

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

Pima prova scritta di esonero, 5 Dicembre 2008

1) Il fosgene, un potente aggressivo chimico largamente impiegato nelle guerre mondiali del secolo scorso, è una molecola che dissocia secondo il seguente equilibrio in fase gassosa:



In un recipiente di reazione di 2.0 litri, è inizialmente presente del fosgene alla concentrazione di 0.50 mol/l, alla temperatura di 527 °C. All'equilibrio si trova che la concentrazione del monossido di carbonio è 0.25 M. Calcolare le K_p , K_c , e K_x alla temperatura indicata, e le pressioni parziali dei componenti della miscela di reazione, dopo successiva aggiunta di 0.2 moli di Cl_2 . Discutere qualitativamente l'effetto della perturbazione dell'equilibrio per a) aumento del volume, b) aumento della pressione totale del recipiente.

Soluzione. Dall'analisi della reazione di dissociazione si vede che i rapporti stechiometrici tra il reagente ed i prodotti sono 1:1:1. Da ciò si evince che, all'equilibrio, $n(\text{CO}) = n(\text{Cl}_2) = n(\text{COCl}_2)_{\text{consumate}} = 0.25 \text{ mol l}^{-1} \times 2.0 \text{ l} = 0.50 \text{ mol}$.

Da cui, sapendo che $[\text{CO}] = n(\text{CO})/V$; $[\text{Cl}_2] = n(\text{Cl}_2)/V$; $[\text{COCl}_2] = n(\text{COCl}_2)/V$, e che le moli iniziali di fosgene sono $n_i(\text{COCl}_2) = 0.5 \text{ mol l}^{-1} \times 2.0 \text{ l} = 1.0 \text{ mol}$, si ha:

$$n_{\text{eq}}(\text{CO}) = n_{\text{eq}}(\text{Cl}_2) = 0.50 \text{ mol}; n_{\text{eq}}(\text{COCl}_2) = 1.0 - 0.50 = 0.50 \text{ mol}.$$

Da cui si ottiene: $K_c = [\text{CO}] [\text{Cl}_2] / [\text{COCl}_2] = 0.50 \times 0.50 / 0.50 = 0.50 \text{ mol/l}$.

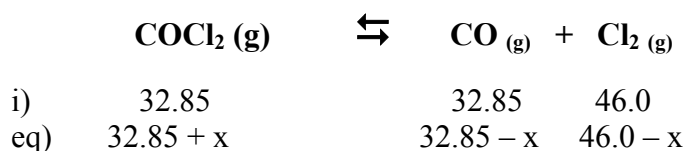
Sapendo che la costante termodinamica $K_p = K_c(RT)^{\Delta v}$, dove Δv è la variazione del numero di moli nella reazione considerata (uguale a 1, nel nostro caso), si ha:

$$K_p = 0.50(0.0821 \times 800.1)^1 = 32.85.$$

Analogo risultato si sarebbe ottenuto calcolando le pressioni di equilibrio ($P_i = 32.85 \text{ atm}$) ed inserendole nella corrispondente espressione del K_p espressa in funzione delle pressioni parziali dei componenti.

Il valore del $K_x = X(\text{CO})X(\text{Cl}_2)/X(\text{COCl}_2)$, si calcola dal valore delle frazioni molari dei componenti. Considerando che $X_i = n_i/n_{\text{tot}}$, si ha $X(\text{CO}) = X(\text{Cl}_2) = X(\text{COCl}_2) = 0.50/1.50 = 0.33$, da cui $K_x = 0.33 \text{ atm}^{-1}$. Analogo risultato si sarebbe ottenuto considerando che $K_p = K_x P_{\text{tot}}$, dove la pressione totale è la somma delle singole pressioni parziali di equilibrio.

L'aggiunta di 0.20 moli di cloro alla miscela di equilibrio perturba il sistema che retrocede verso la formazione dei prodotti ($Q_r > K$) secondo il seguente schema espresso, ad esempio, in funzione delle pressioni parziali ($P_i = n_iRT/V$):



da cui, inserendo i valori nella espressione della costante:

$$K_p = (32.85 - x)(46.0 - x)/32.85 + x$$

Risolvendo il corrispondente polinomio di secondo grado si hanno le seguenti soluzioni: $x_1 = 4.0$; $x_2 = 107.7$ atmosfere (non accettabile). Sostituendo il valore di x_1 si ottengono i valori delle pressioni parziali di equilibrio:

$$P(\text{COCl}_2) = 32.85 + x = \mathbf{36.08}; P(\text{CO}) = 32.85 - x = \mathbf{28.85}; P(\text{Cl}_2) = 46.0 - x = \mathbf{42.0} \text{ atmosfere.}$$

Stesso risultato si sarebbe ottenuto prendendo in considerazione K_c o K_x .

La variazione del numero di moli nella reazione, corrispondente al Δv , è uguale ad 1. Questo implica che la reazione procede con un aumento del numero di moli. Un aumento di volume causerà quindi uno spostamento dell'equilibrio verso i prodotti, mentre un aumento della pressione causerà uno spostamento dell'equilibrio verso i reagenti.

2) L'analisi elementare per combustione di un campione di 16.116 g di amminoninidrina ($\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_k$), un colorante impiegato nella determinazione spettrofotometrica degli amminoacidi, ha fornito i seguenti dati analitici: 47.597 l di CO_2 , misurati a 23.5 °C e 350.0 Torr; 6.306 ml di acqua, misurati a P, T, ambiente. L'azoto costituisce l'8.691 % (pp) del campione. Calcolare la formula minima e molecolare del composto, sapendo che 25.0 ml di una sua soluzione acquosa 0.50 M contengono 8.06 g di amminoninidrina.

Soluzione. La reazione di combustione di un composto organico, in cui sono presenti carbonio ed idrogeno, può essere schematizzata nel modo seguente:



Dal numero delle moli di CO_2 ed acqua si ricavano i coefficienti stechiometrici, e quindi gli atomi di C ed H nella molecola data.

$$x = n_{(\text{C})} = n_{(\text{CO}_2)} = P_{(\text{CO}_2)}V/RT = (350/760) \times 47.597/(0.0821 \times 296.65) = 0.900 \text{ mol.}$$

L'acqua, alla temperatura data, è in forma liquida. Approssimandone la densità a 1.0 g/ml, la sua massa corrisponde al volume ottenuto nell'analisi elementare.

$$y/2 = n_{(\text{H}_2\text{O})} = g_{(\text{H}_2\text{O})}/\text{PM} = 6.306 \text{ g}/18.016 \text{ uma} = \mathbf{0.350 \text{ mol}}; \text{ da cui } n_{(\text{H})} = y = 2 \times 0.350 = \mathbf{0.700}.$$

Dai dati del problema si osserva che la massa di azoto costituisce l'8.691% della massa del campione. Si ha quindi $g_{(\text{N})} = 8.691 \times 16.116/100 = 1.401$, da cui $n_{(\text{N})} = 1.401/14.007 = \mathbf{0.100 \text{ mol}}$.

Da questi dati si ricavano le moli di ossigeno. La massa complessiva di C, H, N è data da:

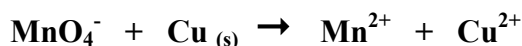
$$g_{(\text{C}, \text{H}, \text{N})} = g_{(\text{H})} + g_{(\text{C})} + g_{(\text{N})} = n_{(\text{H})} \times 1.008 + n_{(\text{C})} \times 12.011 + n_{(\text{N})} \times 14.007 = \mathbf{12.916 \text{ g}}. \text{ Da cui la massa di ossigeno è } g_{(\text{O})} = g_{\text{tot}} - g_{(\text{C}, \text{H}, \text{N})} = 16.116 - 12.916 = 3.200 \text{ g}; \text{ le corrispondenti moli sono quindi: } n_{(\text{O})} = 3.200/16.000 = \mathbf{0.200 \text{ mol}}.$$

La formula corrispondente sarà quindi: $\text{C}_{0.9}\text{H}_{0.7}\text{N}_{0.1}\text{O}_{0.2}$. Dividendo per il numero più piccolo si ottiene la formula minima: $\mathbf{C_9H_7NO_2}$.

La formula molecolare si ricava dai dati di concentrazione. Essendo $M = n/V = g/(PM \times V)$, da cui:
 $PM = g/(M \times V) = 2.014/(0.50 \times 0.025) = \mathbf{161.162 \text{ uma}}$.

Tale valore corrisponde a quello calcolato in base alla formula minima. La formula molecolare e quella minima quindi coincidono.

3) Un campione di rame nativo del peso di 15.75 g, contenente impurezze inerti, ha richiesto per la sua completa ossidazione (secondo la seguente reazione DA BILANCIARE, in ambiente acido) 74.40 ml di una soluzione di permanganato di potassio al 14.367 % pp ($d = 1.10 \text{ g/ml}$).



Calcolare la percentuale di metallo nel campione, ed i grammi di ioni Mn^{2+} formati.

Soluzione. Iniziamo dal calcolo della concentrazione della soluzione di permanganato, la specie ossidante. Un litro di soluzione, ad esempio, pesa $g_{\text{soluz}} = V \times d = 1000 \text{ ml} \times 1.10 \text{ g/ml} = \mathbf{1100 \text{ g}}$.

Da questo valore si ricava la massa del soluto, che ne costituisce il 14.367%:

$g_{\text{KMnO}_4} = g_{\text{soluz}} \times (\%)/100 = 1100 \times 14.367/100 = \mathbf{158.04 \text{ g}}$; questi corrispondono alle moli presenti in un litro di soluzione, da cui la concentrazione molare: $n_{\text{KMnO}_4} = 158.04/158.04 \text{ uma} = \mathbf{1.00 \text{ mol}}$. In 74.40 ml, il volume necessario per la completa ossidazione del rame metallico nel campione, saranno contenute quindi $n = 1.0 \times 74.40/1000 = \mathbf{0.0744 \text{ mol}}$.

Dal bilanciamento della reazione di ossidoriduzione si ricavano i coefficienti stechiometrici necessari per il calcolo delle moli di Cu nel campione:



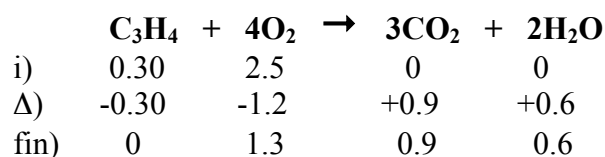
Si vede che, in base al bilanciamento, il rapporto stechiometrico tra MnO_4^- e Cu è 2:5; le moli di Cu nel campione risultano:

$n_{\text{Cu}} = n_{\text{MnO}_4^-} \times 5/2 = 0.0744 \times 5/2 = \mathbf{0.186 \text{ mol}}$, da cui $g_{\text{Cu}} = 0.186 \text{ mol} \times 63.55 \text{ uma} = \mathbf{11.820 \text{ g}}$; da cui: $\% \text{ Cu} = 11.820 \times 100/15.75 = \mathbf{75.05 \%}$.

4) In un reattore del volume di 25.0 litri, mantenuto alla temperatura di 150.0 °C, sono stati introdotti 15.80 g di propino gassoso (C_3H_4) ed una quantità di ossigeno tale da portare la pressione del recipiente a 3.89 atmosfere. Calcolare le moli di ossigeno introdotte e la composizione della miscela dopo aver innescato una reazione di combustione. Calcolare inoltre la pressione totale nel recipiente dopo aver portato la temperatura del recipiente a 25.0 °C.

Soluzione. Le moli di propino gassoso sono: $n_{\text{C}_3\text{H}_4} = 15.80 \text{ g}/52.08 \text{ uma} = 0.30 \text{ mol}$. Le moli di ossigeno introdotto nel reattore si calcolano in base alla differenza delle moli totali con quelle di idrocarburo: $n_{\text{tot}} = (P_{\text{tot}} \times V)/(R \times T) = 3.89 \times 25/(0.0821 \times 423.15) = 2.80 \text{ mol}$. Le moli di ossigeno introdotte saranno quindi: $n_{\text{O}_2} = n_{\text{tot}} - n_{\text{C}_3\text{H}_4} = 2.80 - 0.30 = \mathbf{2.50 \text{ mol}}$.

La reazione di combustione del propino è la seguente:



Come si può notare l'idrocarburo è in difetto, e viene consumato completamente nella reazione di combustione. Le pressioni parziali delle singole specie costituenti la miscela di reazione saranno calcolate in base all'equazione di stato dei gas, in base al rispettivo numero di moli ($P_i = n_iRT/V$):

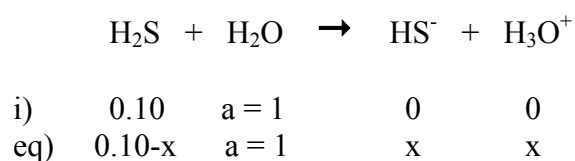
$$P_{\text{C}_3\text{H}_4} = 0.0 \text{ atm}; P_{\text{O}_2} = 1.81 \text{ atm}; P_{\text{CO}_2} = 1.25 \text{ atm}; P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.83 \text{ atm}; P_{\text{tot}} = 3.89 \text{ atm}.$$

Una diminuzione di temperatura a 25 °C causa il passaggio di stato dell'acqua, inizialmente in fase vapore, in forma liquida ($P_{\text{eb}} = 100.0 \text{ °C}$). Trascurando la tensione di vapore dell'acqua a tale temperatura ($\approx 25 \text{ Torr}$), il contributo alla pressione totale sarà dato solamente dalle moli di ossigeno e di biossido di carbonio. Si avrà quindi:

$$P_{\text{tot}} = (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{O}_2}) \times R \times T/V = 2.2 \times 0.0821 \times 423.15/25 = 3.12 \text{ atm}.$$

5) L'acido solfidrico è un acido diprotico debole, H_2S , con costanti di ionizzazione acide $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$, e $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$. Calcolare il pH di una soluzione 0.10 M di tale acido, e la concentrazione di equilibrio di tutte le specie presenti in soluzione.

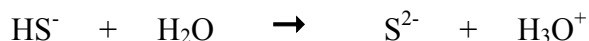
Soluzione. In tutti gli acidi poliprotici, ovvero che ionizzano cedendo più di un protone all'acqua, il primo equilibrio di dissociazione è quello prevalente, data la grande differenza di ordine di grandezza delle costanti acide. In base al primo equilibrio si ha:



Per il calcolo della concentrazione degli ioni H_3O^+ possiamo utilizzare la formula approssimata, $[\text{H}_3\text{O}^+] = (C_0 \times K_a)^{1/2}$, dato che a causa del valore molto basso della K_{a1} : $0.10 - x \approx 0.10$.

Si ha quindi che $[\text{H}_3\text{O}^+] = (0.10 \times 1.0 \times 10^{-7})^{1/2} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$. Questo valore, molto minore della concentrazione analitica dell'acido, conferma la bontà dell'approssimazione fatta. Questa concentrazione, inoltre, corrisponde praticamente a quella totale in soluzione, essendo il contributo del secondo equilibrio alla concentrazione totale degli ioni idronio trascurabile. Si è trascurato inoltre il contributo dovuto all'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua, represso ulteriormente in presenza di acido aggiunto in soluzione. Il pH della soluzione sarà quindi **pH = 4**.

Dal secondo equilibrio di dissociazione si ricavano le concentrazioni delle altre specie in soluzione.



$$\begin{array}{llll} \text{i)} & 1.0 \times 10^{-4} & a = 1 & 0 \quad 1.0 \times 10^{-4} \\ \text{eq)} & 1.0 \times 10^{-4} - x & a = 1 & x \quad 1.0 \times 10^{-4} + x \end{array}$$

Il valore della seconda costante di dissociazione è estremamente basso, per cui la frazione dissociata è trascurabile rispetto alle concentrazioni in soluzione.

Si ha quindi $1.0 \times 10^{-4} \pm x \approx 1.0 \times 10^{-4}$.

Da cui $K_{a2} = x(1.0 \times 10^{-4} + x) / 1.0 \times 10^{-4} - x \approx x = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$.

Questo risultato è di validità generale e mostra, con buona approssimazione, che il valore delle concentrazioni delle specie generate negli equilibri successivi coincide con quello della corrispondente costante di dissociazione. Si può confermare inoltre la bontà dell'approssimazione fatta nel calcolo della concentrazione degli ioni H_3O^+ , che dipende praticamente dal primo equilibrio di dissociazione ($1.0 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-14} \approx 1.0 \times 10^{-4}$).

Le concentrazioni delle specie in soluzione sono quindi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}; [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ M}; [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}.$$

$R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; PA) $H = 1.008$; $C = 12.011$; $N = 14.007$; $O = 16.000$; $K = 39.10$; $Mn = 54.94$; $Cu = 63.55 \text{ uma}$.