

Prima Prova in Itinere del 23 Novembre 2007.

1) Il Fenobarbital, un farmaco ipnotico della classe dei barbiturici, è una molecola contenente C,H,N,O. La reazione di combustione di un campione di 23,224 g ha fornito 26,911 l di CO₂ misurati a c.n., e 10,810 ml di acqua misurati a temperatura ambiente. L'azoto è stato quantitativamente convertito in ammoniaca gassosa (NH₃), raccolta in un volume di 9,791 l a T = 25,0 °C e P = 380,0 Torr. Determinare la formula minima del Fenobarbital. Calcolarne inoltre la formula molecolare sapendo che disciogliendone 1,517 g in 125,0 ml di acqua si ottiene una soluzione di concentrazione 0,052 M.

Soluzione:

Per ogni reazione di combustione in eccesso ossigeno di composti contenenti C,H, si ha:



Calcolo le moli CO₂: $n_{CO_2} = PV/RT = (1 \times 26.911)/(0.0821 \times 273.15) = 1.200$ moli; queste sono anche le moli di C (x), che pesano, $1.200 \times 12.011 = 14.413$ g.

Calcolo le moli di acqua ($d_{H_2O} = 1.00$ g/ml): $n_{H_2O} = 12.810 \text{ g} / 18.016 \text{ uma} = 0.600$ (y/2);

quindi le moli di H sono $= 0.600 \times 2 = 1.200$ (y), che pesano 1.210 g.

Le moli di azoto corrispondono alle moli di NH₃ prodotte che sono:

$n_{NH_3} = (0.50 \times 9.791)/(0.0821 \times 298.15) = 0.200$ mol, che pesano 2.801 g.

Il peso dell'ossigeno si ottiene per differenza tra il peso del campione e quello degli altri due elementi che lo costituiscono $m_{O_2} = 23.224 - (14.413 + 1.210 + 2.801) = 4.800$ g; le moli di ossigeno sono quindi $4.800 \text{ g} / 16.00 \text{ uma} = 0.300$.

Si effettua il rapporto tra le moli per determinare la formula minima:

C:H:N:O = 1.2 : 1.2 : 0.2 : 0.3; si divide per il valore più piccolo (0.2) ottenendo

C:H:N:O = 6 : 6 : 1 : 1.5; moltiplico i coefficienti per 2 in modo da avere valori interi (12:12:2:3);

la formula minima è C₁₂H₁₂N₂O₃; cui corrisponde una massa molecolare di 232.2 uma

Per ricavare la formula molecolare devo trovare il numero di moli del campione;

$M = n / V = g/(PM \times V)$; da cui: $PM = g/(M \times V) = 1.517/(0.052 \times 0.125) = 233.4$.

La massa molecolare e quella derivata dalla formula minima coincidono, entro gli errori sperimentali. La formula molecolare sarà quindi: **C₁₂H₁₂N₂O₃**.

2) Calcolare a) la molarità, la molalità e le frazioni molari di una soluzione di HCl al 22,5 % pp ($d = 1,175$ g/mL). b) calcolare inoltre la concentrazione molare dopo diluizione di 25,00 mL di tale soluzione con 175,0 mL di acqua.

Soluzione:

a) 1 litro di tale soluzione pesa 1175 grammi ($m = d \times V$); di questi il 22.5% sono costituiti da acido cloridrico, e la parte rimanente da acqua; $g_{HCl} = 1175 \times (22.5/100) = 264.37$. Tali grammi corrispondono a $264.37 / 36.45 \text{ uma} = 7.25$ moli; l'acqua presente ha un peso di $1175 - 264.37 = 910.63$ g (50.53 moli).

Molarità = moli soluto/Volume di soluzione = $7.25/1 = 7.25$ M

Molalità = moli soluto/ Kg di solvente = $7.25/0.91 = 7.97$ m

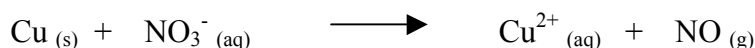
Frazione molare di HCl = moli di HCl/moli totali = $7.25/(7.25+50.53) = 0.125$

Frazione molare di acqua = $1-0.125 = 0.875$

b) Il numero di moli di acido non varia in seguito alla diluizione, quindi $\text{moli}_{\text{in}} = \text{moli}_{\text{fin}}$

$\text{Moli} = C_{\text{in}} \times V_{\text{in}} = C_{\text{fin}} \times V_{\text{fin}}$; $C_{\text{fin}} = 7.25 \times 0.025 / (0.025 + 0.175) = 0.9 \text{ M}$.

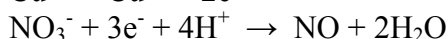
3) Il tenore di rame metallico nelle sue leghe viene determinato tramite reazione con HNO_3 (in ambiente acido) secondo la seguente reazione (DA BILANCIARE):



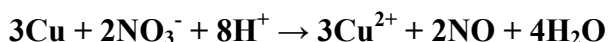
Calcolare la percentuale in peso di una lega sapendo che per ossidarne completamente un campione di 125,80 g sono stati necessari 212,5 ml di una soluzione di acido nitrico 23,5 % in peso ($d = 1,25 \text{ g/ml}$). Calcolare inoltre il volume di NO sviluppato dalla reazione, raccolto a c.n. Si assumano gli altri componenti della lega non interferenti nel protocollo di analisi seguito.

Soluzione:

Si bilancia innanzitutto la reazione di ossidoriduzione:



moltiplico la prima eq. per **3** e la seconda per **2**
semplificando si ottiene:



a) La concentrazione dell'acido nitrico si ricava come illustrato nell'esercizio precedente, considerando 212.5 ml di soluzione ($d = 1.25 \text{ g/ml}$; 23.5% pp HNO_3), corrispondenti a 62.4 g HNO_3 , corrispondenti a **0.99** moli.

Dai rapporti stechiometrici indicati dalla reazione redox si ricavano le moli di Cu ossidate: $n_{\text{Cu}} = 0.99 \times (3/2) = 1.485 \text{ mol}$. I g corrispondenti sono: $g_{\text{Cu}} = 1.485 \times 63.54 = 94.36 \text{ g}$, che costituiscono il **75%** della lega.

b) Tramite l'equazione di stato dei gas si ricava il volume di NO che si sviluppa a c.n.:

$$V_{\text{NO}} = (0.99 \times 0.0821 \times 273.15) / 1 = \mathbf{22.2 \text{ l}}$$

Alternativamente si può procedere mediante il calcolo degli equivalenti, ricordando che:

$$Eq = mol \times n$$

dove n rappresenta il n° di elettroni scambiati dalla specie considerata nella reazione redox.

4) In un recipiente chiuso del volume di 25,00 litri, mantenuto alla temperatura di 50,0 °C, vengono introdotti 52,50 g di propano (C_3H_8 gassoso alla temperatura data) e 325,80 g di ossigeno. Calcolare a) la pressione iniziale nel recipiente di reazione e la pressione totale dopo aver innescato la reazione di combustione quantitativa del propano; b) la pressione totale ad una temperatura di 150.0 °C (trascurare il volume e la pressione di acqua prodotta, SE ALLO STATO LIQUIDO).

Soluzione:

a) $P_{\text{in}} = P_{\text{C}_3\text{H}_8} + P_{\text{O}_2}$; dall'equazione di stato dei gas ho che $P = nRT/V$;

$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = 52.50 \text{ g} / 44.11 \text{ uma} = 1.19 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 325.80 \text{ g} / 32.00 \text{ uma} = 10.18 \text{ moli}$;

$P_{\text{C}_3\text{H}_8} = (1.19 \times 0.0821 \times 323.15) / 25 = 1.26 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = (10.18 \times 0.0821 \times 323.15) / 25 = 10.80 \text{ atm}$.

$P_{in} = 1.20 + 10.80 = \mathbf{12.06 \text{ atm}}$. Il propano sarà completamente convertito in CO_2 e acqua, secondo la seguente equazione bilanciata:

La reazione bilanciata è:	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$			
Moli iniziali	1.19	10.18	0	0
Moli finali	0	4.85	3.57	4.76

Alla fine della reazione rimarranno alcune moli di ossigeno (è presente in eccesso), e si formeranno un numero di moli di anidride carbonica, pari a 3 volte quelle di propano, e moli di acqua, pari a 4 volte le moli iniziali di idrocarburo.

Le moli di ossigeno consumate si ottengono dalla proporzione: $1:5 = 1.19 : x$

x moli consumate di $\text{O}_2 = 5.95$; moli rimanenti $= 10.80 - 5.95 = 4.85 \text{ mol}$ ($P_{\text{O}_2} = \mathbf{5.15 \text{ atm}}$). Le moli di CO_2 prodotte saranno $3x = 3.57$ ($P_{\text{CO}_2} = \mathbf{3.79 \text{ atm}}$).

Le moli di acqua, $4x = 4.76 \text{ mol}$, essendo allo stato liquido, non contribuiscono significativamente alla pressione della fase gassosa (pressione di vapore trascurabile).

Si avrà quindi $P_{fin} = [(4.85 + 3.57) \times 0.0821 \times 323.15] / 25 = \mathbf{8.94 \text{ atm}}$.

b) In seguito ad un aumento di temperatura a 150°C (423.15 K), l'acqua prodotta nella combustione si troverà in fase gassosa, e contribuirà alla pressione totale. Le moli totali saranno quindi $\mathbf{13.18}$, da cui, in base all'equazione di stato dei gas, avremo: $P_{fin} = \mathbf{18.31 \text{ atm}}$.

5) In un reattore inizialmente vuoto del volume di 100.0 litri, mantenuto alla temperatura di $750,0^\circ\text{C}$ vengono introdotti $15,7 \text{ g}$ di COF_2 . Si instaura il seguente equilibrio di dissociazione in fase gassosa, con $K_p = 2,5$:



Calcolare a) la pressione iniziale nel reattore, b) la composizione della miscela all'equilibrio, in termini di frazioni molari e pressioni parziali, e la pressione finale esercitata nel recipiente, c) la composizione della miscela di reazione dopo successiva introduzione di $0,25$ moli di CO_2 .

Soluzione:

Moli di $\text{COF}_2 = 15.70 \text{ g} / 66.01 \text{ g/mol} = 0.24 \text{ mol}$.

a) Dall'equazione di stato dei gas si ricava: $P_i = P_{\text{COF}_2} = 0.20 \text{ atm}$.

b) Dato che $Q_R < K_p$ la reazione procederà verso la formazione dei prodotti:

	$2\text{COF}_2 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	+	$\text{CF}_4 (\text{g})$
i)	0.20		0		0
Eq)	$0.20 - 2x$		x		x

da cui:

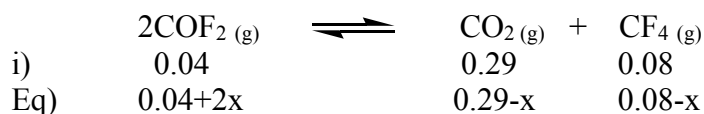
$$K_p = x^2 / (0.20 - 2x)^2$$

Il corrispondente polinomio di secondo grado avrà soluzioni: $x_1 = \mathbf{0.08}$; $x_2 = 0.15$ (non accettabile). Da cui $P_{\text{COF}_2} = 0.20 - 2x = 0.20 - 0.16 = 0.04 \text{ atm}$; $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CF}_4} = x = 0.08 \text{ atm}$. $P_{tot} = \mathbf{0.20 \text{ atm}}$.

Le corrispondenti frazioni molari, in base alla legge di Dalton ($P_i = \chi_i P_{tot}$):

$\chi_{\text{COF}_2} = 0.20$; $\chi_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CF}_4} = 0.40$.

c) L'aggiunta di 0.25 mol di CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 0.21 \text{ atm}$), ne causa un aumento della pressione parziale a $P'_{\text{CO}_2} = 0.21 + 0.08 = 0.29 \text{ atmosfere}$. In tali condizioni $Q_R = 14.5 > K_p$. L'equilibrio così perturbato retrocederà quindi verso i prodotti:



da cui:

$$K_p = (0.29-x)(0.08-x)/(0.04+2x)^2$$

Il corrispondente polinomio di secondo grado avrà soluzioni: $x_1 = \mathbf{0.020}$; $x_2 = -0.106$ (non accettabile).

Da cui $P_{\text{COF}_2} = 0.04 + 2x = 0.08 \text{ atm}$; $P_{\text{CO}_2} = 0.29 - x = 0.27 \text{ atm}$; $P_{\text{CF}_4} = 0.08 - x = 0.06 \text{ atm}$.

La pressione totale sarà quindi: $P_{\text{tot}} = \mathbf{0.41 \text{ atm}}$.

Le corrispondenti frazioni molari, in base alla legge di Dalton ($P_i = \chi_i P_{\text{tot}}$):

$\chi_{\text{COF}_2} = 0.19$; $\chi_{\text{CO}_2} = 0.66$; $\chi_{\text{CF}_4} = 0.15$.

6) L'equilibrio instauratosi nel reattore del precedente esempio è successivamente perturbato per riscaldamento a $T = 1500 \text{ K}$. Discutere la variazione di composizione della miscela di equilibrio, sapendo che il ΔH° della reazione è $-25.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Soluzione:

La variazione di temperatura, da $T_1 = 1023.15 \text{ K}$ a $T_2 = 1500 \text{ K}$, provocherà una perturbazione dell'equilibrio, per variazione della corrispondente costante K_p , in base all'equazione:

$$\ln(K_2/K_1) = (\Delta H^\circ/R)[1/T_1 - 1/T_2]$$

Dato che $T_2 > T_1$, ed essendo la reazione esotermica ($\Delta H^\circ < 0$), la costante di equilibrio alla nuova temperatura K_2 , sarà minore della costante di equilibrio iniziale, K_1 :

$$\ln(K_2/K_1) = (\Delta H^\circ/R)[1/T_1 - 1/T_2] = (-25500/8.314)[1/1023.15 - 1/1500] = -0.95.$$

da cui: $K_2 = K_1 e^{-0.95} = \mathbf{0.96}$.

La diminuzione della costante causerà uno spostamento dell'equilibrio verso i reagenti.

 $R = 0,0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. PA) H = 1,008; C = 12,011; O = 16,000; N = 14,007; F = 18,998; Cl = 35,453; Cu = 63,540 u.m.a.