

Esercitazione 15 - Squadra 1 (Chimica e Materiali) 18/12/2020

15.1 In una soluzione di un sale con metallo incognito MCl_3 , si evolvono 1,220g del metallo dopo 30min con un'intensità di corrente di 0,996A. Di quale metallo si tratta?

Per Calcolare la massa di un materiale che precipita ad un elettrodo si usa la legge di Faraday:

$$t = \frac{m * z * F}{M * I}$$

m...massa

t...tempo precipitare

F...costante di Faraday

M...massa molecolare

I...Intensità di corrente

Sappiamo che sono $3xCl$ e quindi il metallo incognito ha il numero di ossidazione +3 -> $z=3$

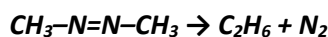
-> risolvere l'equazione per M, così possiamo prendere M(atomo) dalla tavola periodica e indovinare quale metallo è:

$$M = \frac{m * z * F}{t * I} = \frac{1,22g * 3 * 96485 \text{As/mol}}{30 * 60s * 0,996A} = 196,97 \text{ g/mol}$$

Vedendo la tavola periodica si scopre che si tratta da oro:

$M(\text{atomo})=196,97\text{g/mol} \approx 197 \text{ g/mol} = M(\text{Au})!$

15.2 Azometano si decompone secondo una cinetica del primo ordine caratterizzata da una costante pari a $k = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$



Dopo quanto tempo si sarà decomposto il 50% (tempo di dimezzamento) e 95% del reagente?

Cinetica del primo ordine:

$$v(t) = d[A]/dt = -k[A]$$

[A]...la concentrazione di azometano

$v(t)$ oppure $d[A]/dt$... la velocità della reazione

*in genere:

$$v(t) = d[A]/dt = -k[A]^a[B]^b[C]^c \dots$$

l'ordine della cinetica è la somma di tutti gli esponenti

$$v(t) = d[A]/dt = -k[A]^2 \text{ oppure } = -k[A][B]$$

Per dire dopo quanto tempo è decomposto un certo valore del composto dobbiamo trovare la concentrazione come una funzione del tempo $[A](t)$

Con la legge di su:

$$v(t) = d[A]/dt = -k[A]$$

abbiamo un però un'equazione differenziale che va salvata:

$$\frac{d[A]}{d[t]} = -k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Così possiamo integrare per risolvere questa equazione differenziale:

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = - \int kdt$$

$$\ln[A] | [A], [A]_0 = kt | t, t_0$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t - t_0)$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = k(t_0 - t)$$

$$t_0 = 0$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Con questo possiamo calcolare la concentrazione al tempo t:

Per 50% consumazione (in questo caso decomposizione): $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ ($[A]_0$ = concentrazione iniziale)

Quindi:

$$[A] = \frac{1}{2} [A]_0 = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt$$

$$-\ln 2 = -kt$$

$$\ln 2 = kt$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{3,7 * 10^{-5} s^{-1}} = 18733,7s = 5,2h$$

Lo stesso modo si usa anche per 95%:

$$[A] = (1 - 0,95)[A]_0 = 0,05 * [A]_0 = [A]_0 e^{-kt}$$

$$0,05 = e^{-kt}$$

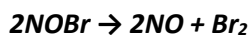
$$\ln 0,05 = -kt$$

$$-\ln 20 = -kt$$

$$\ln 20 = kt$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 20}{k} = \frac{\ln 20}{3,7 * 10^{-5} s^{-1}} = 80965,7 s = 22,5 h$$

15.3 Per la seguente reazione del secondo ordine



Si misura che la concentrazione iniziale del reagente si abbassa da 0,7M a 0,23M dopo 75 secondi. Calcolare la costante cinetica del processo. Com'è la concentrazione di bromo dopo 3 ore? Come sarebbe la costante se il processo fosse dell'ordine zero?

Sappiamo che si tratta di una reazione con cinetica del secondo ordine, siccome c'è solo un reagente ("A" per NOBr):

$$v(t) = \frac{d[A]}{d[t]} = -k[A]^2$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int k dt$$

$$\frac{1}{[A]} | [A], [A]_0 = kt | t, t_0 = 0$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

Da questo viene possiamo calcolare la concentrazione:

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$[A] = \frac{1}{\left[kt + \frac{1}{[A]_0} \right]}$$

Dalla stessa equazione possiamo anche calcolare la costante k:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

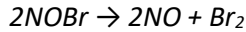
La concentrazione iniziale $[A]_0$ è 0,7mol/l

La concentrazione per $t=75s$ è $[A] = 0,23 \text{ mol/l}$

$$k = \frac{1}{75s} \left(\frac{1}{\frac{0,23mol}{l}} - \frac{1}{\frac{0,7mol}{l}} \right) = 0,0389 \frac{l}{mol * s}$$

*l'unità della velocità è $\frac{mol}{l*s}$ quindi k ha unità diverse per reazioni con diverse unità!

Per trovare la concentrazione del bromo:



$$2n(Br_2) = n(NO)$$

$$n(Br_2) = \frac{1}{2} n(NO)$$

$$c(Br_2) = \frac{1}{2} c(NO)$$

$$[Br_2] = \frac{1}{2} [NO] = \frac{1}{2} [NO] = \frac{1}{2} ([NOBr]_0 - [NOBr]) = \frac{1}{2} ([A]_0 - [A])$$

Così possiamo usare l'equazione di sopra:

$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}}$$

Quindi:

$$[Br_2] = \frac{1}{2} \left([A]_0 - \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}} \right) = \frac{1}{2} \left(0,7mol/l - \frac{1}{\left[0,0389 \frac{l}{mol * s} * 3 * 3600s + \frac{1}{0,7mol/l} \right]} \right)$$

$$[Br_2] = 0,349mol/l$$

Se la reazione avesse l'ordine zero?

$$v(t) = d[A]/dt = -k[A]^a[B]^b[C]^c \dots$$

l'ordine della cinetica è la somma di tutti gli esponenti e sarebbe 0!

$$v(t) = d[A]/dt = -k$$

$$v(t) = \frac{d[A]}{d[t]} = -k$$

$$\int d[A] = - \int k dt$$

$$[A] | [A], [A]_0 = -kt | t, t_0 = 0$$

$$[A] - [A]_0 = -kt$$

$$k = \frac{1}{t} ([A]_0 - [A]) = \frac{1}{75s} \left(\frac{0,7mol}{l} - 0,23l/mol \right) = 0,0063 \frac{mol}{l * s}$$

15.4 Per una reazione del secondo ordine la costante cinetica si riduce di 37% quando la temperatura viene abbassata da 354K a 236K. Calcolare l'energia di attivazione del processo. In quali modi è possibile aumentare la velocità del processo mantenendo la temperatura costante?

Per calcolare la dipendenza della costante della velocità dalla temperatura usiamo l'equazione di Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

k... costante della velocità

t...temperatura

A...non è la concentrazione! ([A]=conc.), la costante di Arrhenius

R...la costante dei gas universale

E_a...l'energia di attivazione

$$T_1 = 354K: \quad k_1 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}} \quad (\text{Eq.1})$$

$$T_2 = 236K: \quad k_2 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}} \quad (\text{Eq.2})$$

Vogliamo sapere E_a e abbiamo due equazioni con due valori sconosciuti. Per risolvere:

$$\frac{\text{Eq1}}{\text{Eq2}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}}}{Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{\frac{-E_a}{RT_1}}}{e^{\frac{-E_a}{RT_2}}}$$

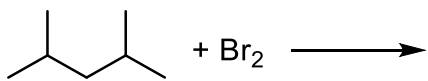
Sappiamo che la costante si riduce di 37%, quindi k₂ = k₁(1-0,37)

$$\frac{k_1}{(1 - 0,37)k_1} = \frac{e^{\frac{-E_a}{RT_1}}}{e^{\frac{-E_a}{RT_2}}}$$

$$\ln(0,63) = \frac{-E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}$$

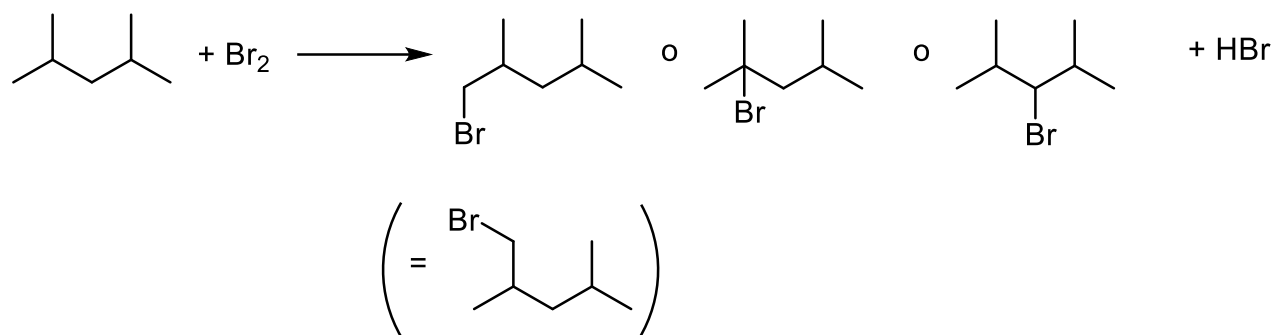
$$E_a = \frac{R \ln(0,63)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \ln(0,63)}{\frac{1}{354K} - \frac{1}{236K}} = 2,719 \frac{kJ}{mol}$$

15.5 La reazione di monobromurazione per la seguente molecola porta una miscela di prodotti. Quali sono i prodotti e il rapporto tra loro nella miscela? Come sarebbe la differenza se fosse una clorurazione?

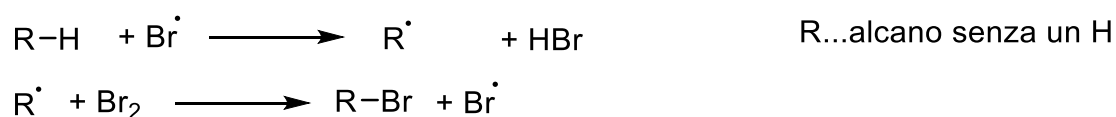


monobromurazione = reazione con Br₂ che porta monoalcano e HBr

i prodotti possibili sono:



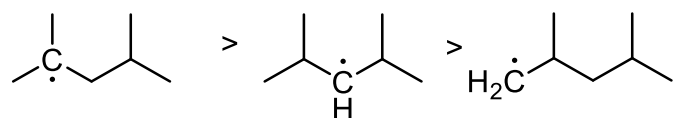
Per il rapporto dobbiamo capire il meccanismo della reazione:



Radicali come Br sono molto reattivi, quindi il rapporto dipende dalla stabilità dell'intermediato = R

Quindi il radicale preferito porta più prodotto

Stabilità $\text{C}_{\text{tern}}^\bullet > \text{C}_{\text{sec}}^\bullet > \text{C}_{\text{prim}}^\bullet$



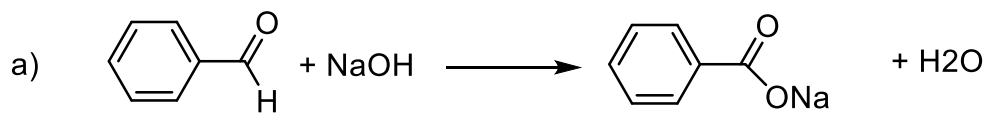
Quindi questo è anche il rapporto tra i prodotti nella miscela

Per la clorurazione: I radicali Cl^\bullet sono anche più reattivi quindi la reazione sarà meno selettiva e quindi nella miscela la differenza tra i prodotti è minore

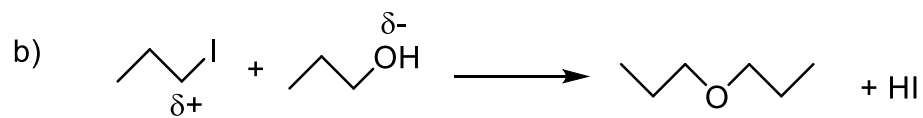
Es. Br: 10000:100:1

Cl: 100:10:1

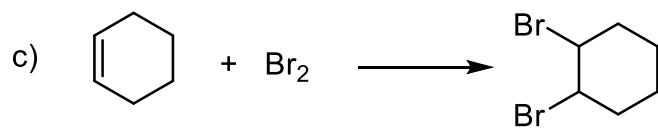
15.6 Prevedere il prodotto delle seguenti reazioni. Quale tipo di reazione è?



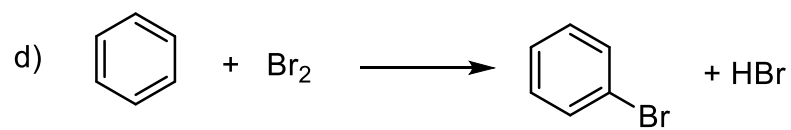
sostituzione nucleofila acida



sostituzione nucleofila alifatica



addizione elettrofila al doppio legame



sostituzione elettrofila aromatica