

**Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Sede di Ceccano
Insegnamento di Chimica Generale e Laboratorio (A.A. 2007-08)**

Seconda Prova in Itinere del 28 Gennaio 2008

1) A 25.0 ml di una soluzione 0.300 M di BaCl_2 vengono addizionati 30.0 ml di una soluzione di Na_2CrO_4 0.200 M. Si forma BaCrO_4 , un sale poco solubile, con $K_s = 2.4 \times 10^{-10}$. Calcolare quanti grammi di BaCrO_4 precipitano, e le concentrazioni residue di Ba^{2+} e CrO_4^{2-} in soluzione. Si considerino i volumi additivi.

Soluzione.

Le moli di BaCl_2 sono $n(\text{BaCl}_2) = 0.025 \text{ l} \times 0.300 \text{ mol/l} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, corrispondenti alle moli di ioni Ba^{2+} . Le moli di cromato di potassio, corrispondenti a quelle dello ione cromato, sono $n(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.030 \times 0.200 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Il loro prodotto è maggiore del valore del K_s , si avrà quindi precipitazione di cromato di bario in quantità corrispondente alle moli di ioni cromato, la specie in difetto. Si avrà quindi: $g(\text{BaCrO}_4) = n \times \text{PM} = 6.0 \times 10^{-3} \times 253.33 \text{ uma} = \mathbf{1.52 \text{ g}}$.

Le moli di ioni bario rimanenti saranno: $n(\text{Ba}^{2+}) = 7.5 \times 10^{-3} - 6.0 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, corrispondenti ad una concentrazione di $[\text{Ba}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/(0.025 + 0.03) \text{ l} = 0.027 \text{ M}$.

L'equilibrio di dissociazione dipenderà dall'equazione:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$$

La concentrazione degli ioni bario in soluzione corrisponderà a quella residua, 0.027 M, essendo il contributo della dissociazione della specie poco solubile del tutto trascurabile.

Si avrà quindi $[\text{CrO}_4^{2-}] = K_s/[\text{Ba}^{2+}] = 2.4 \times 10^{-10}/0.027 = 8.9 \times 10^{-9} \text{ M}$.

2) Calcolare il pH e le concentrazioni delle specie all'equilibrio in una soluzione 0.10 M di acido solfidrico, H_2S , un acido debole con $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$.

Soluzione.

a) L'acido solfidrico è un acido debole diprotico, si instaureranno i seguenti equilibri acido-base:



Dato che $K_{a1} \gg K_{a2}$, il primo equilibrio sarà praticamente il solo responsabile della totalità degli ioni H_3O^+ in soluzione. Il corrispondente valore di pH potrà essere calcolato in base all'equazione approssimata ($K_a \leq 10^{-3}$):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1} \times [\text{H}_2\text{S}])^{1/2}$$

da cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = (0.1 \times 1.0 \times 10^{-7})^{1/2} = 1.0 \times 10^{-4}$; da cui **pH = 4.0**. Questa sarà anche la concentrazione degli ioni HS^- , $[\text{HS}^-] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Si può dimostrare che, aspetto generale negli equilibri di ionizzazione successivi al primo, $[S^{2-}] \approx K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$ (valore corrispondente anche al contributo degli H_3O^+ del secondo equilibrio, del tutto trascurabile nel calcolo del pH).

3) Una soluzione di acido carbonico (H_2CO_3 , un acido diprotico debole con $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$) ha pH = 3.68. a) Calcolare i grammi di idrossido di sodio solido da aggiungere a 100 ml della precedente soluzione, per ottenere una soluzione tampone con pH = 10.25. b) Calcolare inoltre la variazione di pH del tampone in seguito ad una successiva aggiunta di 1.0 ml di HNO_3 1.00 M (trascurare le variazioni di volume).

Soluzione.

L'acido carbonico è un acido diprotico debole, la cui prima costante di dissociazione sarà quella che determinerà il valore del pH in soluzione. Dal valore del pH si ricava la concentrazione degli H_3O^+ , sapendo che $pH = -\log[H_3O^+]$, si ha $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.68} = 2.1 \times 10^{-4}$ M.

Per il calcolo della concentrazione dell'acido si potrà quindi considerare la formula approssimata:

$$[H_3O^+] = (K_{a1} \times [H_2CO_3])^{1/2}$$

da cui, $[H_2CO_3] = [H_3O^+]^2 / K_{a1} = (2.1 \times 10^{-4})^2 / 4.3 \times 10^{-7} = 0.10$ M.

Le costanti di ionizzazione dell'acido sono $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$; a queste corrispondono i valori di $pK_{a1} = 6.37$ e $pK_{a2} = 10.25$. Il pH di una soluzione tampone dipenderà dal valore della costante di equilibrio della specie coinvolta negli equilibri acido-base coniugata e dalla loro concentrazione, secondo l'equazione di Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log([A^-]/[HA])$$

con il valore di $\log([A^-]/[HA])$ che può variare entro ± 1 , per avere una efficace capacità tamponante. Si può notare che il pH della soluzione tampone corrisponde al pK_{a2} , e questo indica che: $\log([A^-]/[HA]) = 0$, da cui $[A^-]/[HA] = 1$, cioè $[A^-] = [HA]$.

Nel nostro specifico caso questo indica che $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$, ovvero $n(CO_3^{2-}) = n(HCO_3^-)$, dato che le specie considerate fanno parte di una stessa soluzione.

Le moli di H_2CO_3 contenute in 100 ml di soluzione 0.10 M sono $n_{H_2CO_3} = 0.10 \times 0.10 = 0.010$ mol. Le moli di OH^- da aggiungere ($n_{(OH^-)} = n_{(NaOH)}$; NaOH è una base forte, completamente dissociata) dovranno a) neutralizzare completamente le moli di H_2CO_3 , convertendolo quantitativamente in 0.01 moli della sua base coniugata HCO_3^- (equazione a):



e successivamente, convertire parzialmente il carbonato acido nella sua corrispondente base coniugata CO_3^{2-} , in un rapporto tale da soddisfare le condizioni dettate dal valore di pH della soluzione tampone (equazione b):



Si avrà quindi: $(0.01 - x)/x = 1$, da cui $x = 0.005$ mol. Le moli totali di NaOH da aggiungere saranno quindi $n_{(OH^-)} = 0.01 + 0.005 = 0.015$, che corrisponderanno a **0.60 g di NaOH**.

L'aggiunta di acido nitrico, un acido forte, provoca una variazione del rapporto acido-base coniugata della soluzione tampone. Questo si tradurrà in una variazione del pH.

Le moli di acido aggiunte sono $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.001 \text{ l} \times 1 \text{ mol/l} = \mathbf{0.001 \text{ mol}}$.



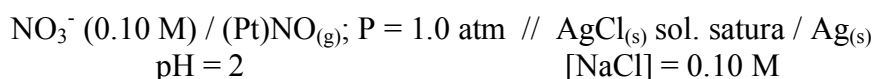
Dall'equazione generale per il calcolo degli H_3O^+ di una soluzione tampone:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times ([\text{HA}]/[\text{A}^-]) = K_a \times (n_{\text{HA}}/n_{\text{A}^-})$$

si ha, nel nostro caso: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2} \times (n_{\text{HCO}_3^-}/n_{\text{CO}_3^{2-}}) = 5.6 \times 10^{-11} \times (0.006/0.004) = 8.4 \times 10^{-11} \text{ M}$.

Da cui $\text{pH} = 10.08$; $\Delta\text{pH} = \mathbf{0.17}$.

4) Calcolare la polarità e la f.e.m. della seguente pila, il verso delle reazioni redox (DA BILANCIARE), e la corrispondente K_{eq} :

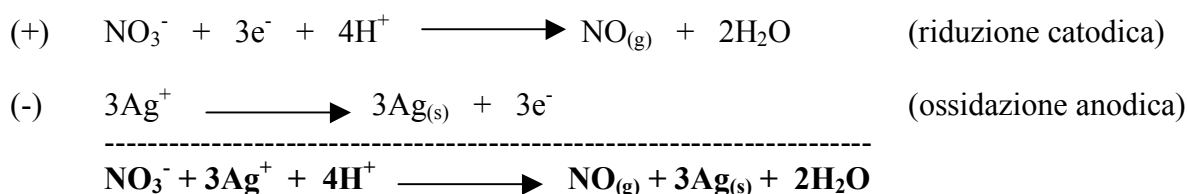


Calcolare inoltre la f.e.m. e la polarità della pila quando il pH della soluzione del semielemento di sinistra viene portato a 10 per aggiunta di base forte ($E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0.96 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V}$; $K_s(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-10}$).

Soluzione.

Alcune considerazioni possono far prevedere la polarità della pila. Il valore di potenziale standard di riduzione maggiore è quello della coppia NO_3^-/NO . L'elemento basato sulla coppia Ag^+/Ag ha un potenziale standard minore. Inoltre l'attività della sua specie ossidata è molto bassa, in quanto proveniente dalla dissociazione di un sale poco solubile, in presenza di ioni Cl^- , che reprimono ulteriormente l'equilibrio. Questo causerà una notevole diminuzione del potenziale effettivo della semicella.

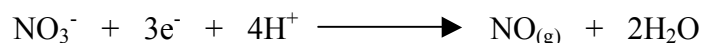
Da questi dati si può prevedere che il catodo sarà costituito dal semielemento di sinistra, mentre l'anodo sarà costituito dal semielemento di destra. Le semireazioni che avverranno spontaneamente nella pila, alle attività indicate, con uno scambio totale di $3e^-$ saranno:



Il valore della K_{eq} è calcolabile in base all'equazione:

$$\log K_{\text{eq}} = n_e(E_{(+)} - E_{(-)})/0.059 = 3(E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} - E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}})/0.059 = 3(0.96 - 0.80)/0.059 = 8.13, \text{ da cui } K_{\text{eq}} = \mathbf{10^{8.13}}.$$

- Il semielemento catodico è un elettrodo basato sulla reazione (scritta nel verso della riduzione):



il cui potenziale standard è $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0.96 \text{ Volt}$. Il corrispondente potenziale sarà quindi:

$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} + 0.059/3 \times \log([\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4/P_{(\text{NO})})$. Sostituendo i valori delle attività, ricordando che per $\text{pH} = 2$, $[\text{H}^+] = 0.01 \text{ M}$, si ha $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0.96 + 0.059/3 \times \log(0.1 \times 0.01^4/1) = \mathbf{0.783 \text{ Volt}}$.

- Il semielemento anodico è un elettrodo basato sulla coppia Ag^+/Ag , il cui valore di potenziale sarà dato dall'equazione di Nernst: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$.

Il valore dell'attività degli ioni Ag^+ sarà dato dalla solubilizzazione di AgCl , un sale poco solubile, in presenza di un eccesso di ioni Cl^- , apportati dalla dissoluzione completa di NaCl .

Dal valore della K_s potremo ricavare il valore della concentrazione degli ioni Ag^+ , considerando che la concentrazione degli ioni Cl^- corrisponde a quella di NaCl , in quanto il contributo dell'equilibrio di dissoluzione di AgCl solido sarà trascurabile. Avremo quindi:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]; \text{ da cui } [\text{Ag}^+] = K_s/[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10}/0.10 = 1.0 \times 10^{-9} \text{ M.}$$

Da cui il valore del potenziale: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 + 0.059 \log(1.0 \times 10^{-9}) = \mathbf{0.269 \text{ Volt}}$.

Il corrispondente valore della f.e.m. sarà: **f.e.m.** = $E_{(+)} - E_{(-)} = 0.783 - 0.269 = \mathbf{0.514 \text{ Volt}}$.

A $\text{pH} = 10$, il valore di potenziale del catodo sarà: $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0.96 + 0.059/3 \times \log(0.10 \times 10^{-40}) = \mathbf{0.154 \text{ Volt}}$.

Questo indica una variazione di polarità della pila, in cui il catodo sarà costituito dall'elettrodo ad Ag^+/Ag , mentre l'anodo sarà quello basato sulla coppia NO_3^-/NO . Le reazioni redox si svolgeranno, conseguentemente, nel verso contrario. Il valore di forza elettromotrice sarà:

$$\mathbf{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0.269 - 0.154 = \mathbf{0.115 \text{ Volt}}$$

Questo esempio ci può portare a delle considerazioni del tutto generali. Nel caso in cui i valori di E° siano molto simili, non sempre si potrà prevedere la polarità della pila, specialmente in casi in cui i valori di attività siano molto diversi dall'unità. Per stabilire quindi il verso dei processi si dovrà calcolare i valori di potenziale degli elettrodi. Quello con potenziale maggiore fungerà da catodo (processo di riduzione), quello con potenziale minore da anodo (processo di ossidazione), indipendentemente dal valore dei corrispondenti E° , che potranno anche avere valori relativi opposti. Per il calcolo della costante di equilibrio si dovrà comunque considerare i valori degli E° .

Questo è quanto avviene generalmente in tutti gli equilibri, in cui il verso di una reazione dipenderà dai valori relativi di attività delle specie, determinando il valore del "quoziente di reazione" (Q_R) e quindi della variazione di energia libera, ΔG , della reazione e, conseguentemente, il verso della reazione stessa.

5) Una soluzione di saccarosio, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, è preparata disciogliendo 35.8 g di zucchero in 1000.0 g di acqua. Calcolare la pressione osmotica della soluzione, alla temperatura di 20.0°C , e la temperatura di ebollizione, sapendo che la densità della soluzione è $d = 1.024 \text{ g/ml}$, e che la costante ebullioscopica molale è $k_{eb} = 0.512^\circ \text{C kg mol}^{-1}$.

Soluzione.

Le moli di zucchero disciolte sono $n = 35.8 \text{ g}/342.34 \text{ uma} = 0.105 \text{ mol}$. La molalità della corrispondente soluzione risulterà quindi $m = 0.105/1.000 \text{ kg} = 0.105 \text{ mol/kg}$.

Il volume della soluzione si ricava in base al valore della densità, considerando la massa totale della soluzione di 1035.8 g; $V = 1035.8 \text{ g} / 1.024 \text{ g ml}^{-1} = 1011.52 \text{ ml}$, corrispondenti a $V = 1.011 \text{ l}$. La corrispondente molarità sarà quindi $M_{(\text{Sacc.})} = 0.105 \text{ mol} / 1.011 \text{ l} = 0.104 \text{ mol/l}$.

Da questi dati si può ricavare il valore della pressione osmotica (Π) e del ΔT ebullioscopico.

Sapendo che $\Pi = M \times R \times T$, si ha:

$$\Pi = 0.104 \text{ mol l}^{-1} \times 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273.15 + 20.0) \text{ K} = \mathbf{2.50 \text{ atm.}}$$

Il valore del ΔT ebullioscopico si calcola in modo analogo dalla relazione $\Delta T_{\text{eb}} = k_{\text{eb}} \times m$.

Si avrà quindi, $\Delta T_{\text{eb}} = 0.512 \text{ }^{\circ}\text{C kg mol}^{-1} \times 0.105 \text{ mol kg}^{-1} = 0.054 \text{ }^{\circ}\text{C}$, da cui il punto di ebollizione:

$$T_{\text{eb}} = 100.0 + \Delta T_{\text{eb}} = \mathbf{100.054 \text{ }^{\circ}\text{C.}}$$

 $R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. PA) H = 1.01; C = 12.01; O = 16.00; Na = 22.99; Cr = 52.00; Ba = 137.33 u.m.a.