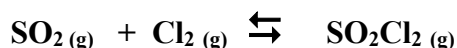


Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Insegnamento di Chimica Generale
Modulo di Stechiometria. AA 2009/2010

Soluzioni degli esercizi della prima prova scritta di esonero, 3 Dicembre 2009

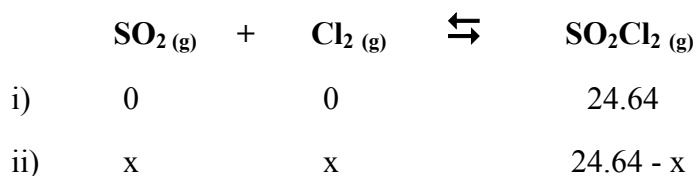
1) Il cloruro di solforile è una molecola che viene preparata secondo il seguente equilibrio in fase gassosa:



In un recipiente di reazione di 2 litri, è inizialmente presente del cloruro di solforile alla concentrazione di 0.50 mol/l, alla temperatura di 327 °C. Sapendo che il valore della costante K_p alla temperatura indicata vale 0.50, calcolare le pressioni parziali dei componenti della miscela di reazione, dopo aver raggiunto l'equilibrio. Discutere qualitativamente l'effetto della perturbazione dell'equilibrio per: a) un aumento della pressione totale del recipiente, b) una aggiunta di Cl_2 .

Soluzione. Dai valori dati, in base all'equazione di stato dei gas ideali ($PV = nRT$), si ricava il valore della pressione iniziale del cloruro di solforile: $P(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 24.64 \text{ atm}$.

Il quoziente di reazione nelle condizioni iniziali è molto maggiore della costante di equilibrio ($Q_R = \infty$, in quanto non sono presenti i reagenti). La reazione retrocederà quindi verso la formazione dei reagenti, secondo il seguente schema:



Sostituendo tali valori nell'espressione della costante di equilibrio si ha:

$$K_p = P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)/P(\text{SO}_2) \times P(\text{Cl}_2) = (24.64 - x)/x^2$$

Da cui, risolvendo, si hanno le soluzioni: $x_1 = 6.09$; $x_2 = -8.09$ (non accettabile). Da questi dati si ricavano i valori delle pressioni dei componenti della miscela di reazione all'equilibrio:

$$P(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 24.64 - x = 18.55 \text{ atm}; P(\text{SO}_2) = P(\text{Cl}_2) = x = 6.09 \text{ atm}.$$

- a) La reazione presenta un $\Delta v = -1$. Un aumento di pressione causerà quindi uno spostamento dell'equilibrio verso la formazione di ulteriore prodotto; una diminuzione di pressione, viceversa, farà retrocedere la reazione verso i reagenti.
- b) Una aggiunta di moli di cloro, causando un aumento del quoziente di reazione, farà retrocedere l'equilibrio verso i reagenti.

2) L'analisi elementare per combustione di 100.0 mg di una sostanza organica costituita da carbonio, idrogeno e ossigeno, ha dato 1.573 litri di CO₂, misurati a 17.5 °C e 384 Torr, e 0.600 g di H₂O. Determinare la formula minima e molecolare del composto, sapendo che esso presenta una densità relativa all'idrogeno $d_{r(H_2)} = 14.894$.

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



Dal numero delle moli di CO₂ ed acqua si ricavano i coefficienti stechiometrici, e quindi gli atomi di C ed H nella molecola data. Alla temperatura della misura,

$$x = n_{(C)} = n_{(CO_2)} = P_{(CO_2)}V/RT = (384/760) \times 1.537/(0.0821 \times 290.65) = \mathbf{0.0333 \text{ mol.}}$$

Dalla massa di acqua, si ricava il corrispondente numero di moli:

$$y/2 = n_{(H_2O)} = g_{(H_2O)}/PM = 0.600 \text{ g}/18.016 \text{ uma} = \mathbf{0.0333 \text{ mol}}; \text{ da cui } n_{(H)} = y = 2 \times 0.0333 = \mathbf{0.0666 \text{ mol.}}$$

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

$$g_{(C,H)} = g_{(H)} + g_{(C)} = n_{(H)} \times 1.008 + n_{(C)} \times 12.011 = \mathbf{0.467 \text{ g.}}$$

Da cui la massa di ossigeno è $g_{(O)} = g_{\text{tot}} - g_{(C,H)} = 1.000 - 0.467 = \mathbf{0.533 \text{ g}}$; le corrispondenti moli sono quindi: $n_{(O)} = 0.533/16.000 = \mathbf{0.0333 \text{ mol.}}$

La formula corrispondente sarà quindi: **C_{0.0333}H_{0.0666}O_{0.0333}**. Dividendo per il numero più piccolo si ottiene la formula minima: **CH₂O**.

La formula molecolare si ricava dai dati di densità relativa all'idrogeno $d_{r(H_2)} = 14.894$.

Sapendo che $PM_1/PM_2 = d_1/d_2$, si ricava: **PM₁ = PM₂ x $d_{r(H_2)}$ = 2.016 x 14.894 = 30.03 uma.**

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

3) Calcolare la molarità, la molalità e la frazione molare di una soluzione al 65.0 % (p:p) di acido nitrico, avente densità $d = 1.4 \text{ g ml}^{-1}$. Calcolare inoltre la concentrazione molare di tale soluzione, quando 15.0 ml di essa vengono diluiti ad un volume finale di 350.0 ml.

Soluzione. Una soluzione di densità 1.4 g/ml, ad esempio di volume di 100.0 ml, pesa $g = d \times V = 1.4 \text{ g/ml} \times 100 \text{ ml} = 140.0 \text{ g}$.

Questa contiene il 65.0% in peso di acido nitrico, corrispondente a **91.0 g di HNO₃**. Questa massa corrisponderà a $n_{(HNO_3)} = g/PM = 91.0/63.02 \text{ uma} = \mathbf{1.44 \text{ mol}}$. La concentrazione molare della soluzione sarà quindi **M = n/V = 1.44 mol/0.100 l = 14.40 mol/l**.

Per il calcolo della concentrazione molale (**M**) occorre calcolare la massa di solvente (acqua) presente nella soluzione. Tale massa sarà: $g_{\text{solv}} = g_{\text{soluz}} - g_{\text{soluto}} = 140.0 - 91.0 = 49.0 \text{ g}$, corrispondenti a moli $n_{(H_2O)} = 49.0/18.02 = \mathbf{2.72 \text{ mol}}$.

Si avrà quindi $\mathcal{M} = n/\text{kg}_{\text{solv}} = 1.44/0.049 = \mathbf{29.33 \text{ mol/kg}}$.

Le frazioni molari saranno calcolate in base alla relazione: $\chi_i = n_i/n_{\text{tot}}$.

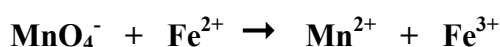
$$\chi(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3)/(n(\text{HNO}_3) + n(\text{H}_2\text{O})) = 1.44/(1.44 + 2.72) = \mathbf{0.35}; \chi(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0.35 = \mathbf{0.65}.$$

La concentrazione della soluzione dopo diluizione sarà calcolata considerando il numero di moli prese ed il volume della soluzione finale.

Un volume di 15.0 ml di soluzione 14.40 mol/l contiene $n = M \times V = 14.40 \times 0.015 = 0.216 \text{ mol}$. Queste verranno diluite ad un volume finale di 350 ml, ottenendo così una soluzione di concentrazione: $M = n/V = 0.216/0.350 = \mathbf{0.62 \text{ mol l}^{-1}}$.

Avremmo ottenuto lo stesso risultato utilizzando la nota equazione $M_1V_1 = M_2V_2$, ottenuta considerando che il numero di moli presenti in una aliquota di una soluzione rimane costante in seguito a diluizione.

4) La siderite è un minerale costituito da carbonato ferroso. Un campione di 12.50 g di siderite, contenente altre impurezze inerti, è disciolto in ambiente acido, e lo ione ferroso è quantitativamente ossidato a ione ferrico con 30.4 mL di una soluzione di permanganato di potassio 0.25 M, secondo la seguente reazione in ambiente acido (**DA BILANCIARE**):



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

Soluzione. Dal rapporto stechiometrico, Mn/Fe, calcolabile in base al bilanciamento della reazione redox, si ricavano le moli di ioni ferro presenti nella soluzione data. In base a questi si ricaveranno i grammi corrispondenti, e quindi la percentuale presente nel campione.

La reazione redox, bilanciata in base ad uno scambio di 5 elettroni è:



Le moli di ioni permanganato impiegate per l'ossidazione degli ioni ferrosi sono:

$$n_{\text{MnO}_4^-} = M \times V = 0.25 \times 0.0304 = \mathbf{0.0076 \text{ mol}}. \text{ Le moli di ioni ferrosi sono quindi:}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \times n = 5 \times 0.0076 = \mathbf{0.038 \text{ mol}}, \text{ corrispondenti a } g_{\text{Fe}^{2+}} = 0.038 \times 55.85 \text{ uma} = \mathbf{2.12 \text{ g}}. \text{ Questi costituiranno il } \mathbf{17 \%} \text{ del campione di siderite.}$$

5) In un reattore del volume di 25.0 litri, mantenuto alla temperatura di 125.0 °C, sono stati introdotti 10.4 g di butano gassoso (C_4H_{10}) e una quantità di ossigeno tale da portare la pressione del recipiente a 6.0 atmosfere. Calcolare le moli di ossigeno introdotte e la composizione della

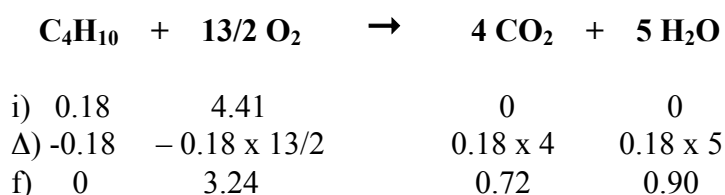
miscela dopo aver innescato una reazione di combustione quantitativa. Calcolare inoltre la pressione totale nel recipiente dopo aver portato la temperatura a 15.0 °C.

Soluzione. Dalla reazione di combustione bilanciata si ricavano le moli di acqua e biossido di carbonio prodotte, e le moli di butano e ossigeno consumate. Queste contribuiranno alla pressione totale della miscela di reazione.

Le moli di butano sono $n_{\text{But}} = g/PM = 10.4/58.14 \text{ uma} = \mathbf{0.18 \text{ mol}}$. Queste eserciteranno, nelle condizioni date, una pressione $P_{\text{But}} = nRT/V = 0.18 \times 0.0821 \times 398.15/25.0 = \mathbf{0.235 \text{ atm}}$.

La pressione parziale di ossigeno sarà quindi $P_{\text{O}_2} = P_{\text{tot}} - P_{\text{but}} = 6.0 - 0.235 = \mathbf{5.765 \text{ atm}}$. Queste corrisponderanno a $n_{\text{O}_2} = PV/RT = \mathbf{4.41 \text{ mol}}$.

Le moli che compongono la miscela finale di reazione si calcolano in base ai coefficienti stechiometrici della reazione:



Le moli finali saranno quindi: $n_{\text{O}_2} = 3.24$; $n_{\text{CO}_2} = 0.72$; $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$. Da cui, in base all'equazione dei gas ideali si avrà: $P_{\text{O}_2} = 4.24 \text{ atm}$; $P_{\text{CO}_2} = 0.94 \text{ atm}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.18 \text{ atm}$. La pressione totale del recipiente, a 398.15 K sarà quindi: $P_{\text{tot}} = \mathbf{6.33 \text{ atm}}$.

Alla temperatura di 15 °C (288.15 K) l'acqua sarà in forma liquida e non contribuirà quindi alla pressione totale (il contributo della pressione di vapore, dell'ordine della decina di Torr, può essere trascurato). La pressione totale sarà quindi data solamente dal contributo del biossido di carbonio, e dell'ossigeno in eccesso. $P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} \times R \times T/V = \mathbf{3.75 \text{ atm}}$.

$R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; PA) H = 1.008; C = 12.011; N = 14.007; O = 16.000; Mn = 54.94; Fe = 55.85 uma.