

Esercitazione 2 - Squadra 1 (Chimica e Materiali) 26/09/2020

2.1 La massa molecolare per $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ è $187,80 \text{ g/mol}$ mentre le masse molecolari per i composti puro di isotopi sono $178,22 \text{ g/mol}$ per $\text{Na}_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ e $190,22 \text{ g/mol}$ per $\text{Na}_2^{11}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. A condizione che ci siano solo gli isotopi ^{23}Na , ^1H , ^{10}B e ^{11}B da considerare, calcolare le masse degli isotopi di boro e il rapporto isotopico per boro.

$$\textcircled{2.1} \quad M(E) = \sum_j r_j \cdot u_j \rightarrow \begin{array}{l} \text{massa} \\ \text{molecolare} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{frequenza} \\ \text{relativa} \end{array} \quad \text{massa} \\ \text{dell'isotopo} \quad \sum_j r_j = 1$$

→ elementi monoisotopici $M(E) = u$

es. • $M(\text{H}) \approx u(^1\text{H})$

↳ ragionevole margine perché

$$r(^2\text{H}) = 0,01\%$$

$$r(^3\text{H}) = 10^{-16}\%$$

• $M(\text{Na}) = u(^{23}\text{Na})$

$$\rightarrow M(\text{B}) = r_1 u(^{10}\text{B}) + r_2 u(^{11}\text{B}) \quad * r_1 + r_2 = 1$$

$$\begin{aligned} M(\text{B}) &= r_1 u(^{10}\text{B}) + (1 - r_1) u(^{11}\text{B}) \\ &= r_1 u(^{10}\text{B}) + u(^{11}\text{B}) - r_1 u(^{11}\text{B}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M(\text{B}) - u(^{11}\text{B}) &= r_1 u(^{10}\text{B}) - r_1 u(^{11}\text{B}) \\ &= r_1 (u(^{10}\text{B}) - u(^{11}\text{B})) \end{aligned}$$

$$\rightarrow r_1 = \frac{M(\text{B}) - u(^{11}\text{B})}{u(^{10}\text{B}) - u(^{11}\text{B})} \quad (1)$$

Per $\text{Na}_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ~~visto che Na/H non sono~~

$$M(\text{Na}_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{12}) = 2 \cdot M(\text{Na}) + 12 \cdot \underbrace{u(^{10}\text{B})}_{\text{questo diverso questa volta perché composto è puro dell'isotopo } ^{10}\text{B}} + 12 \cdot M(\text{H})$$

↓
dalla tavola
periodica!

questo diverso
questa volta
perché composto
è puro dell'isotopo ^{10}B

$$\begin{aligned} \hookrightarrow u(^{10}\text{B}) &= \frac{1}{12} (M(\text{Na}_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{12}) - 2 \cdot M(\text{Na}) - 12 \cdot M(\text{H})) \\ &= \frac{1}{12} (178,22 \text{ g/mol} - 2 \cdot 22,99 \text{ g/mol} - 12 \cdot 1,01 \text{ g/mol}) \\ &= \underline{10,01 \text{ g/mol}} \end{aligned}$$

lo stesso per ^{11}B

$$\begin{aligned} \hookrightarrow u(^{11}\text{B}) &= \frac{1}{12} (190,22 \text{ g/mol} - 2 \cdot 22,99 \text{ g/mol} - 12 \cdot 1,01 \text{ g/mol}) \\ &= \underline{11,01 \text{ g/mol}} \end{aligned}$$

↳ inserire in (1)

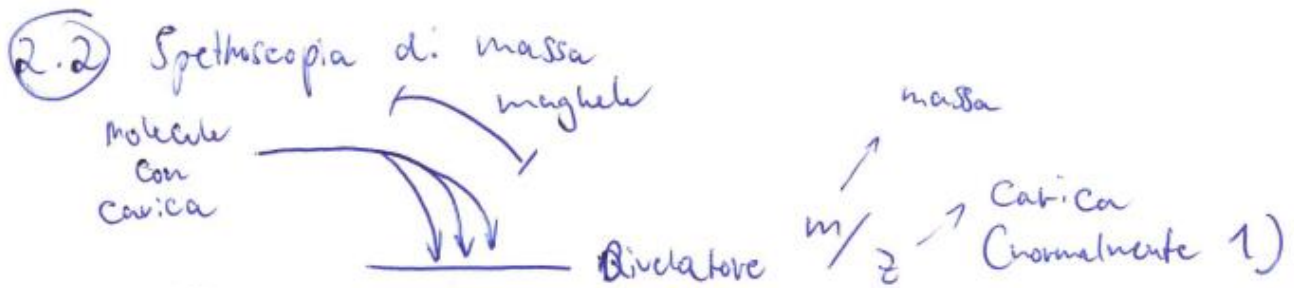
$$r_1 = \frac{10,81 \text{ g/mol} - 11,01 \text{ g/mol}}{10,01 \text{ g/mol} - 11,01 \text{ g/mol}} = \underline{0,2}$$

$$\hookrightarrow r_2 = \underline{0,8}$$

$$\hookrightarrow \begin{array}{|l} 20\% \text{ } ^{10}\text{B} \\ 80\% \text{ } ^{11}\text{B} \end{array}$$

$M(\text{B})$ preso dalla tavola periodica, potremmo anche fare lo stesso calcolo con $M(\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, $M(\text{Na}_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ e $M(\text{Na}_2^{11}\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ in questo caso.

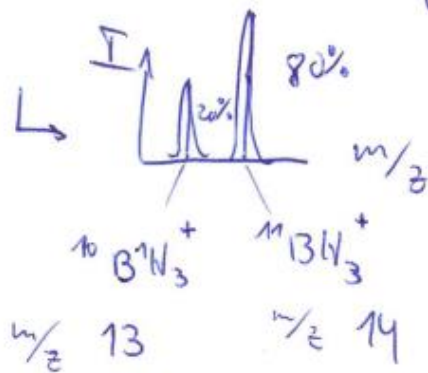
2.2 Quanti segnali ci sono nello spettro di massa per B_4H_6 e come sono le intensità (le molecole rimangono complete)?



→ molecole risolte per massa

→ diverso per molecole con diversi isotopi

es. BH_3 (H monoisotopico considerato)



→ ^{10}B 20%
 ^{11}B 80%

B_2H_6

molecola	m/z
$^{10}B_2H_6$	26
$^{10}B^{11}BH_6$	27
$^{11}B_2H_6$	28

Intensità = Frequenza

$$0,2 \cdot 0,2 \cdot 1$$

$$0,2 \cdot 0,8 \cdot \boxed{2} \quad !$$

$$0,8 \cdot 0,8 \cdot 1$$

100%

B_4H_6

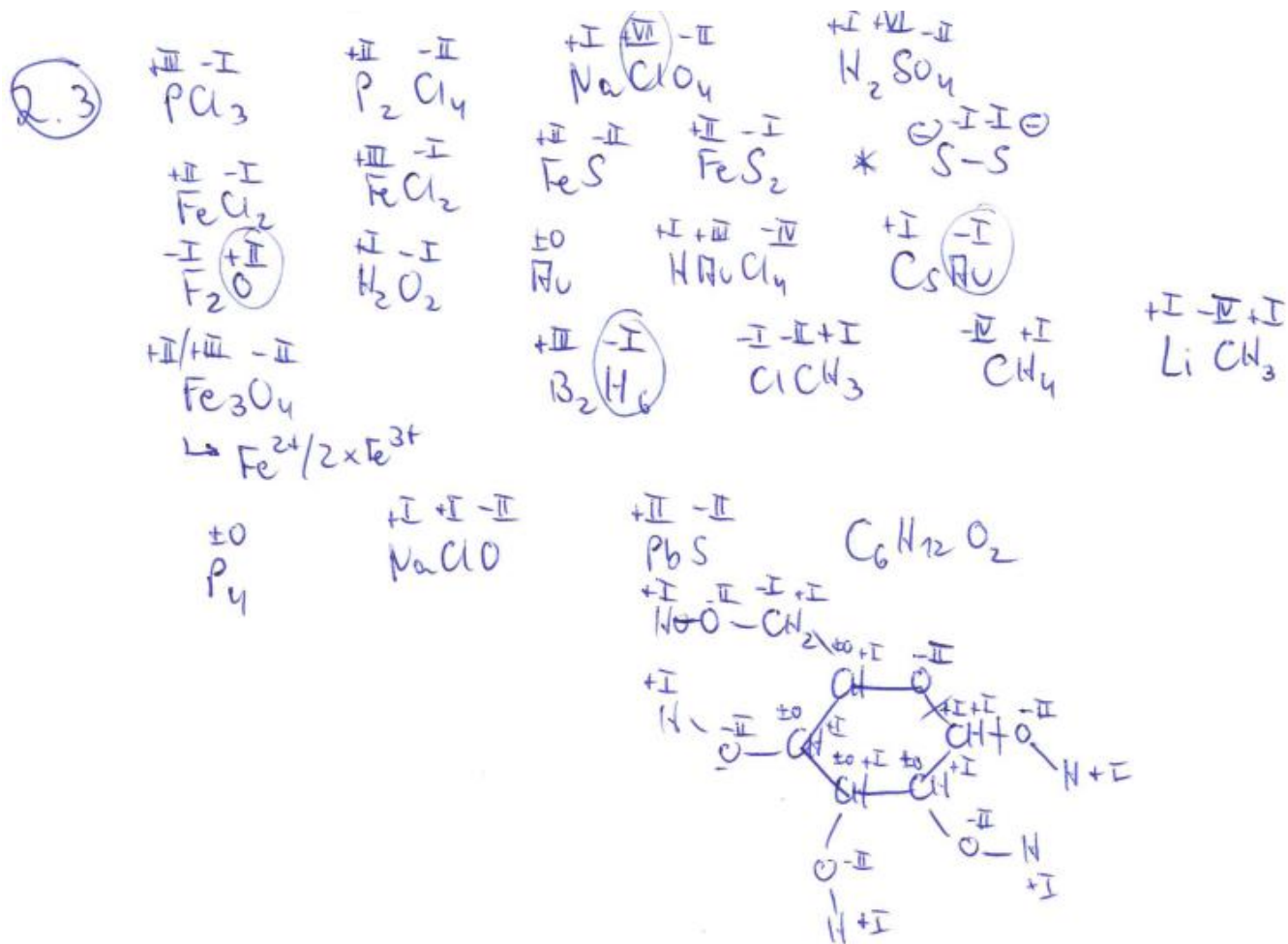
mol.	m/z
$^{10}B_4H_6$	46
$^{10}B_3^{11}BH_6$	47
$^{10}B_2^{11}B_2H_6$	48
$^{10}B^{11}B_3H_6$	49
$^{11}B_4H_6$	50

Int.
$0,2^4 \cdot 0,8^0 \cdot 1$
$0,2^3 \cdot 0,8^1 \cdot 4$
$0,2^2 \cdot 0,8^2 \cdot 6$
$0,2^1 \cdot 0,8^3 \cdot 4$
$0,2^0 \cdot 0,8^4 \cdot 1$

$\rightarrow \binom{n}{k} p_1^{n-k} p_2^k$ oppure Triangolo di Tartaglia

2.3 Stabilire il numero di ossidazione degli atomi nei seguenti composti:

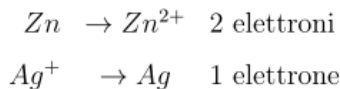
PCl_3 , P_2Cl_4 , $NaClO_4$, H_2SO_4 , $FeCl_2$, $FeCl_3$, FeS , FeS_2 , F_2O , H_2O_2 , Au , $HAuCl_4$, $CsAu$, Fe_3O_4 , B_2H_6 , $ClCH_3$, CH_4 , $LiCH_3$, P_4 , $NaClO$, PbS , $C_6H_{12}O_6$ (somma/struttura).



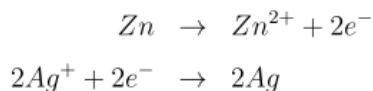
2.4 Bilanciare le seguenti reazioni di ossidoriduzione:

- $Zn(s) + AgNO_3(aq) \rightarrow Zn(NO_3)_2(aq) + Ag(s)$
- $MnCl_2(aq) + HNO_3(aq) + HCl(aq) \rightarrow NO(g) + MnCl_4(aq) + H_2O(l)$
- $Cl_2(g) + NaOH(aq) \rightarrow NaClO_3(aq) + NaCl + H_2O(l)$

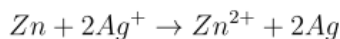
R. a) Attribuendo i numeri di ossidazione si trova che lo zinco passa da n.o. 0 a n.o. +2 (ossidazione), mentre l'argento passa da +1 a 0 (riduzione). Lo ione nitrato rimane invece invariato ed è dunque uno ione spettatore. Le semireazioni delle specie coinvolte, considerando le eventuali dissociazioni di sali e acidi, sono:



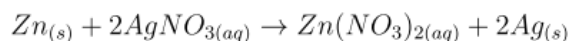
Le masse degli elementi coinvolti sono già bilanciate, mentre gli elettroni in movimento non lo sono: la semireazione dell'argento deve essere moltiplicata per 2 in modo che il numero di elettroni nella riduzione e nell'ossidazione sia lo stesso



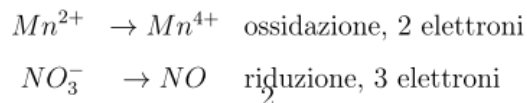
La reazione finale è quindi:



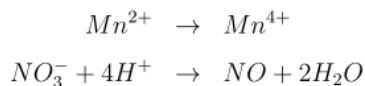
Si possono ora introdurre gli ioni spettatori, verificandone il bilanciamento



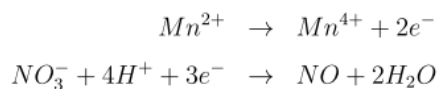
b) Attribuendo i n.o. si trova che il manganese passa dallo stato di ossidazione +2 a +4, perciò si ossida, mentre l'azoto passa da +5 a +2, riducendosi. Tenendo conto della dissociazione dei sali degli acidi, le semireazioni sono le seguenti:



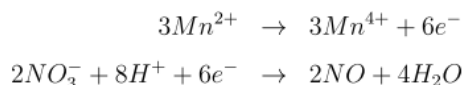
Si bilanciano le masse usando eventualmente molecole di acqua e ioni H^+/OH^- in base all'ambiente di reazione:



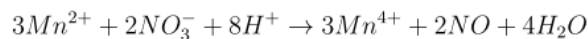
Gli elettroni in movimento sono:



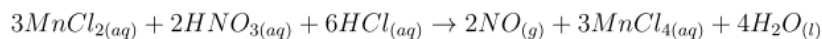
e, per bilanciarli, troviamo il minimo comune multiplo, che in questo caso è 6. Per avere lo stesso numero di elettroni nella riduzione e nell'ossidazione, quest'ultima va moltiplicata per 3 mentre la riduzione dell'azoto va moltiplicata per 2:



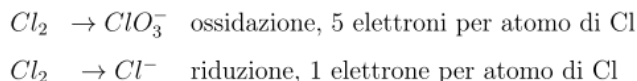
Ora si possono sommare le semireazioni, trovando



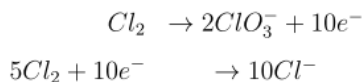
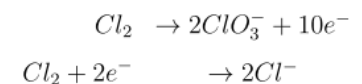
e aggiungere gli ioni non coinvolti nella redox (N.B. gli ioni H^+ sono presenti tra i reagenti sia come HCl che come HNO_3):



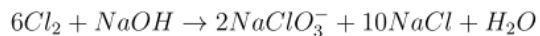
c) Dopo aver attribuito i n.o., si nota che il cloro è contemporaneamente la specie che si riduce e che si ossida, infatti ha n.o. pari a 0 tra i reagenti, mentre tra i prodotti compare sia con n.o. +5 nel clorato di sodio, che con n.o. -1 nel cloruro. Si tratta di una reazione di dismutazione o disproporzione. Le semireazioni sono



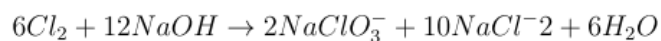
Si bilanciano le masse degli atomi di cloro e gli elettroni in movimento



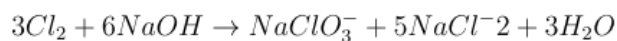
Sommando le semireazioni si ottiene e reintroducendo le specie non coinvolte nella redox si ottiene:



Ora si possono bilanciare le masse delle altre specie, senza toccare quelle coinvolte nell'ossidoriduzione. Tra i prodotti ci sono 12 atomi di sodio e quindi il coefficiente di NaOH deve essere 12; per bilanciare le masse di idrogeno ed ossigeno così introdotte il coefficiente dell'acqua deve essere 6



Si ottiene così una reazione bilanciata, ma si nota anche che tutti i coefficienti possono essere semplificati, in quanto multipli di 2. Dividendo tutto per 2 si ottiene:



2.5 Prevedere i prodotti delle seguenti reazioni chimiche, bilanciarle e classificarle in base al tipo di processo:

Questo facciamo la prossima volta (non ci vorrà molto)

