

RESA DI UNA REAZIONE CHIMICA

ver. 04.11.19

IN MOLTE OPERAZIONI CHIMICHE E SOPRATTUTTO QUANDO SI ESEGUONO SINTESI, PURIFICAZIONI, TRAVASI, PESATE, ESTRAZIONI, FILTRAZIONI, PRECIPITAZIONI, CENTRIFUGAZIONI, DECANTAZIONI,...

È INEVITABILE OTTENERE UNA QUANTITÀ DI PRODOTTI INFERIORE A QUELLA TEORICA!!!

MOTIVI

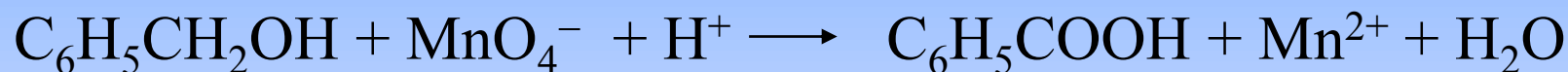
1) ESPRESSAMENTE DI NATURA CHIMICA.

- a) equilibrio non totalmente spostato a destra; (**Le Chatelier**)
- b) alla reazione principale sono accoppiate reazioni parallele o consecutive parassite che forniscono prodotti diversi da quello voluto.

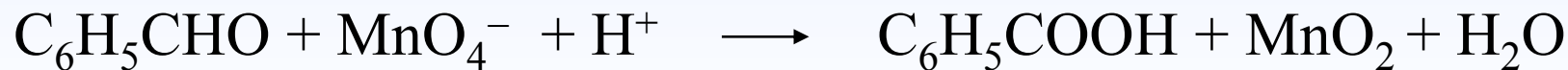
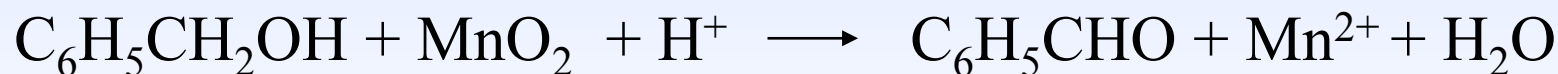
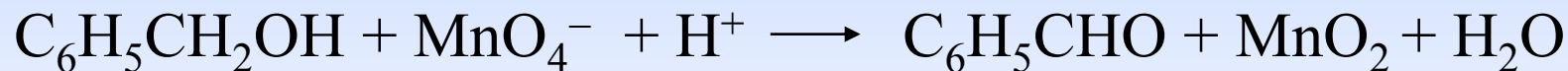


Come esempio di meccanismo complesso a più stadi viene riportata la sintesi dell'acido benzoico C_6H_5COOH per ossidazione di alcol benzilico $C_6H_5CH_2OH$: esp. n° 3

(nota le reazioni sono tutte da bilanciare)



che procede con un meccanismo complesso



2) LEGATI ALLE OPERAZIONI PRATICHE CHE SI ESEGUONO. si perde **sempre** un po' di prodotto nelle manipolazioni:

- non si recupera totalmente un prodotto dalle pareti dei recipienti o dagli imbuti
- ricristallizzando un prodotto se ne perde una parte perché esso è un po' solubile anche nel solvente freddo
- filtrando una soluzione un po' di soluto precipita nei pori della carta da filtro oppure passa oltre la carta
- del soluto resta assorbito sui boiling chip o sulle bacchette
- si spande del soluto pesandolo
- se si fa un'estrazione con un solvente organico immiscibile con acqua da una soluzione acquosa, una parte del soluto resta nella soluzione originale

Soprattutto dopo una sintesi o una purificazione è sempre necessario valutare la **resa** di una operazione chimica

$$\text{resa} = \frac{\text{quantità ottenuta}}{\text{quantità teorica}} \quad (\text{sempre} \leq 1)$$

quantità in g o in mol

$$\text{resa \%} = \text{resa} \times 100 \quad \text{sempre} \leq 100$$

Come incrementare la resa?

1) per i motivi espressamente di natura chimica.

a) Uso dei catalizzatori per accelerare alcune reazioni a scapito di altre indesiderate

b) Se equilibrio poco spostato a dx

- aggiungere un eccesso di uno o più reattivi
- sottrarre i prodotti via via che si formano.

c) Se reazione endotermica ($\Delta H > 0$)

- aumentare la temperatura a cui si opera.

d) Se reazione esotermica ($\Delta H < 0$)

- abbassare la temperatura, stando attenti a non rallentarla troppo: usare catalizzatori

e) Se sono coinvolti dei gas

si può operare opportunamente sulla pressione del sistema (**principio di Le Chatelier**)

2) per i motivi legati alle operazioni pratiche che si eseguono.
Operare col massimo dell'attenzione per perdere la minima
quantità di prodotto.

Cambiare metodologia (solventi, T, P, concentrazioni,
apparecchiature di forma e volume adeguati,...)

Valutare il rapporto qualità / quantità

Calcolo della resa in una sintesi

1) Bisogna conoscere esattamente la stechiometria della reazione e verificare se **uno dei reattivi risulta in difetto**.

Es. nella reazione: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

mescolando 22 g di CO_2 con 37 g di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ si ottengono 50 g di CaCO_3 .

Determinare se esiste un reattivo limitante e la resa % della reazione.



rapporto stechiometrico teorico tra reattivi 1:1

moli realmente reagite:

$$\text{moli CO}_2 : 22\text{g} / 44 (\text{g mol}^{-1}) = 0.5 \text{ mol}$$

$$\text{moli Ca}(\text{OH})_2 : 37\text{g} / 74 (\text{g mol}^{-1}) = 0.5 \text{ mol}$$

rapporto stechiometrico reale tra reattivi 1:1

non c'e' reattivo limitante!!!

$$\text{moli che dovrebbero formarsi di CaCO}_3 = 0.5$$

moli realmente ottenute: $50 \text{ g} / 100 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} = 0.5$

$$\text{RESA} = \frac{g_{\text{ottenuti}}}{g_{\text{teorici}}} = \frac{\text{moli}_{\text{ottenute}}}{\text{moli}_{\text{teoriche}}} = 1$$

$$\text{RESA \%} = 100 \%$$

attenzione non succede quasi mai

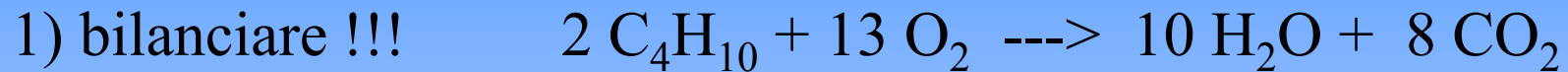
Se si fossero ottenuti 40 g di CaCO_3 , quale sarebbe stata la resa % della reazione ?

$$\text{RESA} = 40 \text{ g} / 50 \text{ g} = 0.80$$

$$\text{RESA \%} = 80 \%$$

Si fanno reagire 100 g di C_4H_{10} ($m_m = 58.1 \text{ g mol}^{-1}$) con 360 g di O_2 ($m_m = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$) e si ottengono H_2O e CO_2 .

I reattivi sono presenti in rapporti stechiometrici o c'è un reattivo limitante? Quanti g di CO_2 ($m_m = 44.0$) si formano?



rapporto stechiometrico $C_4H_{10} / O_2 = 2 / 13 = \mathbf{0.154}$

Qual è il rapporto in mol sperimentale?

$$\text{mol di } C_4H_{10} = 100 / 58.1 = 1.72$$

$$\text{mol di } O_2 = 360 / 32.0 = 11.2$$

rapporto in mol sperim. $C_4H_{10} / O_2 = 1.72 / 11.2 = \mathbf{0.154}$

Non c'è reattivo limitante:

da 2 mol di C_4H_{10} si formano 8 mol di CO_2

$$2 : 8 = 1.72 : x \quad x = 6.88 \text{ mol} \quad \text{pari a } 6.88 \times 44.0 = 303 \text{ g di } CO_2$$

SE UNO DEI REATTIVI RISULTA IN DIFETTO STECIOMETRICO



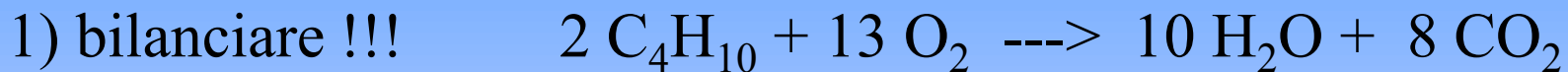
reattivo limitante

- 1) si deve trovare se c'è un reattivo limitante e fare i calcoli basandosi su di esso
- 2) calcolare quale dovrebbe essere la **quantità teorica** di prodotto ottenuto, se tutto il **reattivo limitante** reagisse e non ci fossero perdite di sostanze nel corso delle operazioni
- 3) calcolare % della resa come **quantità prodotto ottenuto / quantità teorica** (al punto 2).

SI PUÒ CALCOLARE LA **RESA** PER OGNI OPERAZIONE CHE SI SVOLGE, CIOÈ DOPO OGNI SINGOLO PASSAGGIO,

OPPURE È PIÙ LOGICO CALCOLARE LA **RESA FINALE**, DOPO CHE SI SON CONCLUSE TUTTE LE OPERAZIONI E SI È GIUNTI AL PRODOTTO FINALE PURIFICATO.

Es. Si fanno reagire 50.0 g di C_4H_{10} ($mm = 58.1 \text{ g mol}^{-1}$) con 200 g di O_2 ($mm = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$) e si ottengono H_2O e CO_2 . I reattivi sono presenti in rapporti stechiometrici o c'è un reattivo limitante? Quanti g di CO_2 ($mm = 44.0$) si formano se resa del 100%?



rapporto stechiometrico $C_4H_{10} / O_2 = 2 / 13 = \mathbf{0.154}$

Qual è il rapporto in mol sperimentale?

$$\text{mol di } C_4H_{10} = 50.0 / 58.1 = 0.862$$

$$\text{mol di } O_2 = 200 / 32.0 = 6.25$$

rapporto in mol sperim. $C_4H_{10} / O_2 = 0.86 / 6.25 = \mathbf{0.138}$

C_4H_{10} reattivo limitante:

da 2 mol di C_4H_{10} si formano 8 mol di CO_2

$$2 : 8 = 0.862 : x \quad x = 3.45 \text{ mol} \quad \text{pari a } 3.45 \times 44.0 = 152 \text{ g di } CO_2$$

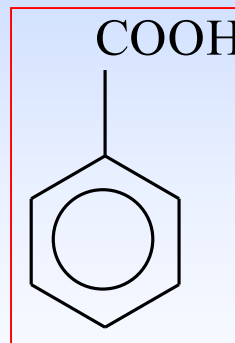
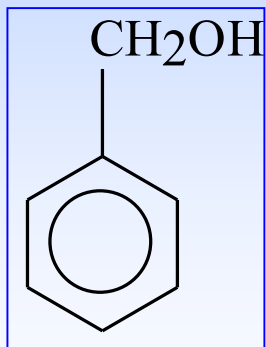
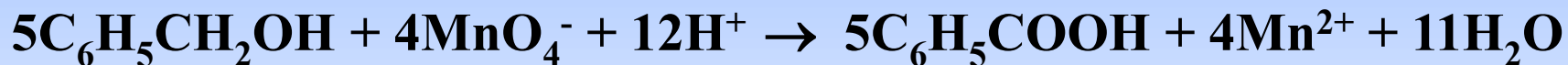
Se si formano 110 g di CO₂ qual è la resa della reazione?

$$\text{RESA} = 110\text{g} / 152\text{g} = 0.724$$

$$\text{RESA \%} = 72.4 \%$$

Esempio di calcolo della resa per l'esperienza n° 3

5.00 g di KMnO_4 vengono fatti reagire a $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ con 2.00 ml di **alcol benzilico** in presenza di 10.0 ml di H_2SO_4 concentrato (purezza 98% w/w, densità 1.84 g/mL). Usando i dati in tabella e sapendo che si ottengono 0.72 g di **acido benzoico** (solido, prodotto principale), determinare la resa % della reazione.



(correggere il 9 con 11 nel testo pag. 220 ediz. 2000)

TABELLA RIASSUNTIVA DEI DATI

	alcol benzilico	H ₂ SO ₄	KMnO ₄	acido benzoico
Peso molecolare	108.13	98.078	158.04	122.12
ρ (g/mL)	1.05	1.84	---	---

$$n^{\circ} \text{ moli (solido)} = g / \text{PM}$$

$$n^{\circ} \text{ moli (soluzioni)} = M \times V$$

$$\rho = \text{massa} / V$$



$$n^{\circ} \text{ moli} = 5.00 \text{ g} / 158.04 \text{ g mol}^{-1} = 0.0316 \text{ mol}$$

alcol benzilico

$$\text{massa} = 1.05 \text{ g/mL} \times 2.00 \text{ mL} = 2.10 \text{ g}$$

$$n^{\circ} \text{ moli} = 2.10 \text{ g} / 108.13 = 0.0194$$



massa di 1 L $\Rightarrow 1.840 \text{ g/mL} \times 1000 \text{ mL/L} = 1840 \text{ g}$

di cui acido puro $1840 \text{ g} \times 98/100 = 1803 \text{ g}$

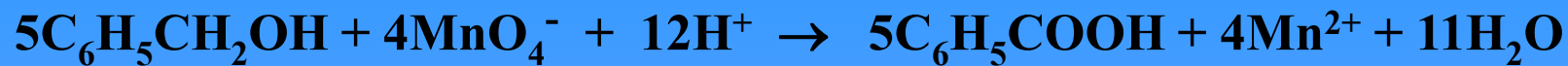
$n^\circ \text{moli} = 1803 \text{ g} / 98.078 = 18 \text{ moli/L} = \text{M}$

In 10 mL di soluzione sono contenute:

$18 \text{ mol} : 1000 \text{ mL} = x \text{ mol} : 10 \text{ mL}$

$x = 0.18 \text{ mol di } \text{H}_2\text{SO}_4$

H_2SO_4 viene considerato biprotico per cui si formano 0.36 moli di H^+



confronto tra rapporti in moli teoriche e reali

	teorico	reale	
$\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$	$4/12 = 0.33$	$0.0316/0.36 = 0.088$	KMnO_4 limitante
$\text{KMnO}_4 / \text{a.benz.}$	$4/5 = 0.80$	$0.0316/0.0194 = 1.63$	a. benz. limitante
$\text{H}^+ / \text{a.benz.}$	$12/5 = 2.4$	$0.36/0.0194 = 19$	a. benz. limitante

Si deve ragionare sul reattivo limitante **alcol benzilico!!!**



mol iniz. 0.0194 0.0316 0.36

n° moli acido benzoico **teoricamente** prodotto sono = n°
moli di alcol benzilico iniziale = **0.0194**

Pari a $0.0194 \times 122.12 = 2.37 \text{ g}$.

resa % della sintesi

$$(0.72 \text{ g} / 2.37 \text{ g}) \times 100 = 30 \%$$

Il prodotto ottenuto viene successivamente sottoposto a purificazione tramite la tecnica di ricristallizzazione caldo-freddo e poi asciugato in essiccatore sotto vuoto.

Alla fine si ottengono 0.37 g di acido benzoico puro e anidro. Qual è la resa % **dell'intera operazione?**

resa % della sintesi

$$0.37 \text{ g} / 2.37\text{g} \times 100 = 16 \%$$