

Esercitazione 6 del 23/10/2020

1) Considerando la molecola di acetonitrile C_2H_3N e quella di acetaldeide C_2H_4O , prevedere gli angoli di legame attorno a ciascun carbonio, la loro ibridazione e il numero e tipo dei legami presenti nella molecola. Identificare, se presenti, gli isomeri costituzionali delle molecole in esame, rappresentandoli.

R: Acetonitrile

come per le molecole inorganiche, calcoliamo gli elettroni di valenza e, di conseguenza, le coppie elettroniche.

nelettroni totali: $3 \times 1 + 4 \times 2 + 5 = 16$ elettroni \rightarrow 8 coppie elettroniche

Nella formula di struttura dell'acetonitrile abbiamo due atomi di carbonio che presentano ibridazioni differenti.

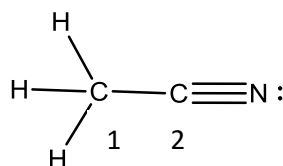
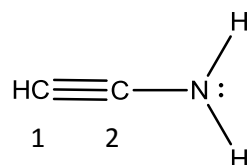


Figura 1: Formula di struttura dell'acetonitrile

Il carbonio 1 (C1) presenta 4 regioni ad alta densità elettronica attorno a sé, le quali, secondo la teoria VSEPR, si disporranno nello spazio in modo tale da minimizzare la repulsione elettronica. Assumeranno una geometria di tipo tetraedrico, che corrisponde ad un angolo di legame di circa 109° (leggermente distorto, poichè gli atomi periferici non sono tutti equivalenti tra di loro). C1 forma 4 legami semplici σ (3 con H ed uno con C) e per far ciò impiegherà 4 orbitali ibridi di tipo sp^3 .

Il carbonio 2 (C2) presenta due regioni ad alta densità elettronica, che secondo VSEPR si disporranno colinearmente con un angolo di 180° . C2 forma un triplo legame con l'azoto ed uno semplice con C1. Dato che può esistere un solo legame semplice tra due atomi, dei 3 legami con l'azoto uno sarà di tipo σ , mentre gli altri due saranno di tipo π . Questo modo di legame sarà garantito dall'impiego di orbitali ibridi sp da parte di C2 che saranno coinvolti nella formazione di un legame σ C-C e di un legame σ C-N. I 2 legami π deriveranno, poi, dalla sovrapposizione dei rimanenti orbitali p del carbonio con orbitali dell'azoto di simmetria ed energia adeguati.

Alla formula bruta C_2H_3N possono corrispondere anche altre molecole oltre l'acetonitrile, che differiscono da questo per la connettività tra gli atomi. Queste molecole si definiscono isomeri costituzionali. Un isomero costituzionale stabile dell'acetonitrile è l'etinammina.



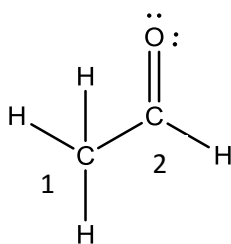
In questa molecola il C1 presenta un legame σ C-H, un legame σ C-C e due legami π C-C. C2 presenta un legame σ C-C, due legami π C-C ed un legame σ C-N. Sia C1 che C2 saranno quindi ibridizzati sp . L'azoto presenta, infine, 3 legami σ (2 con H ed uno con C). Per quanto riguarda la geometria attorno agli atomi di carbonio, avendo ciascuno di questi intorno due regioni ad alta densità elettronica, avranno geometria lineare (angolo di legame 180°).

Acetaldeide

Per l'acetaldeide possiamo fare un discorso analogo all'acetonitrile.

Calcoliamo il numero di elettroni di valenza e quindi le coppie elettroniche (di legame e non).

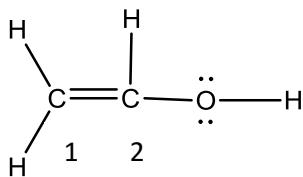
nelettroni: $2 \times 4 + 4 \times 1 + 6 = 18$ elettroni \rightarrow 9 coppie elettroniche



Formula di struttura dell'acetaldeide

Nella formula di struttura dell'acetaldeide avremo, attorno al carbonio 1 (C1) 4 regioni ad alta densità elettronica che, secondo la teoria VSEPR si disporranno ai vertici di un tetraedro (angolo circa 109°) al fine di minimizzare la repulsione tra le coppie di elettroni. C1 forma 4 legami σ (3 con H ed 1 con C2) e per far ciò impiegherà 4 orbitali ibridi sp^3 . Il carbonio 2 (C2) presenta intorno a sé 3 regioni ad alta densità elettronica che, secondo la teoria VSEPR, si disporranno con una geometria trigonale planare (angolo di legame circa 120°). C2 presenta 3 legami σ (1 con C1, 1 con O ed uno con H) ed un legame π (con O). Per formare i 3 legami σ impiegherà 3 orbitali ibridi sp^2 , mentre il legame π deriverà dalla sovrapposizione tra l'orbitale p rimanente del C ed un orbitale di simmetria ed energia adeguata dell'ossigeno.

Anche per l'acetaldeide è possibile identificare un isomero costituzionale stabile, l'alcol vinilico.



Formula di struttura dell'alcol vinilico

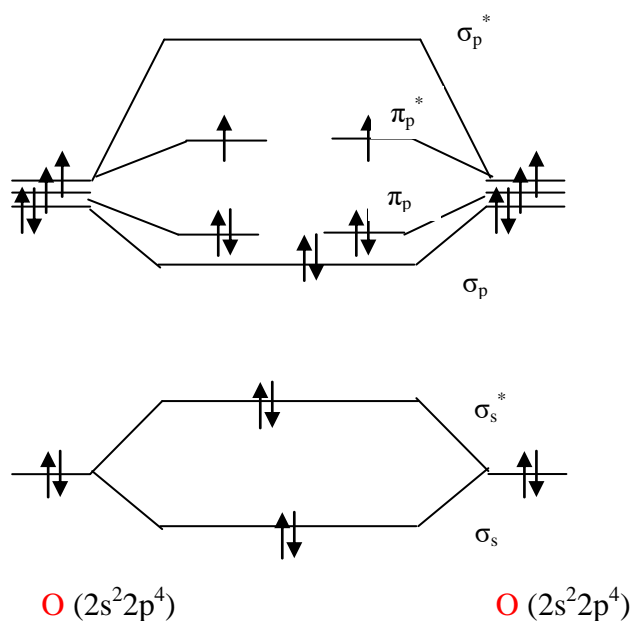
Nell'alcol vinilico, C1 forma 3 legami σ (2 con H ed uno con C2) ed un legame π (con C2), mentre C2 forma 3 legami σ (uno con C1, uno con H ed uno con O) ed un legame π con C1. Sia C1 che C2 impiegheranno, quindi, 3 orbitali ibridi sp^2 per formare i 3 legami σ ed il rimanente orbitale p per formare il legame π .

2) Disegnare i diagrammi degli orbitali molecolari O_2 e di N_2 e calcolare l'ordine di legame delle due molecole. Rispetto alle corrispondenti molecole neutre, gli ioni N_2^- e O_2^{2-} avranno legami più o meno energetici? Perché?

R: Gli orbitali molecolari (MO) derivano dalla combinazione lineare di orbitali atomici con stessa simmetria. E' importante ricordare che:

- Il n di MO coincide con il n di orbitali atomici coinvolti;
- La combinazione è tanto più efficace quanto più è simile l'energia
- La combinazione è tanto più efficace quanto maggiore è la sovrapposizione (simmetria simile)
- Il riempimento di MO segue l'AufBau.

Per l'atomo di O (come per F), gli orbitali 2s e 2p hanno energia sufficientemente differente da rappresentare due blocchi distinti. Dalla combinazione degli orbitali atomici di opportuna simmetria risulterà, per la molecola O_2 , un diagramma MO di questo tipo



L'ordine di legame è calcolato come segue

$$B.O = \frac{1}{2} x (elettroni_{LEGAME} - elettroni_{ANTILEGAME})$$

In O_2 sarà pari a $1/2 \times (8 - 4) = 2$.

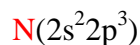
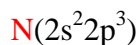
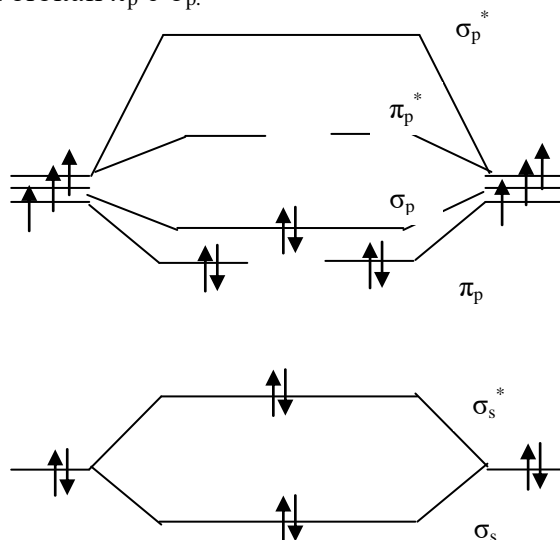
Per determinare se O_2^{2-} avrà legami più o meno energetici rispetto ad O_2 , possiamo calcolare l'ordine di legame di questa specie. L'anione O_2^{2-} avrà due elettroni in più, che andranno sistemati

negli orbitali liberi (o semioccupati) ad energia più bassa. Nel nostro caso, questi due elettroni andranno sistemati in π_p^* .

$$BO(O_2^{2-}) = 1/2 \times (8 - 6) = 1$$

Minor ordine di legame corrisponde ad una minore energia di legame.

Per N_2 , invece, la differenza di energia tra gli orbitali 2s e 2p è più piccola, tanto da generare un'inversione tra gli orbitali π_p e σ_p .



$$B.O(N_2) = 1/2 \times (8 - 2) = 3$$

L'anione N_2^- avrà un elettrone in più rispetto ad N_2 , il quale verrà sistemato in π_p^* .

$$B.O(N_2^-) = 1/2 \times (8 - 3) = 2.5$$

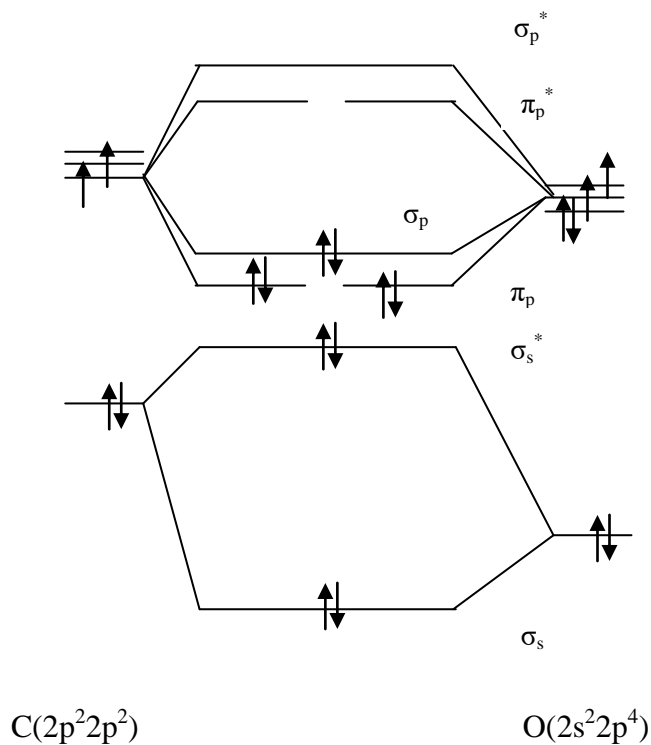
Anche in questo caso, BO dell'anione è minore rispetto a BO della molecola neutra. I legami saranno meno energetici.

N.B. N_2 ed O_2 sono molecole biatomiche omonucleari. Nel caso fosse necessario costruire orbitali molecolari per molecole biatomiche eteronucleari bisogna considerare che le energie degli orbitali atomici coinvolti non sono esattamente le stesse.

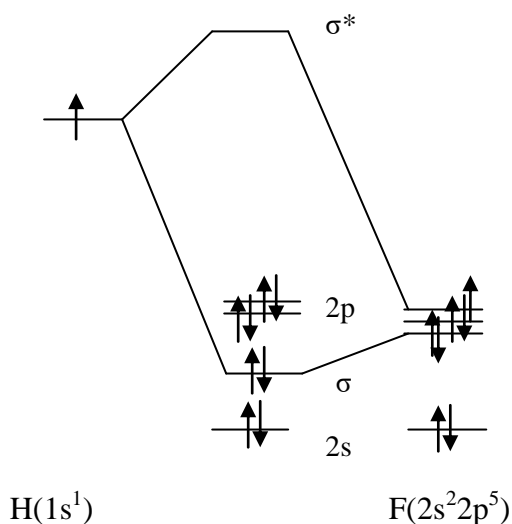
Per molecole biatomiche eteronucleari composte da atomi vicini nel periodo (tipo CN, CO, NO, ed analoghi), il diagramma energetico degli orbitali molecolari risulterà sostanzialmente simile a quelle omonucleari, semplicemente un po' distorto.

Esempio:

Disegniamo lo schema di orbitali molecolari di CO



Per molecole biatomiche eteronucleari in cui gli atomi sono molto distanti nel periodo (tipo HF, HCl e simili), il diagramma di orbitali molecolari risulta molto distorto rispetto a quello di molecole



TEORIA: Leggi dei Gas

Il comportamento dei gas è influenzato dalle variabili di stato P (pressione) T (temperatura) e V (volume). L'influenza delle variabili è stata razionalizzata attraverso delle relazioni che si basano sul modello dei gas perfetti. I gas perfetti presentano le seguenti caratteristiche:

- a) Le loro particelle hanno volume nullo (trascurabile rispetto al volume del gas);
- b) Le forze attrattive tra le particelle sono trascurabili;
- c) Le particelle danno luogo solo a collisioni elastiche, senza quindi disperdere energia;

L'energia cinetica media delle particelle aumenta all'aumentare della temperatura;

Partendo da questo presupposto, il comportamento dei gas ideali è stato descritto dalle seguenti relazioni.

-Legge di Boyle La legge di Boyle afferma che il volume occupato da un gas a temperatura costante è inversamente proporzionale alla temperatura

$$P \times V = \text{costante}$$

-Legge di Charles (o prima legge di Gay-Lussac) La legge di Charles afferma che a pressione costante, il volume di un gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta

$$V_1 : T_1 = V_2 : T_2$$

N.B. Noto il Volume di un gas a 0°C, è possibile determinare il volume di un gas ad una certa temperatura attraverso la relazione

$$V_t = V_0 \times (1 + \alpha \times T)$$

-II legge di Gay-Lussac La seconda legge di Gay-Lussac afferma che a volume costante, la pressione di un gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura.

$$P_1 : T_1 = P_2 : T_2$$

-Legge di Avogadro La legge di Avogadro afferma che in condizioni di temperatura e pressione costante, volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di particelle (atomi o molecole di gas). Esiste, quindi, una proporzionalità tra volume e numero di moli.

-Equazione di stato dei gas perfetti Dalla combinazione delle leggi precedenti, Clapeyron ha formulato la relazione di stato dei gas perfetti, così formulata

$$P \times V = n \times R \times T$$

R è la costante universale dei gas ed il suo valore dipende dalle unità di misura con le quali sono espresse le grandezze coinvolte.

R=0.082 con P in atmosfere, V in L, n in mol e T in K

R=8.314 con P in pascal, V in m³ e T in K

3) Una certa quantità di gas occupa un volume di 535 mL alla temperatura di 148 °C ed alla pressione di 0.873 atm. Determinare la temperatura alla quale la stessa quantità di gas occupa un volume di 0.740 L alla pressione di 792 torr.

R: Per svolgere questo esercizio si impiega la legge dei gas perfetti:

$$P \times V = n \times R \times T$$

dove P è la pressione, V il volume, n il numero di moli, R la costante dei gas e T la temperatura.

Con P in atmosfere, V in litri, n in mol e T in K, la costante dei gas assume il valore di 0,082 (atm x L)/(mol x K).

Ciò che rimane costante è la quantità di gas e quindi il suo n di moli.

$$n_1 = P_1 \times V_1 / (R \times T_1)$$

$$n_2 = P_2 \times V_2 / (R \times T_2)$$

$$n_1 = n_2 \rightarrow P_1 \times V_1 / (R \times T_1) = P_2 \times V_2 / (R \times T_2)$$

Trasformiamo tutte le grandezze nelle opportune unità di misura.

$$V_1 = 0.535 \text{ L}; T_1 = 421 \text{ K}; P_2 = 1.042 \text{ atm} (1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg})$$

Dall'espressione ricaviamo l'incognita T_2

$$T_2 = P_2 \times V_2 \times T_1 / (P_1 \times V_1)$$

$$= 1.042 \times 0.740 \times 421 / (0.873 \times 0.535) = 695.11 \text{ K}$$

4) Sapendo che 3.241 g di una sostanza volatile portata allo stato gassoso esercitano una pressione di $5.88 \times 10^4 \text{ Pa}$ in un recipiente di 2.5 L alla temperatura di 131°C , calcolare la massa molecolare.

R: Impiegando la relazione $P \times V = n \times R \times T$, ricaviamo il numero di moli, note pressione, temperatura e volume, dopo aver riportato tutti i dati con le opportune unità di misura.

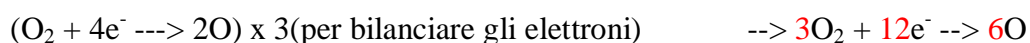
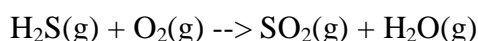
$$n = P \times V / (R \times T) = 0.582 \times 2.5 / (0.082 \times 404) = 0.04392 \text{ mol.}$$

Nota la massa del prodotto ed il numero di moli corrispondenti, possiamo calcolare la MM sfruttando il reciproco della relazione $n = m(\text{g}) / \text{MM}(\text{g/mol})$

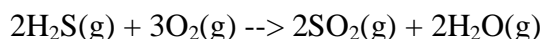
$$\text{MM} = 3.241 \text{ g} / 0.04392 \text{ mol} = 73.79 \text{ g/mol}$$

5) L'acido solfidrico gassoso reagisce con l'ossigeno atmosferico producendo biossido di zolfo gassoso e vapore acqueo. Assumendo una resa di reazione dell' 88.5%, calcolare quanti litri di H_2S dovrebbero reagire con un eccesso di ossigeno per produrre 12,0 L di SO_2 .

R: Per prima cosa, scriviamo e bilanciamo la reazione con il nostro fittizio metodo delle semi reazioni.



Riportiamo i coefficienti stechiometrici nella reazione, che sarà così bilanciata



Nota la resa di reazione e la quantità realmente ottenuta di SO_2 , possiamo ricavare la quantità dello stesso che si sarebbe ottenuta in caso di resa al 100% e che chiameremo $V_{\text{teorico}}(\text{SO}_2)$. Ciò è necessario al fine di poter sfruttare la stechiometria della reazione per poter calcolare le moli di reagente iniziale.

Data la proporzionalità tra V e numero di moli (legge di Avogadro), possiamo calcolare il $V_{\text{teorico}}(\text{SO}_2)$ come segue

$$V_{\text{teorica}}(\text{SO}_2) = V_{\text{SO}_2} \times 100/88.5 = 12 \times 100/88.5 = 13.56 \text{ L}$$

Dalla stechiometria della reazione deduciamo

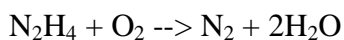


Sapendo che secondo la legge di Avogadro, in condizioni di pressione e temperatura costante volumi uguali corrispondono ad ugual numero di particelle, possiamo dire che

$$V_{H_2S} : V_{SO_2} = 2 : 2$$

$$V_{H_2S} = V_{SO_2} = 13.56 \text{ L}$$

6) L'idrazina reagisce con O_2 secondo la reazione



Si assume che l'ossigeno necessario per la reazione si trova in una bombola da 450 L a 23 °C

Identificare la pressione di O_2 per avere O_2 a sufficienza per consumare completamente 1 Kg di idrazina.

R: La reazione risulta già bilanciata e da questa possiamo dedurre la stechiometria di reazione tra l'idrazina (N_2H_4) e l'ossigeno.

$$n_{N_2H_4} : n_{O_2} = 1 : 1$$

Calcoliamo le moli di idrazina da consumare ($MM(N_2H_4) = 32 \text{ g/mol}$)

$$n_{N_2H_4} = 1000 \text{ g} / 32 \text{ g/mol} = 31.25 \text{ mol}$$

$$n_{N_2H_4} = n_{O_2} = 31.25 \text{ mol}$$

Il testo del problema ci fornisce il volume del recipiente (450 L) e la temperatura ($23^\circ\text{C} = 296\text{K}$).

Impiegando l'equazione di stato dei gas perfetti, possiamo ricavare la pressione dell'ossigeno.

$$P(O_2) = n(O_2) \times R \times T/V = 31.25 \times 0.082 \times 296/450 = 1.686 \text{ atm}$$

7) Si supponga di mescolare 15 g di alotano con 23.5 g di O_2 gassoso. Se la $P_{tot} = 855 \text{ mmHg}$, qual è la pressione parziale di ciascun elemento in atmosfere? (Vapore di alotano = $C_2HBrClF_3$)

R: In caso di miscele di gas, la Legge di Dalton assume che la pressione totale esercitata dalla miscela sia pari alla somma delle pressioni parziali dei gas. Si definisce pressione parziale di un gas la pressione che il componente eserciterebbe se avesse a disposizione l'intero volume del recipiente.

La pressione parziale di un componente i della miscela è proporzionale alla sua frazione molare.

La frazione molare (che è un metodo di esprimere la concentrazione di un composto) del componente i è calcolata come rapporto tra il numero di moli di i fratto il numero di moli totali

$$\chi_i = n_i / n_{tot}$$

N.B. La somma delle frazioni molari dei componenti di una miscela deve, ovviamente, fare 1.

La relazione che intercorre tra pressione parziale e frazione molare è la seguente

$$P_i = P_{\text{tot}} \times \chi_i$$

La nostra miscela è composta da 15 g di alotano, gas di formula bruta ($\text{C}_2\text{HBrClF}_3$) e 23.5g di O_2 ed è nota la pressione totale esercitata dalla miscela, pari a 855 mmHg. Ci viene chiesta la pressione parziale dei gas in atmosfere, quindi per prima cosa trasformeremo la pressione totale da mmHg ad atmosfere, ricordandoci che 1 atm=760 mmHg.

$$P_{\text{tot}} = 855/760 = 1.125 \text{ atm}$$

Calcoliamo poi il n di moli di alotano (MM 196 g/mol) e di ossigeno (MM 32 g/mol), per calcolare le loro frazioni molari.

$$n_{\text{alotano}} = 15 \text{ g} / 196 \text{ g/mol} = 7.65 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 23.5 \text{ g} / 32 \text{ g/mol} = 0.734 \text{ mol}$$

$$\chi_{\text{alo}} = 7.65 \times 10^{-2} / (7.65 \times 10^{-2} + 0.734) = 0.0944$$

$$\chi_{\text{O}_2} = 0.734 / (7.65 \times 10^{-2} + 0.734) = 0.9056$$

Da qui ricaveremo le pressioni parziali dei gas

$$P_{\text{alotano}} = 0.0944 \times 1.125 = 0.1062 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = 0.9056 \times 1.125 = 1.0188 \text{ atm}$$