = 29) e che per le particelle  $\alpha$  si ha carica z  $\alpha$  = 2, massa m  $\alpha$  = 6.6x10<sup>-27</sup> kg e si misura una velocità v = 1.6 x10<sup>7</sup> m/s, stimare il raggio del nucleo (NB: carica elettronica = 1.6 x10<sup>-19</sup> C; costante dielettrica del vuoto  $\varepsilon$ 0 = 8.85 x10<sup>-12</sup> C<sup>2</sup>/(Jm)).

R: Assumendo una somiglianza tra l'esperimento descritto dall'esercizio e quello condotto da Rutherford, possiamo considerare di trovarci di fronte ad un fenomeno di scattering elastico dovuto all'interazione coulombiana tra la particella  $\alpha$  ed il nucleo di rame (Cu). Ipotizzando che: 1) nessuna forza esterna agisca sul sistema e che quindi l'energia totale si conservi ( $E_{cinetica} + E_{potenziale} = costante)$  2) che all'istante iniziale la particella  $\alpha$  si trovi a distanza infinita dal nucleo, possiamo considerare che quando la particella si trovi alla distanza minima dal nucleo, la sua energia cinetica eguagli il potenziale coulombiano repulsivo

$$\frac{1}{2}m v^2 = \frac{z_{\alpha} Z e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{min}}$$

e che  $r_{min}$ , cioè la minore distanza possibile tra particella  $\alpha$  e nucleo sia considerabile in buona approssimazione pari al raggio del nucleo.

Riarrangiando l'equazione ricaveremo r<sub>min</sub>

$$rmin = \frac{z_{\alpha}Ze^2}{2\pi\varepsilon_0 mv^2}$$

(NB J= Kg x  $m^2/s^2$ )

$$rmin = \frac{2x29x(1.6 \times 10^{-19} C)^2}{2\pi x \left(8.85x10^{-12} \frac{C^2}{Jm}\right) \cdot 6x10^{-27} Kg x (1.6x10^7 m/s)^2}$$

$$= 1.6 \times 10^{-14} \text{ m} = 1.6 \text{ A}.$$

3) Stabilire il numero di ossidazione degli atomi nei seguenti composti

R: Il numero di ossidazione è la carica che risulterebbe su ciascun atomo se gli elettroni fossero tutti attribuiti all'atomo più elettronegativo. I numeri di ossidazione sono riportati sulla tavola periodica, ma esistono alcune regolette che ne permettono una più immediata attribuzione.

- a) H ha n. ox. +1, tranne negli idruri metallici (composti in cui l'idrogeno è legato ad un metallo), dove assume n.ox. -1;
- b) O ha n.ox. -2, tranne che nei perossidi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ...) dove assume n.ox. -1;
- c) Metalli del gruppo 1 e 2 hanno n.ox. rispettivamente +1 e +2;
- d) Metalli della serie d hanno sempre n.ox > 0;
- e) Elementi del blocco p: n.ox. negativo se legati a metalli (NaF, K<sub>2</sub>S) e positivo se legati all'ossigeno ( tanto più positivo quanti più sono gli ossigeni a cui è legato l'elemento);
- f) Gli alogeni (XVII gruppo) hanno n ox -1 se legati a metalli e n.ox +1, +3, +5, +7 se legati all'ossigeno,
- g) Gli elementi del gruppo XVI hanno n.ox. -2 se legati a metalli oppure +4/+6 se legati all'ossigeno;

i) IN GENERALE la somma dei n.ox degli elementi di un composto chimico è pari alla carica totale del composto.

Note queste regole, l'attribuzione dei n.ox diventa immediata nella maggior parte dei casi

- 4) Bilanciare le seguenti reazioni. Determinare quali tra le seguenti sono ossidoriduzioni, indicando quali sono le specie che si ossidano e quelle che si riducono.
- $KBr + Ca(NO_3)_2 ---> KNO_3 + CaBr_2$

$$- Fe(OH)_3 + H_2SO_4 ---> Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$-Na_3PO_3 + Cl_2 + NaOH ---> Na_3PO_4 + NaCl + H_2O$$

$$-AgCl + H_3PO_2 + H_2O --> H_3PO_4 + Ag + HCl$$

$$-AsH_3 + AgNO_3 + H_2O --> Ag + HNO_3 + H_3AsO_3$$

$$-Cl_2 + NaOH --> NaCl + NaClO_3 + H_2O$$

$$-CuSO_4 + AlF_3 --> Al_2(SO_4)_3 + CuF_2$$

$$-H_2S + HClO_3 --> H_2SO_4 + HCl$$

$$-H_2S + HNO_3 --> S + NO + H_2O$$

R: Le reazioni di ossidoriduzione si distinguono dalle reazioni acido-base in quanto i riscontrano delle specie che cambiano stato di ossidazione passando dai reagenti ai prodotti E' quindi opportuno, per identificare la tipologia di reazione, attribuire il numero di ossidazione a tutti gli elementi.

# Esempio 1:

$$KBr + Ca(NO_3)_2 ---> KNO_3 + CaBr_2$$

# A sinistra della reazione:

	K	Br	Ca	N	0
n.ox	+1	-1	+2	+5	-2

### A destra della reazione:

	K	Br	Ca	N	0
n.ox	+1	-1	+2	+5	-2

Le specie in gioco non cambiano stato di ossidazione, di conseguenza la reazione non è una ossidoriduzione. Le reazioni acido-base sono BILANCIATE quando risulta UGUAGLIATA la massa degli elementi a sinistra ed a destra della freccia di reazione. Un buon ordine mentale di bilanciamento prevede di bilanciare prima i metalli, poi i non metalli diversi da idrogeno ed ossigeno ed infine l'idrogeno. Se si è operato correttamente, gli ossigeni risulteranno bilanciati.

La nostra reazione bilanciata sarà quindi:

$$2KBr + Ca(NO_3)_2 ---> 2KNO_3 + CaBr_2$$

# Esempio 2:

$$AsH_3 + AgNO_3 + H_2O --> Ag + HNO_3 + H_3AsO_3$$

Per prima cosa attribuiamo i numeri di ossidazione di tutte le specie in gioco per identificare il tipo di reazione.

## A sinistra:

	As	Н	Ag	N	0
n.ox	-3	+1	+1	+5	-2

### A destra:

	As	Н	Ag	N	О
n.ox	+3	+1	0	+5	-2

Identifichiamo due specie che cambiano stato di ossidazione, l'arsenico (As), il cui n.ox. passa da -3 a +3, e l'argento (Ag), il cui n.ox passa da +1 a 0. L'arsenico in AsH<sub>3</sub> cede 6 elettroni, andando incontro ad OSSIDAZIONE, mentre l'argento in AgNO<sub>3</sub> acquista un elettrone, andando incontro a RIDUZIONE. Diversamente dalle reazioni acido base, nelle ossido-riduzioni è per prima cosa necessario bilanciare gli elettroni scambiati.

$$As(-3) -----> As(+3) + 6e^{-1}$$

$$Ag(+1) + 1e^{-} - Ag(0)$$

Per bilanciare gli elettroni scambiati si moltiplicano i coefficienti stechiometrici di queste fittizie semi-reazioni in modo da uguagliare il numero di elettroni ceduti e di quelli acquistati

I coefficienti stechiometrici vengono opportunamente riportati nella reazione intera, per poi procedere al bilanciamento della massa degli altri elementi secondo le modalità descritte per le reazioni acido-base (v. esempio 1).

$$AsH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O --> 6Ag + 6HNO_3 + H_3AsO_3$$

# Esempio 3:

$$Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaCl + NaClO_3 + H_2O$$

Si procede come per l'Esempio 2.

# A sinistra:

	Cl (Cl2)	Na	О	Н
n.ox	0	+1	-2	+1

### A destra:

	Cl (NaCl)	Cl(NaClO <sub>3</sub> )	Na	0	Н
n.ox	-1	+5	+1	-2	+1

In questo caso il Cl<sub>2</sub> va incontro sia ad ossidazione che a riduzione. Questo tipo particolare di redox si chiama disproporzionamento.

$$(Cl_{2}(0) + 2e^{-} ----> 2Cl(-1)) \times 5$$
 $Cl_{2}(0) + 10e^{-} ----> 10Cl(-1)$ 
 $Cl_{2}(0) -----> 2Cl(+5) + 10 e^{-}$ 
 $Cl_{2}(0) -----> 2Cl(+5) + 10 e^{-}$ 

Inseriamo i coefficienti stechiometrici nella reazione complessiva (in rosso) e bilanciamo la massa degli altri elementi (in blu)

$$6Cl_2 + 12NaOH --> 10NaCl + 2NaClO_3 + 6H_2O$$

N.B: I coefficienti stechiometrici sono tutti multipli interi di 2, quindi posso dimezzarli

$$3Cl_2 + 6NaOH \longrightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

- N.B. Provate a svolgere le altre ossido-riduzioni. Se ci fossero problemi, rimango a disposizione.
- 5) Calcolare i grammi di Cloro (Cl<sub>2</sub>) formato a partire da 8,7 g di MnO<sub>2</sub> secondo la reazione (da bilanciare!)

$$MnO_2 + HCl + HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + Cl_2 + H_2O$$

R: Per prima cosa si bilancia la reazione di ossido-riduzione. Le specie che cambiano stato di ossidazione sono Mn e Cl.

$$Mn(+4) + 2e^{-} ---> Mn(+2)$$
 
$$2Cl ----> Cl_{2} + 2e^{-}$$
 
$$MnO_{2} + 2HCl + 2HNO_{3} \rightarrow Mn(NO_{3})_{2} + Cl_{2} + 2H_{2}O$$

La reazione bilanciata ci fornisce indicazione sul rapporto stechiometrico che intercorre tra il reagente di cui conosciamo la massa, MnO<sub>2</sub>, ed il prodotto di cui dobbiamo calcolarla, il Cl<sub>2</sub> e nello specifico:

$$nMnO_2:nCl_2 = 1:1$$

Calcoliamo le moli di MnO<sub>2</sub>

$$nMnO_2 = \frac{8.70 g}{86.94 g/mol} = 0.10 mol$$

sapendo che

 $nMnO_2 = nCl_2 \\$ 

calcoleremo la massa di Cl2 moltiplicando il nCl2 per la sua massa molare

$$m(g)Cl_2 = 0.10 \times 70.90 = 7.09 g$$

6) Calcolare i milligrammi di idrogeno formato a partire da 1,95 g di potassio nella reazione (da bilanciare!)

$$K + H_2O \rightarrow KOH + H_2$$

$$[2K + 2H_2O ---> 2KOH + H_2; 48 mg H_2]$$

7) Bilanciare e completare la seguente reazione

$$AuCl_3 + H_2O_2 \rightarrow Au + O_2 + HCl$$

Calcolare poi la quantità in grammi di oro metallico che si ottiene, sapendo che dalla reazione si sviluppano 10,6 g di O<sub>2</sub>. Si consideri che la reazione proceda in modo completo.

$$[2AuCl_3 + 3H_2O_2 ----> 2Au + 3O_2 + 3HCl; 43.33g di Au]$$

8) Bilanciare la seguente reazione

$$Bi(OH)_3 + Na_2SnO_2 \rightarrow Bi + Na_2SnO_3 + H_2O$$

Calcolare inoltre i grammi di bismuto metallico che si formano da 0.98g di Na<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>.

$$[2Bi(OH)_3 + 3Na_2SnO_2 ----> 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O; 0.69 g Bi]$$

9) 10,00 g di cromato di potassio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) ossidano in ambiente acido il ferro presente in 21,00 g di FeCl<sub>2</sub> a ferro trivalente secondo la reazione da bilanciare:

$$FeCl_2 + K_2CrO_4 + HCl \longrightarrow FeCl_3 + CrCl_3 + KCl + H_2O$$

Determinare quale dei due reagenti è in eccesso e quanti grammi ne avanzano.

R: Analogamente ai problemi svolti in precedenza, per prima cosa si procede al bilanciamento della reazione di ossido-riduzione. Le specie che cambiano stato di ossidazione sono Fe e Cr.

$$(Fe(+2) ---> Fe(+3) + e^-) \times 3$$
 $Cr(+6) + 3e^- ---> Cr(+3)$ 
 $3Fe(+2) ---> 3Fe(+3) + 3e^ Cr(+6) + 3e^- ---> Cr(+3)$ 

Riportiamo nella reazione complessiva i coefficienti ricavati (in rosso) e bilanciamo la massa delle altre specie in gioco come spiegato in precedenza (in blu)

$$3$$
FeCl<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> +  $8$ HCl -->  $3$ FeCl<sub>3</sub>+ CrCl<sub>3</sub> +  $2$ KCl+  $4$ H<sub>2</sub>O

La richiesta del problema è quella di calcolare quale dei due reagenti è in eccesso e quanto ne avanza al termine della reazione. Per ottenere questa informazione dobbiamo in primo luogo calcolare il numero di moli di entrambi i reagenti.

nFeCl<sub>2</sub> = 
$$\frac{21,00 \text{ g}}{126.75 \text{ g/mol}}$$
 = 1.66x10<sup>-1</sup> mol nK<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>=  $\frac{10,00 \text{ g}}{194.20 \text{ g/mol}}$  = 5.15x10<sup>-2</sup> mol

Dobbiamo poi identificare il reagente limitante, la cui quantità condiziona la quantità di prodotto ottenuto e di altri reagenti consumati. Per determinarlo, partiamo dal presupposto di voler interamente consumare uno dei reagenti. Ad esempio, nel nostro caso possiamo considerare di voler consumare tutto  $K_2CrO_4$ , che reagirà interamente con una quantità teorica di  $FeCl_2$  determinabile dalla stechiometria della reazione.

$$n K_2CrO_4 : n_{teorico}FeCl_2 = 1 : 3$$

$$n_{teorico}$$
FeCl<sub>2</sub>= n K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> x 3 = 5.15x10<sup>-2</sup> mol x 3 = 1.55x10<sup>-1</sup> mol.

Questa quantità di  $FeCl_2$  è minore rispetto a quella che abbiamo realmente a disposizione  $(1.66x10^{-1}$  mol), di conseguenza abbiamo sicuramente un eccesso di  $FeCl_2$  ed il reagente limitante della reazione sarà  $K_2CrO_4$ . La quantità di  $FeCl_2$  in eccesso sarà data dalla differenza tra quella totale e quella necessaria a consumare tutto  $K_2CrO_4$ 

$$n_{eccesso}$$
 FeCl<sub>2</sub> = 1.66x10<sup>-1</sup> - 1.55x10<sup>-1</sup> = 1.10 x 10<sup>-2</sup> mol

Moltiplicando infine per la MM di FeCl<sub>2</sub> otterremo i grammi avanzati dopo la reazione:

$$m_{\text{eccesso}}(g) = 1.10 \times 10^{-2} \text{ mol } \times 126.75 \text{ g/mol} = 1.39 \text{ g}$$

10) KMnO<sub>4</sub> + KCl + HNO<sub>3</sub> ---> Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> + KNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O dopo averla bilanciata, calcolare quanti grammi di Cl<sub>2</sub> si ottengono facendo reagire 100g di KMnO<sub>4</sub> con 30g di KCl. Determinare chi è il Reagente Limitante, se c'è.

 $[2KMnO_4 + 10KCl + 16HNO_3 ---> 2Mn(NO_3)_2 + 5Cl_2 + 2KNO_3 + 8H_2O;$  R.Limitante è KCl; 14.25 g]