Prima prova in itinere – Corso di Chimica – A.A. 2019/2020

Compito B

1. (3p) Definire il criterio di spontaneità di una reazione chimica e calcolare in quale intervallo di temperature la seguente reazione (da bilanciare) è spontanea:

$$Al\ (s) + HCl\ (g) = AlCl_3\ (s) + H_2\ (g)$$

Composto	Al	HCl	$AlCl_3$	H_2
ΔH_f^0 (kJ mol^{-1})		- 92.31	- 704.2	
S_f^0 (J mol^{-1} K^{-1})	28.33	186.91	110.67	130.68

2. (6p) Rappresentare la geometria della molecola di $AsOCl_3$, descriverne i legami con la teoria del legame di valenza e prevederne la polarità: presentare il ragionamento seguito (As, Z = 33)

3. (6p) Bilanciare le seguenti equazioni chimiche:
   a. $Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$
   b. $NaClO_2 + H_2O_2 = NaCl + H_2O$ O_2

   Assegnare i nomi ai composti della reazione b, sia in nomenclatura tradizionale che in nomenclatura IUPAC.

4. (3p) Solo una delle seguenti quaterne di numeri quantici è possibile. Individuare quella corretta, indicare in quale orbitale atomico si trova l'elettrone e spiegare per quale motivo l'altra è sbagliata.
   n = 3; l = 2; m_l = 2; m_s = -1/2 n = 1; l = 2; m_l = 0; m_s = -1/2

5. (6p) In un reattore indeformabile da 55.00 L vengono introdotti 250.0 g di etanolo C_2H_5OH e 325.0 g di acqua. La temperatura viene portata a 550°C ed avviene la reazione in fase gassosa:
   $C_2H_5OH + H_2O = CO_2 + H_2$
   Calcolare:
   - Le quantità dei prodotti formatesi
   - Le quantità dei reagenti rimasti inalterati
   - La pressione interna del recipiente e le pressioni parziali dei vari gas presenti.

6. (6p) Il cobalto carbonile ha formula generale $Co_x(CO)_y$. La combustione in presenza di un largo eccesso di O_2 di 1.000 g di tale composto producono 0.4850 g di Co_2O_3 e 1.0296 g di CO_2. Calcolare la formula minima del ferro carbonile.

   Masse atomiche:
   H 1.00794 g/mol; C 12.0107 g/mol; O 15.9994 g/mol; Co 58.933200 g/mol.

1ª PROVA IN ITINERE – A.A. 2019/2020

COMPITO B

Es. 1 Spontaneità di una reazione: $\Delta G^\circ < 0$

$$Al_{(s)} + 3HCl_{(g)} \longrightarrow AlCl_{3(s)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$$

$$\Delta H^\circ_{reaz} = \Delta H^\circ_{f,AlCl_3} + \frac{3}{2}\Delta H^\circ_{f,H_2} - \Delta H^\circ_{f,Al} - 3\Delta H^\circ_{f,HCl} =$$

$$= -704{,}2 + 3 \cdot 92{,}31 = -427{,}3 \ kJ\,mol^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{reaz} = S^\circ_{f,AlCl_3} + \frac{3}{2}S^\circ_{f,H_2} - S^\circ_{f,Al} - 3 \cdot S^\circ_{f,HCl} =$$

$$= 111{,}67 + \frac{3}{2} \cdot 130{,}68 - 28{,}33 - 3 \cdot 186{,}91 = -282{,}87 \ J\,mol^{-1}K^{-1}$$

$\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$ ⇒ la reazione è spontanea per: $T < \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$

$$T < \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-427{,}3}{-282{,}87 \cdot 10^{-3}} = 1510 \ K$$

Es. 2 $AsOCl_3$

As $Z = 33$

Configurazione elettronica As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

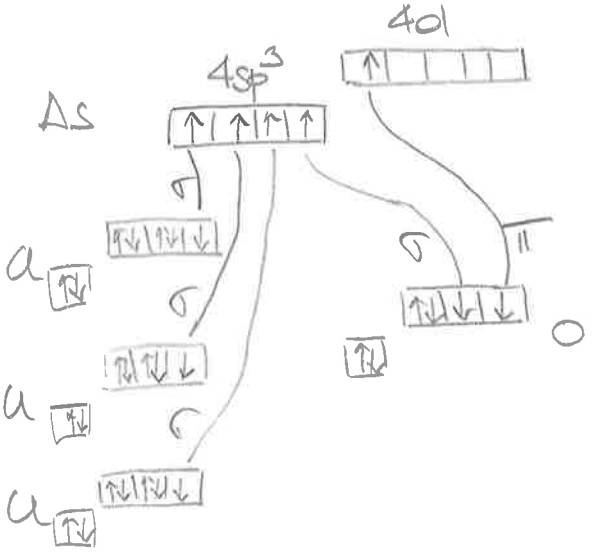
Livello di valenza: $4s^2 4p^3$

n° elettroni di valenza: $5(As) + 3 \cdot 1(Cl) = 8$ elettroni

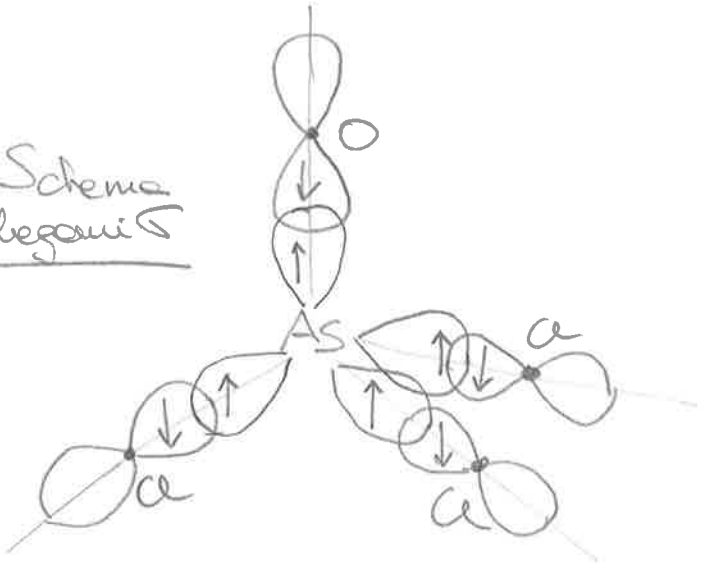
n° coppie strutturali: 4

Geometria coppie strutturali: AX_4

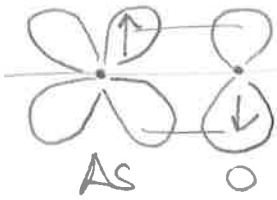
Geometria molecola: AX_4 TETRAEDRICA



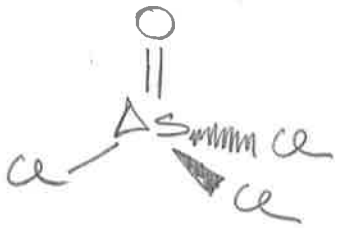
Schema legami σ



Schema legami π



La molecola può essere rappresentata come:



Il legame As=O sarà più ingombrante dei As-Cl. Quindi il tetraedro sarà distorto con angoli:

$$O\text{-}\hat{As}\text{-}Cl > 109{,}5 > Cl\text{-}\hat{As}\text{-}Cl$$

I legami saranno polari ma a causa della diversa elettronegatività di O e Cl e delle diverse distanze di legame, la somma vettoriale dei 4 dipoli sarà diversa da zero. Quindi la molecola è <u>polare</u>.

Es. 3 (a) $3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$

(b) $NaClO_2 + H_2O_2 \longrightarrow NaCl + O_2$

$$Na^{+} + Cl^{+3}O_2^{-} + H_2^{-1}O_2 \longrightarrow Na^{+} + Cl^{-1} + O_2^{0}$$

RED (Cl: +3 → −1) OX (O: −1 → 0)

- ambiente acido:

RED: $\overset{+3}{ClO_2^-} + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow \overset{-1}{Cl^-} + 2H_2O$

OX: $\overset{-1}{H_2O_2} \longrightarrow \overset{0}{O_2} + 2e^- + 2H^+$ /x2

$ClO_2^- + \cancel{4H^+} + 2H_2O_2 \longrightarrow Cl^- + 2H_2O + 2O_2 + \cancel{4H^+}$

- ambiente basico

RED: $\overset{+3}{ClO_2^-} + 4e^- + 2H_2O \longrightarrow \overset{-1}{Cl^-} + 4OH^-$

OX: $\overset{-1}{H_2O_2} + 2OH^- \longrightarrow O_2 + 2e^- + 2H_2O$ /x2

$ClO_2^- + \cancel{2H_2O} + 2H_2O_2 + \cancel{4OH^-} \longrightarrow Cl^- + \cancel{4OH^-} + 2O_2 + \cancel{2}\,2H_2O$

$NaClO_2 + 2H_2O_2 \longrightarrow NaCl + 2O_2 + 2H_2O$

	Tradizionale	IUPAC
$NaClO_2$	clorito di sodio	Diossoclorato(III) di sodio
H_2O_2	Acqua ossigenata	Perossido di diidrogeno
$NaCl$	cloruro di sodio	cloruro di sodio
O_2	Ossigeno	Diossigeno
H_2O	Acqua	Ossido di diidrogeno

Es. 4 $n=3$ $l=2$ $m_l=2$ $m_s=-1/2$ CORRETTA

L'elettrone si trova in un orbitale 3d

$n=1$ $l=2$ $m_l=0$ $m_s=-1/2$ SBAGLIATA

Condizioni $l = 0, 1 \dots n-1$

l non può mai essere superiore a n

Es. 5

$$n_{C_2H_5OH} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{MM_{C_2H_5OH}} = \frac{250}{46,0684} = 5,427 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{MM_{H_2O}} = \frac{325}{18,0152} = 18,04 \text{ mol}$$

$$C_2H_5OH + 3H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 6H_2$$

	C_2H_5OH	$3H_2O$	$2CO_2$	$6H_2$
iniz.	5,427	18,04	—	—
var.	−5,427	−16,281	+10,854	+32,562
fine	—	1,759	10,854	32,562

↑ REAGENTE LIMITANTE

$$m_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot MM_{CO_2} = 10,854 \cdot 44,0095 = 477,7 \text{ g}$$

$$m_{H_2} = n_{H_2} \cdot MM_{H_2} = 32,562 \cdot 2,0159 = 65,64 \text{ g}$$

$$m_{H_2O,res} = n_{H_2O,res} \cdot MM_{H_2O} = 1,759 \cdot 18,0152 = 31,69 \text{ g}$$

$$n_{TOT} = n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O,res} = 10,854 + 32,562 + 1,759 = 45,175 \text{ mol}$$

$$P_{TOT} = \frac{n_{TOT} \cdot RT}{V} = \frac{45,175 \cdot 0,0821 \cdot (273,15 + 550)}{55,00} = 55,51 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = P_{TOT} \cdot x_{CO_2} = P_{TOT} \cdot \frac{n_{CO_2}}{n_{TOT}} = 55,51 \cdot \frac{10,854}{45,175} = 13,34 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = P_{TOT} \cdot x_{H_2} = P_{TOT} \cdot \frac{n_{H_2}}{n_{TOT}} = 55,51 \cdot \frac{32,562}{45,175} = 40,01 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O,res} = P_{TOT} \cdot x_{H_2O,res} = P_{TOT} \cdot \frac{n_{H_2O,res}}{n_{TOT}} = 55,51 \cdot \frac{1,759}{45,175} = 2,161 \text{ atm}$$

Es. 6

$$Co_x(CO)_y + \frac{3x+y}{2} O_2 \longrightarrow \frac{x}{2} Co_2O_3 + y\, CO_2$$

$$n_{Co_2O_3} = \frac{m_{Co_2O_3}}{MM_{Co_2O_3}} = \frac{0{,}4850}{165{,}8646} = 2{,}924 \cdot 10^{-3}\ mol$$

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{MM_{CO_2}} = \frac{1{,}0296}{44{,}0095} = 2{,}340 \cdot 10^{-2}\ mol$$

$$\frac{n_{Co_2O_3}}{n_{CO_2}} = \frac{x/2}{y} = \frac{2{,}924 \cdot 10^{-3}}{2{,}340 \cdot 10^{-2}} = \frac{1}{8}$$

$$\frac{x}{y} = 2 \cdot \frac{1}{8} = \frac{1}{4}$$ Formula minima: $\boxed{Co(CO)_4}$