

Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Insegnamento di Chimica Generale
Modulo di Stechiometria. AA 2008/2009

Seconda prova scritta di esonero, 28 Gennaio 2009

1) L'acido solforico è completamente dissociato per quanto riguarda la prima reazione di ionizzazione. Il secondo equilibrio di dissociazione ha una K_a di 1.2×10^{-2} . Calcolare il pH, e le concentrazioni di tutte le specie all'equilibrio, di una soluzione di acido solforico 0.10 M.

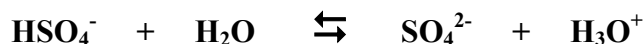
Soluzione. In tutti gli acidi poliprotici, che ionizzano cedendo più di un protone all'acqua, il primo equilibrio di dissociazione è quello prevalente, data la grande differenza di ordine di grandezza delle costanti acide. Nel nostro caso, il primo stadio di dissociazione è completo. In base al primo equilibrio si ha quindi:



i)	0.10	$a = 1$	0	0
eq)	0	$a = 1$	0.10	0.10

Si ha quindi, per il primo stadio, che $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 0.10 \text{ M}$. Si è trascurato il contributo dovuto all'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua, represso ulteriormente in presenza di acido aggiunto in soluzione.

Il secondo stadio di dissociazione è parziale. Dal secondo equilibrio di dissociazione si ricavano le concentrazioni delle altre specie in soluzione.



i)	0.10	$a = 1$	0	0.10
eq)	$0.10 - x$	$a = 1$	x	$0.10 + x$

Per il calcolo della concentrazione degli ioni H_3O^+ non possiamo utilizzare la formula approssimata, $[\text{H}_3\text{O}^+] = (C_0 \times K_a)^{1/2}$, a causa del valore della K_{a2} . Si ha, infatti, che $C_0/K_{a2} < 1000$. Occorre quindi risolvere il polinomio di secondo grado, ottenuto dalla equazione della seconda costante di equilibrio di dissociazione.

$$K_{a2} = x(0.10 + x)/(0.10 - x) = 1.2 \times 10^{-2}$$

Le soluzioni sono: $x_1 = 9.85 \times 10^{-3}$; $x_2 = -0.122$ (non accettabile).

Le concentrazioni delle specie in soluzione sono quindi:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.10 + 9.85 \times 10^{-3} = 0.10985 \text{ M}$, da cui $\text{pH} = 0.96$, e $[\text{OH}^-] = 9.10 \times 10^{-14} \text{ M}$. Le altre specie in soluzione avranno concentrazione: $[\text{HSO}_4^-] = 0.10 - 9.85 \times 10^{-3} = 0.0901 \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 9.85 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Dal valore della frazione dissociata ($x \approx 10\%$ di C_0) si vede che l'errore introdotto con l'uso della formula approssimata sarebbe stato troppo grande.

2) L'acido solfidrico è un acido diprotico debole con costanti di ionizzazione $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$, e $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$. Calcolare il pH, e le concentrazioni delle specie all'equilibrio, di una soluzione 0.10 M di Na_2S .

Soluzione. Lo ione S^{2-} è una specie poliprotica, base coniugata dell'acido solfidrico. Come in tutte le specie che ionizzano attraverso equilibri multipli, il primo è quello prevalente, data la grande differenza di ordine di grandezza delle costanti di ionizzazione (basica o acida) successive. In base al primo equilibrio si ha:



i)	0.10	$a = 1$	0	0
eq)	$0.10 - x$	$a = 1$	x	x

Il valore della corrispondente costante di ionizzazione basica è ricavabile in base alla legge generale che regola tutti gli equilibri acido-base in soluzione acquosa: $K_w = K_a \times K_b$. Nel nostro caso si ha: $K_{b2} = K_w/K_{a2} = 1 \times 10^{-14}/1 \times 10^{-14} = 1.00$.

Per il calcolo della concentrazione degli ioni OH^- non possiamo utilizzare la formula approssimata, $[\text{OH}^-] = (C_0 \times K_b)^{1/2}$, a causa del valore elevato della K_{b2} . Si ha, infatti, che $C_0/K_{b2} \ll 1000$. Occorre quindi risolvere il polinomio di secondo grado, ottenuto dalla espressione della costante di equilibrio di ionizzazione basica:

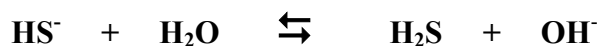
$$K_{b2} = x^2/(0.10 - x)$$

Le soluzioni sono: $x_1 = 0.0916$; $x_2 = -1.0915$ (non accettabile). Si ricavano i valori di concentrazione degli ioni ossidrilici e solfuro acido: $[\text{OH}^-] = [\text{HS}^-] = x = 0.0916 \text{ M}$; $[\text{S}^{2-}] = 0.10 - x = 0.0084 \text{ M}$.

Si è trascurato il contributo dovuto all'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua, represso ulteriormente in presenza di un eccesso di ossidrilici in soluzione. L'applicazione della formula approssimata avrebbe dato un valore di ioni ossidrilici $[\text{OH}^-] = (K_b \times C)^{1/2} = (1.0 \times 0.1)^{1/2} = 0.316 \text{ M}$ in evidente contrasto con i dati reali (*il prodotto della ionizzazione presenterebbe una concentrazione superiore a quella della specie che l'ha generato!*).

Le concentrazioni così calcolate corrispondono praticamente a quelle totali in soluzione, essendo il contributo del secondo equilibrio alla concentrazione totale degli ioni ossidrilici trascurabile. Il pH della soluzione sarà quindi, per $[\text{OH}^-] = 0.0916 \text{ M}$; quindi $\text{pOH} = 1.04$, da cui: **pH = 12.96**.

Dal secondo equilibrio di dissociazione, infatti, si ricavano le concentrazioni delle altre specie in soluzione:



i)	0.00916	$a = 1$	0	0.00916
eq)	$0.00916 - x$	$a = 1$	x	$0.00916 + x$

Il valore della seconda costante basica è molto basso, essendo $K_{b1} = K_w/K_{a1} = 1 \times 10^{-14}/1 \times 10^{-7} = 1.0 \times 10^{-7}$. La frazione dissociata sarà quindi trascurabile rispetto alle concentrazioni in soluzione:

$$K_{a2} = x(0.01 + x)/(0.01 - x) \approx x = [\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

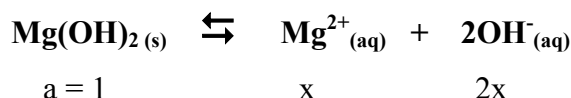
Questo risultato è di validità generale e mostra che il valore della concentrazione delle specie formatesi negli equilibri successivi coincide, con buona approssimazione, con quello della corrispondente costante di dissociazione. Si può confermare inoltre la bontà dell'approssimazione fatta nel calcolo della concentrazione degli ioni OH^- , che dipende praticamente solamente dal primo equilibrio di dissociazione ($[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0.01 + 1.0 \times 10^{-7} \approx 0.01 \text{ M}$). Le concentrazioni delle specie in soluzione sono quindi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.10 \times 10^{-13} \text{ M}; [\text{OH}^-] = [\text{HS}^-] = 0.00916 \text{ M}; [\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}; [\text{S}^{2-}] = 0.0084 \text{ M}.$$

E' da notare che, sebbene il valore della K_{b2} sia molto basso, NON si può usare la formula approssimata $[\text{OH}^-] = (K_b \times C)^{1/2}$ per il calcolo degli ossidrili apportati dal secondo equilibrio di dissociazione, essendo in presenza di una forte concentrazione di base, derivante dal primo equilibrio, che reprime l'equilibrio di ionizzazione successivo (agisce da "ione comune").

3) Una soluzione satura di idrossido di magnesio, una specie poco solubile, ha $\text{pH} = 10.46$. Calcolare la solubilità di tale idrossido, espressa in mg/l , in una soluzione 0.10 M di cloruro di magnesio.

Soluzione. L'idrossido di magnesio, specie poco solubile, dissocia in acqua secondo il seguente equilibrio:



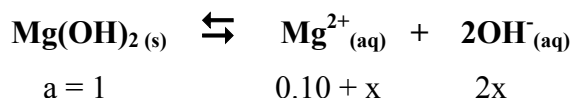
Dal pH della soluzione possiamo ricavarci la concentrazione degli ioni ossidrile in equilibrio.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14 - \text{pH})} = 10^{-(14 - 10.46)} = 10^{-3.54} = 2.88 \times 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

Questo valore corrisponde a $2x$, da cui: $x = 1.44 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

La relativa costante di equilibrio sarà data da: $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3 = 1.2 \times 10^{-11}$.

In una soluzione contenente 0.10 moli/litro di ioni Mg^{2+} (il cloruro di magnesio è un composto ionico totalmente solubile), l'equilibrio di solubilizzazione dell'idrossido è represso:



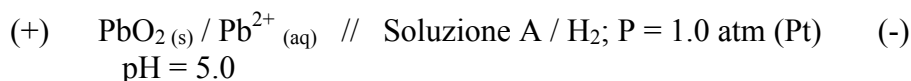
Il contributo alla concentrazione degli ioni Mg^{2+} è quindi trascurabile, rispetto al forte eccesso di ioni magnesio già presente in soluzione. Si ha quindi: $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (0.10 + x)(2x)^2 \approx 0.10 \times 4x^2 = 1.2 \times 10^{-11}$, avendo approssimato $(0.10 + x) \approx 0.10$; si ha quindi $x = 5.48 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$.

Sapendo che la massa molecolare di Mg(OH)_2 è di 58.32 uma; la solubilità sarà quindi di $3.187 \times 10^{-4} \text{ g/l}$, ovvero **0.319 mg/l** .

Alternativamente, la solubilità si può calcolare nel seguente modo, tenendo presente che:

$[\text{OH}^-] = (K_s/[\text{Mg}^{2+}])^{1/2} = (1.2 \times 10^{-11}/0.10)^{1/2} = 1.12 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Dall'equilibrio di solubilità si nota che per ogni frazione di idrossido dissociata (s) si forma il doppio della quantità di ioni ossidrili; la frazione di Mg(OH)_2 dissociata sarà quindi: $s = [\text{OH}^-]/2 = 5.46 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$. La massa molecolare di Mg(OH)_2 è di 58.32 uma; la sua solubilità sarà quindi di $3.187 \times 10^{-4} \text{ g/l}$, ovvero **0.319 mg/l** .

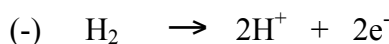
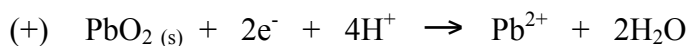
4) I dispositivi per la determinazione degli ioni Pb^{2+} nelle acque di scarico di una industria elettronica, si basano sulla seguente pila:



dove la “Soluzione A” è una soluzione contenente 0.10 moli/l di diidrogenofosfato di potassio e 0.10 moli/l di idrogenofosfato di dipotassio. Scrivere le reazioni che avvengono agli elettrodi, e calcolare i mg/l di ioni Pb^{2+} contenuti in un campione di acqua, sapendo che la f.e.m. registrata è di 1.723 Volt.

($K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-12}$; $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1.460 \text{ V}$; $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$).

Soluzione. Dalla f.e.m. della pila, in base alla equazione di Nernst, si calcola il valore del potenziale catodico. Da questo valore si calcolerà la corrispondente concentrazione di ioni Pb^{2+} in soluzione. Le reazioni che avvengono nella pila sono:



La corrispondente equazione di Nernst è:

$$\text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)} = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + (0.059/2)\log(a_{\text{PbO}_2}[\text{H}^+]^4/[\text{Pb}^{2+}]) - E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) - (0.059/2)\log[\text{H}^+]^2.$$

Il potenziale anodico si calcola considerando la concentrazione idrogenionica nella Soluzione A, una soluzione tampone contenente quantità equimolari di acido e corrispondente base coniugata. In base alla equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8} \cdot 0.10/0.10 = 6.2 \times 10^{-8} \text{ M}; \text{ da cui:}$$

$$E_{(-)} = E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) - (0.059/2)\log[\text{H}^+]^2 = 0.00 + 0.059 \times \log(6.2 \times 10^{-8}) = -0.425 \text{ Volt}.$$

Il potenziale catodico sarà quindi: $E_{(+)} = \text{f.e.m.} + E_{(-)} = 1.723 + (-0.425) = 1.298 \text{ Volt}$. Sapendo che: $E_{(+)} = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + (0.059/2)\log(a_{\text{PbO}_2}[\text{H}^+]^4/[\text{Pb}^{2+}]) = 1.298 \text{ Volt}$, sostituendo nell'equazione l'attività degli ioni idrogeno nell'equazione ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$), e considerando che l'attività della specie ossidata PbO_2 è unitaria, essendo un solido, si calcola il valore della concentrazione degli ioni Pb^{2+} incognita: $[\text{Pb}^{2+}] = 3.10 \times 10^{-15} \text{ M}$. Da cui, moltiplicando per la massa atomica di Pb (207.20 uma), e tenendo conto del fattore di conversione $g = 1000 \text{ mg}$, si ha: $[\text{Pb}^{2+}] = 6.42 \times 10^{-10} \text{ mg/l}$.

5) Una soluzione acquosa di glicerolo al 26.90 % in peso congela a -7.44°C . Sapendo che la costante crioscopica dell'acqua è $K_{cr} = 1.86^\circ\text{C kg mol}^{-1}$, calcolare il peso molecolare della sostanza. Sapendo inoltre che la costante ebullioscopica dell'acqua è $K_{eb} = 0.52^\circ\text{C kg mol}^{-1}$, calcolare il punto di ebollizione di una soluzione ottenuta disciogliendo 35.0 g di glicerolo in 850 ml di acqua ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \text{ g/ml}$).

Soluzione. Dal valore del punto di congelamento della soluzione si ricava il valore della concentrazione molale ($\mathcal{M}$).

Si ha infatti che: $\Delta t_{cr} = K_{cr} \times \mathcal{M}$; da cui $\mathcal{M} = \Delta t_{cr} / K_{cr} = 7.44 / 1.86 = \mathbf{4.00 \text{ mol/kg}}$. Tale valore indica il numero di moli in soluzione, per kg di solvente. Queste corrisponderanno al 26.90 % del peso totale della soluzione. Posto “ x ” il valore della massa del soluto, si ha in base alla semplice proporzione: $x / (x + 1000) = 26.90 / 100$; da cui $x = \mathbf{368.00 \text{ g}}$, ovvero la massa disciolta per kg di solvente. Questa corrisponderà a 4.00 moli, da cui $\mathbf{PM = g/moli = 368.0 / 4.00 = 92.00 \text{ uma}}$.

Alternativamente, si può considerare che una soluzione al 26.90%, del peso di 100 g, sarà costituita da 26.90 g di soluto e 73.10 g di solvente. Con una semplice proporzione, si ricavano i grammi di soluto per 1000 g (1 kg) di solvente: $\mathbf{g = 26.90 \times 1000 / 73.10 = 367.99 \text{ g}}$. Questa massa corrisponderà a 4.0 moli, si avrà quindi: $\mathbf{PM = g/n = 367.99 / 4.0 = 92.0 \text{ uma}}$, risultato, naturalmente, coincidente con il precedente.

Ottenuto questo dato, si può agevolmente calcolare il punto di ebollizione della seconda soluzione. 35.0 g di glicerolo corrisponderanno a $\mathbf{n = 35.0 / 92.0 = 0.38 \text{ moli}}$. Queste daranno una concentrazione molale $\mathcal{M} = n / \text{kg} = 0.38 / 0.850 = \mathbf{0.45 \text{ mol/kg}}$, avendo considerato, dato il valore nitario della densità dell’acqua, la massa numericamente coincidente con il volume. Si avrà quindi che $\Delta t_{eb} = K_{eb} \times \mathcal{M} = 0.52 \times 0.45 = \mathbf{0.23 \text{ }^\circ\text{C}}$. Il punto di ebollizione sarà quindi di $\mathbf{100.23 \text{ }^\circ\text{C}}$.

PA) H = 1.01; C = 12.01; O = 16.00; Mg = 24.30; Cl = 35.45; Pb = 207.20 uma.