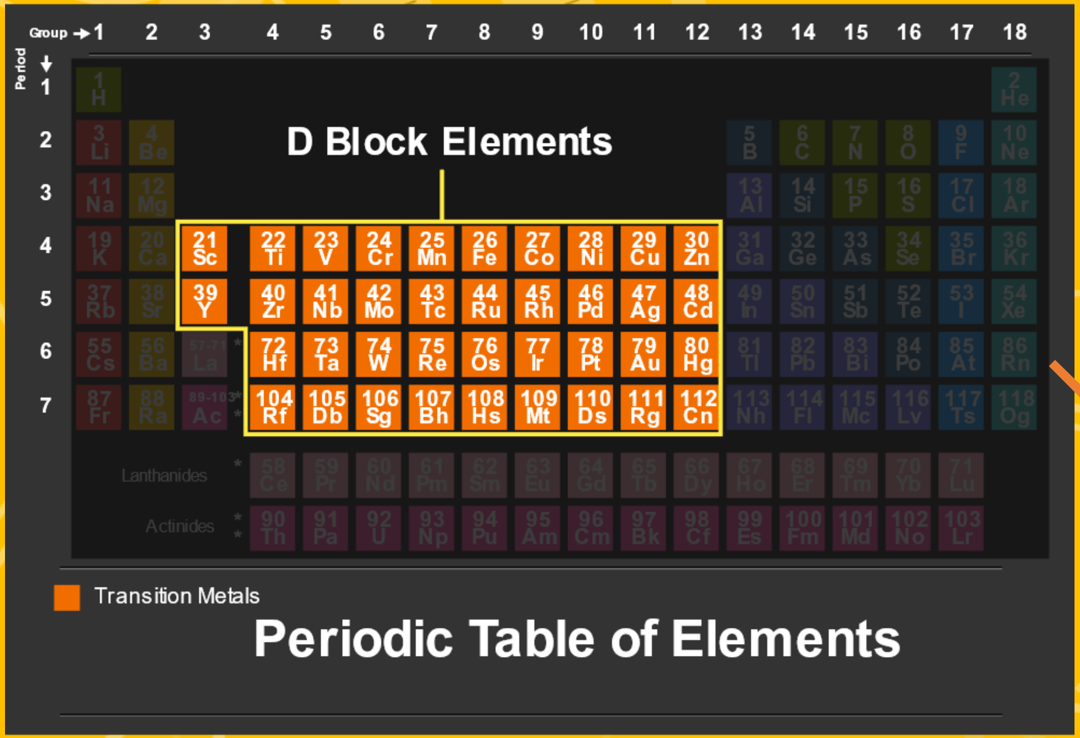


Temi d'esame

Tutor: Alessandro Marchetti

POLITECNICO
MILANO 1863

REGISTRAZIONE

Per registrare la tua presenza al tutorato:

- Vai sul sito www.tutorapp.polimi.it
  e inserisci il mio codice persona

10488783

- Oppure scansiona il QR Code

Temi d’esame

ESERCIZI

1. **Bilanciare le seguenti reazioni reodx**
   a. $Hg_2Cl_2 + IO_3^- + Cl^- + H_3O^+ \rightarrow HgCl_2 + ICl + H_2O$
   b. $NaHSO_3 + NaIO_3 \rightarrow I_2 + H_2O + NaHSO_4 + Na_2S_{O4}$

a) $\overset{+1}{Hg_2}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{+5}{I}O_3^- + \overset{-1}{Cl^-} + H_3O^+ \longrightarrow \overset{+2}{Hg}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{+1}{I}\overset{-1}{Cl} + H_2O$

Hg da +1 a +2 : si ossida ($1e^-$)
I da +5 a +1 : si riduce ($4e^-$)

RED : $6H_3O^+ + IO_3^- + Cl^- + 4e^- \longrightarrow ICl + 9H_2O$

OX : $Hg_2Cl_2 + 2Cl^- \longrightarrow 2HgCl_2 + 2e^-$

1) Elementi principali e e^-
2) Carica (H_3O^+)
3) H, O
4) e^- : RED : $4e^-$; OX : $2e^-$ $\Rightarrow$ RED : $4e^-$; OX $\cdot$ 2 : $4e^-$

ESERCIZI

RED: $IO_3^- + \cancel{4e^-} + Cl^- + 6H_3O^+ \longrightarrow ICl + 9H_2O$

OX·2: $2H_2Cl_2 + 4Cl^- \longrightarrow 4HgCl_2 + \cancel{4e^-}$

$IO_3^- + 5Cl^- + 6H_3O^+ + 2H_2Cl_2 \longrightarrow ICl + 9H_2O + 4HgCl_2$

b) $\overset{+1}{Na}\overset{+1}{H}\overset{+4}{S}\overset{-2}{O_3} + Na\overset{+5}{I}O_3 \longrightarrow \overset{0}{I_2} + H_2O + \overset{+1}{Na}\overset{+1}{H}\overset{+6}{S}\overset{-2}{O_4} + \overset{+1}{Na_2}\overset{+6}{S}O_4$

I da +5 a 0 : si riduce ($5e^-$)

S da +4 a +6 : si ossida ($2e^-$)

1) Semireazioni :

RED: $2NaIO_3 + 10e^- \longrightarrow I_2$

OX1: $NaHSO_3 \longrightarrow NaHSO_4 + 2e^-$

OX2: $NaHSO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2e^-$

ESERCIZI

2) Somma di RED e OX_2 per bilanciare Na:

RED + OX_2: $2NaIO_3 + 10e^- + NaHSO_3 \longrightarrow I_2 + Na_2SO_4 + 2e^-$

OX_1: $NaHSO_3 \longrightarrow NaHSO_4 + 2e^-$

3) Bilanciamento atomi principali, e^-, cariche, H, O

RED + OX_2: $2NaIO_3 + \cancel{10}\,\cancel{8}\,6e^- + 2NaHSO_3 + 6H^+ \longrightarrow I_2 + 2Na_2SO_4 + \cancel{2e^-} + \cancel{2e^-} + 4H_2O$

OX_1: $NaHSO_3 + H_2O \longrightarrow NaHSO_4 + 2e^- + 2H^+$

4) Bilanciare e^- consumati e prodotti:

RED + OX_2: $6e^-$
OX_1: $2e^-$

$\Rightarrow$

RED + $OX_2 \cdot 1 = 6e^-$
$OX_1 \cdot 3 = 6e^-$

ESERCIZI

5) Somme

$$RED + OX_2: \quad 2NaIO_3 + 2NaHSO_3 + \cancel{6e^-} + \cancel{6H^+} \longrightarrow I_2 + 2Na_2SO_4 + \overset{1}{\cancel{4}}H_2O$$

$$OX_2 \cdot 3: \quad 3NaHSO_3 + \cancel{3H_2O} \longrightarrow 3NaHSO_4 + \cancel{6e^-} + \cancel{6H^+}$$

$$2NaIO_3 + 5NaHSO_3 \longrightarrow I_2 + 2Na_2SO_4 + H_2O + 3NaHSO_4$$

ESERCIZI

2. In una beuta di vetro vengono introdotti 20 g di una soluzione al 20% in peso di HCl (ρ = 1.15 g/mL). La soluzione viene diluita con acqua fino a raggiungere una concentrazione di HCl pari a 2 M. Determinare la variazione di volume della soluzione.

Soluz : $\begin{cases} H_2O \\ HCl \end{cases}$

① $m_{sol} = 20g$

$\rho = 1.15 \; g/mL$

$\% HCl = 20\%$

② $[HCl] = 2 M$

- $\Delta V = ?$

① $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V_1 = \frac{m_{sol}}{\rho} = \frac{20 \; g}{1.15 \; g/mL} = 17.4 \; mL$

$m_{HCl} = m_{sol} \cdot \% HCl = 20 \; g \cdot \frac{20}{100} = 4 \; g$

$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{MM_{HCl}} = \frac{4g}{36.45 \; g/mol} = 0.11 \; mol$

② $n_{HCl} = 0.11 \; mol$

$\Rightarrow V_2 = \frac{n_{HCl}}{[HCl]} = \frac{0.11 \; mol}{2 \; \frac{mol}{L}}$

$= 0.055 \; L = 55 \; mL$

$\Rightarrow \Delta V = V_2 - V_1 = 37.6 \; mL$

ESERCIZI

3. Il cloro si può produrre riscaldando insieme ipoclorito di calcio e acido cloridrico con formazione di cloruro di calcio ed acqua (reazione da bilanciare):

$$Ca(OCl)_2\,(s) + HCl\,(aq) \rightarrow CaCl_2\,(aq) + H_2O\,(l) + Cl_2\,(g)$$

Se vengono fatti reagire 50 g di $Ca(OCl)_2$ e 275 mL di HCl 6 M, quanti grammi di cloro gassoso si formano? Quale reagente, $Ca(OCl)_2$ o HCl, è in eccesso e con quale massa?

$$\overset{1}{Ca(OCl)_{2(s)}} + 4\,\overset{2}{HCl_{(aq)}} \longrightarrow \overset{3}{CaCl_{2\,(aq)}} + 2\,\overset{4}{H_2O_{(l)}} + 2\,\overset{5}{Cl_{2\,(g)}}$$

$m_1 = 50\ g$ $\qquad [HCl] = 6\ M$

$V_2 = 275\ mL$

- $m_5 = ?$

$MM_1 = 40.08 + (16 + 35.45)\cdot 2 = 142.98\ g/mol$

$MM_2 = 36.45\ g/mol$

$MM_5 = 35.45 \cdot 2 = 70.9\ g/mol$

ESERCIZI

$$n_1 = \frac{m_1}{MM_1} = \frac{50\,g}{142.98\,g/mol} = 0.35\ mol$$

$$\frac{0.35}{1} = 0.35 \Rightarrow LIM$$

$$n_2 = [HCl] \cdot V_2 = 6\ \frac{mol}{L} \cdot 0.275\ L = 1.65\ mol$$

$$\frac{1.65}{4} \cong 0.4$$

$Ca(OCl_2)$ si consuma completamente

$$Cl_2 : n_5 = 2 \cdot n_1 = 2 \cdot 0.35\ mol = 0.7\ mol$$

$$m_5 = n_5 \cdot MM_5 = 49.63\ g$$

HCl in eccesso :

$$n_2^{reagite} = 4 \cdot n_1 = 4 \cdot 0.35\ mol = 1.4\ mol$$

$$n_2^{rimanenti} = n_2 - n_2^{reagite} = 1.65 - 1.4 = 0.25\ mol$$

$$m_2^{rimanente} = n_2^{riman} \cdot MM_2 = 9.11\ g$$

ESERCIZI

4. **Calcolare la f.e.m. a 25°C della pila:**

Pt | $Cr_2O_7^{2-}$ (0.1 M), Cr^{3+} (0.2 M), H^+ (0.1M) | | Fe^{2+} (0.1 M), Fe^{3+} (0.2 M) | Pt

+6 +3 +2 +3

ANODO (-) : $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$ $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\ V$

CATODO (+): $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.23\ V$

Nernst globale

Globale : $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14\ H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 6e^- + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(Q) = (E^\circ_{cat} - E^\circ_{anod}) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{[Cr^{3+}]^2 \cdot [Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^6 \cdot [Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}\right)$$

fem "

$$= (1.23 - 0.77) - \frac{0.059}{6} \cdot \log_{10}\left(\frac{(0.2)^2 \cdot (0.2)^2}{(0.1)^6 \cdot (0.1) \cdot (0.1)^{14}}\right)$$

$$= 0.308\ V$$

ESERCIZI

5. In un recipiente chiuso (V = cost.) si pone un eccesso di cloruro di ammonio, si elimina tutta l'aria presente e si scalda sino alla temperatura di 580 K. In tali condizioni il cloruro di ammonio si decompone secondo la reazione sotto riportata ed all'equilibrio si ottiene una pressione pari a P = 0.650 atm.

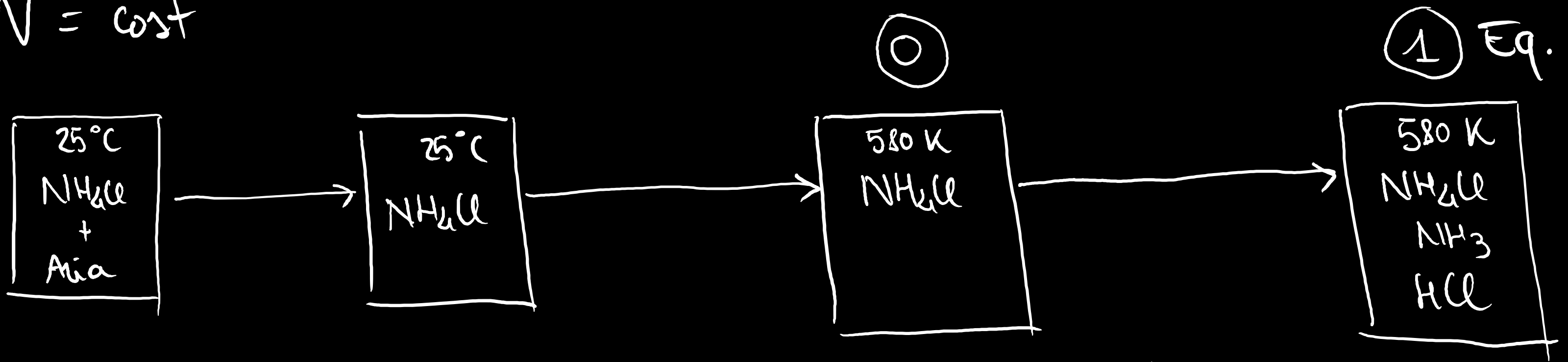
$$NH_4Cl\,(s) \leftrightarrow NH_3\,(g) + HCl\,(g)$$

Se a 590 K la pressione all'equilibrio è pari a P = 0.886 atm, determinare:

a. il valore delle K_P per l'equilibrio alle due temperature indicate.

b. il ΔH° della reazione (supposto costante nell'intervallo di temperatura considerato).

$V = cost$



$P_1 = P_{eq}(580K) = 0.650$ atm

$P_{eq}(590K) = P_2 = 0.886$ atm

a)

Pressioni	$NH_4Cl_{(s)} \longleftrightarrow$	$NH_{3\,(g)}$ +	$HCl_{(g)}$
0	0	/	/
1	0	$P_{NH_3} = x$	$P_{HCl} = x$

ESERCIZI

$$K_p = \frac{P_{NH_3} \cdot P_{HCl}}{1} = x^2 \qquad P_1 \text{ nota}$$

$$P_1 = P_{NH_3} + P_{HCl} = 2x \Rightarrow x = \frac{P_1}{2} = \frac{0.65}{2} = 0.325 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow K_{p1}(580K) = x^2 = (0.325 \text{ atm})^2 = 0.1056$$

590 K:

$$K_p = P_{NH_3} \cdot P_{HCl} = y^2$$

$$P_2 = P_{NH_3} + P_{HCl} = y + y = 2y \Rightarrow y = \frac{P_2}{2} = \frac{0.886}{2} = 0.443 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow K_{p2}(590K) = y^2 = (0.443)^2 = 0.196$$

ESERCIZI

b) $\Delta H^\circ_R = ?$

Eq: $\Delta G^\circ_R = -R \cdot T \cdot \ln(K_p)$

$$\hookrightarrow \ln(K_p) = -\frac{\Delta G^\circ_R}{R \cdot T} = -\frac{\Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R}{RT} = -\left(\frac{\Delta H^\circ_R}{R \cdot T} - \frac{\Delta S^\circ_R}{R}\right)$$

$$\begin{cases} 580\,K: & \ln K_{p1} = -\left(\frac{\Delta H^\circ_R}{R \cdot T_1} - \frac{\Delta S^\circ_R}{R}\right) \\ 590\,K: & \ln K_{p2} = -\left(\frac{\Delta H^\circ_R}{R \cdot T_2} - \frac{\Delta S^\circ_R}{R}\right) \end{cases}$$

Differenza: $\ln K_{p1} - \ln K_{p2} = -\left(\frac{\Delta H^\circ_R}{R \cdot T_1} - \cancel{\frac{\Delta S^\circ_R}{R}}\right) + \left(\frac{\Delta H^\circ_R}{R \cdot T_2} - \cancel{\frac{\Delta S^\circ_R}{R}}\right)$

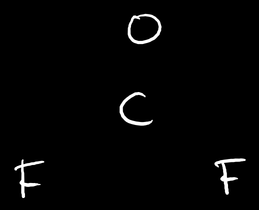
$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = -\frac{\Delta H^\circ_R}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_R = -\frac{\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot R = -\frac{\ln\left(\frac{0.1056}{0.196}\right)}{\frac{1}{580} - \frac{1}{590}} \cdot 8.314 = 175.95\ \frac{kJ}{mol}$$

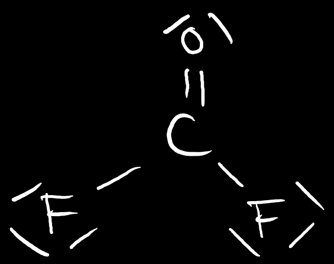
ESERCIZI

6. Dati i seguenti composti molecolari: COF_2, H_2SO_3, BF_4^-. Scrivere la formula di struttura, determinare la geometria dei campi elettronici e la geometria della molecola e dire che tipo di orbitale ibrido utilizza l'atomo centrale.

$\underline{COF_2}$

1) 

2) $n_{e^-} = 4e^-_C + 6\,e^-_O + 7e^-_F \cdot 2 = 24e^- \Rightarrow 12$ doppietti

3) 

4) NS = 3

5) G.E. = Trigonale planare

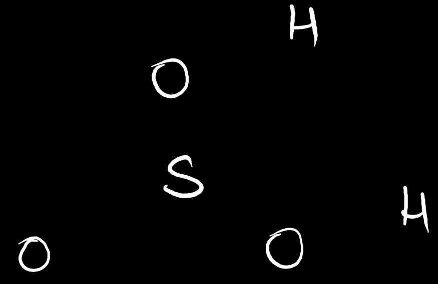
G.M. = G.E.

6) C sp^2 $\longrightarrow$ $\left.\begin{array}{l} 2\sigma \text{ con F} \\ 1\sigma \text{ con O} \end{array}\right\} sp^2$

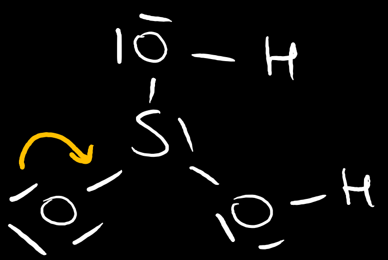
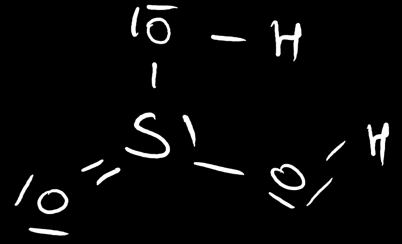
1π con O

ESERCIZI

H_2SO_3

1) 

2) $n e^- = 1e^-_H \cdot 2 + 6e^-_O \cdot 3 + 6e^-_S = 26\, e^- \Rightarrow 13$ doppietti

3)  

C.F. $O = 6 - 7 = -1$ $\quad$ $O = 6 - 6 = 0$

$S = 6 - 5 = +1$ $\quad$ $S = 6 - 6 = 0$

4) $NS = 3\, l + 1\, nl = 4$

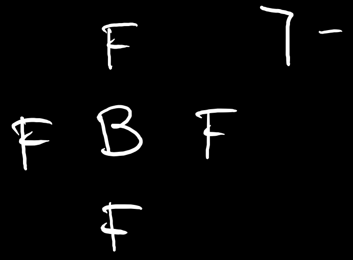
5) G.E. = Tetraedrica

G.M. = Trigonale piramid.

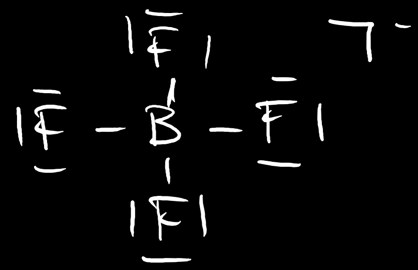
6) S sp^2

ESERCIZI

$\underline{BF_4^-}$

1) 

2) $n e^- = 3e^-_B + 7e^-_F \cdot 4 + 1e^-_{carica} = 32e^- \Rightarrow 16$ dopp.

3) 

4) NS = 4

5) G.E. = Tetraedrica

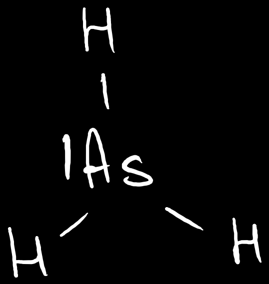
G.E. $\equiv$ G.M.

6) B sp^3

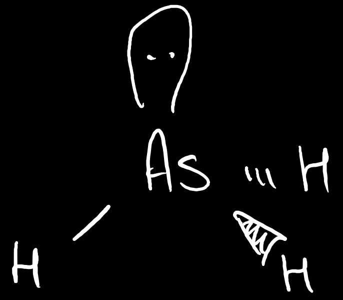
ESERCIZI

7. Ordinare le seguenti sostanze per punti di ebollizione crescenti e motivare la risposta.
    a. AsH_3
    b. N_2
    c. HF
    d. CaO

AsH_3 :



Trigonale piramid



interazioni dipolo / dipolo

MEDIE

N_2 : $N \equiv N$

interaz. deboli (VdW, London, dipolo ist.)

DEBOLI

HF : H – F

legame H

MEDIA / FORTE

CaO : Solido ionico

interazioni ioniche

FORTI

$N_2 < AsH_3 < HF < CaO$

ESERCIZI

8. A 500 mL di una soluzione di acido cloridrico a pH = 2 vengono aggiunti 400 mL di una soluzione a pH = 12.4 di ossido di sodio (Na_2O). Calcolare il pH della soluzione risultante. Quanti grammi di ossido di sodio sono stati introdotti nella seconda soluzione?

HCl: $V_{HCl} = 500\ mL = 0.5\ L$
$pH = 2$

Na_2O: $V_{Na_2O} = 400\ mL = 0.4\ L$
$pH = 12.4$

- pH finale = ? m_{Na_2O} = ?

HCl: $HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$

$pH = -\log_{10}[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2}\ M = 0.01\ M$

$[H_3O^+] = [HCl] \Rightarrow n_{HCl} = n_{H_3O^+} = V_{HCl} \cdot [HCl] = 0.5\ L \cdot 0.01\ \frac{mol}{L} = 0.005\ mol$

Na_2O: $Na_2O + H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^-$

$pOH = pK_w - pH = 14 - 12.4 = 1.6 \Rightarrow pOH = -\log_{10}[OH^-]$

ESERCIZI

$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-1.6} = 0.025\ M$

$[Na_2O] = \frac{1}{2}[OH^-] = 0.0125\ M$

$n_{OH^-} = V_{Na_2O} \cdot [OH^-] = 0.4 \cdot 0.025 = 0.01\ mol$

$n_{Na_2O} = \frac{1}{2} n_{OH^-} = 0.005\ mol$

$MM_{Na_2O} = 23 \cdot 2 + 16 = 62\ g/mol \Rightarrow m_{Na_2O} = 0.31\ g$

$\underline{HCl + Na_2O}$: $n_{H_3O^+} = 0.005\ mol$ $\quad n_{OH^-} = 0.01\ mol$

$OH^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2O$

$n_{OH^-}^{rimanenti} = n_{OH^-} - n_{H_3O^+} = 0.005\ mol$

$V_{sol} = V_{HCl} + V_{Na_2O} = 0.9\ L$

$[OH^-] = \frac{n_{OH^-}^{riman}}{V_{sol}} = 5.55 \cdot 10^{-3}\ M$

$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

$K_w = 10^{-14}$

$\Downarrow$

$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2H_2O$

$K_{eq} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$

ESERCIZI

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = -\log_{10}(5.55 \cdot 10^{-3}) = 2.25$$

$$\Rightarrow pH = pK_w - pOH = 14 - 2.25 = 11.75$$

ESERCIZI

9. L'abbassamento crioscopico di una soluzione contenente 2.18 g di un composto organico A non volatile ed indissociato in 127 g di un solvente, di cui non si conosce la K_C, è 1.69 °C. Determinare la massa molecolare del composto A sapendo che una soluzione contenente 3.85 g di un composto organico B non volatile e indissociato, avente massa molecolare 162 uma, in 205 g dello stesso solvente presenta un abbassamento crioscopico di 1.03 °C.

A ; $i = 1$

$m_A = 2.18\,g$

$m_{S,A} = 127\,g$

$\Delta T_A = 1.69\,°C$

B ; $i = 1$

$m_B = 3.85\,g$ $\quad MM_B = 162\,g/mol$

$m_{S,B} = 205\,g$ $\quad \Delta T_B = 1.03\,°C$

- $MM_A = ?$

B: $\Delta T_B = K_c \cdot [m]_B \cdot i \quad \Rightarrow \quad K_c = \dfrac{\Delta T_B}{[m]_B \cdot i}$

?

$$[m]_B = \frac{n_B}{m_{S,B}\,[kg]}$$

$$n_B = \frac{m_B}{MM_B} = \frac{3.85\,g}{162\,g/mol} = 0.0238\ mol$$

ESERCIZI

$$\Rightarrow [m]_B = \frac{0.0238\ mol}{0.205\ kg} = 0.116\ \frac{mol}{kg}$$

$$\Rightarrow K_c = \frac{1.03\ °C}{0.116\ \frac{mol}{kg} \cdot 1} = 8.38\ \frac{kg \cdot °C}{mol}$$

$\underline{A}$: $\Delta T_A = K_c \cdot [m]_A \cdot i$

$$\Rightarrow [m]_A = \frac{\Delta T_A}{K_c \cdot i} = \frac{1.69\ °C}{8.38\ \frac{kg \cdot °C}{mol} \cdot 1} = 0.19\ \frac{mol}{kg}$$

$$[m]_A = \frac{n_A}{m_{S,A}} \Rightarrow n_A = [m]_A \cdot m_{S,A} = 0.19\ \frac{mol}{kg} \cdot 0.127\ kg = 0.024\ mol$$

$$\Rightarrow MM_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{2.18\ g}{0.024\ mol} = 90.83\ g/mol$$

CONTATTI

Per dubbi, domande, chiarimenti e proposte di esercizi da risolvere nelle lezioni successive:

alessandro.marchetti@polimi.it

Alessandro Marchetti (10488783)