

**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 esercizi della seconda prova scritta, 23 Febbraio 2010

- 1) Il carbonato di calcio decompone secondo il seguente equilibrio in fase eterogenea:



In un recipiente del volume di 5.0 litri, inizialmente vuoto, è introdotto un eccesso di carbonato di calcio solido. Si riscalda il recipiente a 750.0 °C e, raggiunto l'equilibrio, si misura una pressione finale di 0.50 atmosfere. Calcolare il valore della costante di equilibrio, e la pressione totale del recipiente per aggiunta successiva di 1.50 g di biossido di carbonio (si trascuri il contributo delle pressioni di vapore delle specie in fase solida).

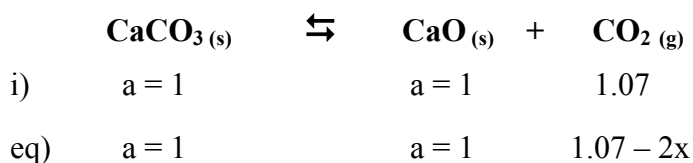
Soluzione. Dal valore della pressione di equilibrio si ricava il valore della costante K_p . L'unica specie presente in fase gasosa nella reazione data è il biossido di carbonio. Le altre specie, essendo presenti in fase solida ed avendo quindi attività unitaria, non compariranno nell'espressione della costante termodinamica. L'espressione della costante di equilibrio sarà quindi:

$$K_p = P(\text{CO}_2) = 0.50$$

L'aggiunta di ulteriori moli di CO_2 perturberà lo stato di equilibrio. E' intuitivo prevedere che esso si sposterà verso i reagenti ($Q_R > K_p$). La pressione totale iniziale di CO_2 sarà calcolabile in base all'equazione di stato dei gas ideali: $P = nRT/V$.

Sostituendo i valori nell'espressione, per $n(\text{CO}_2) = 1.50 \text{ g}/44.01 \text{ uma} = 0.034 \text{ mol}$, e $T = 1023.15 \text{ K}$ si ha: $P(\text{CO}_2) = 0.57 \text{ atm}$. La pressione totale in seguito alla perturbazione sarà: $P_{\text{tot}} = 0.50 + 0.57 = 1.07 \text{ atm}$.

La pressione di ammoniaca in seguito alla reazione sarà calcolabile in base al seguente schema di variazione delle attività (le specie solide non variano la propria attività):



Da cui, sostituendo nell'espressione della costante di equilibrio si ha:

$$K_p = P(\text{CO}_2) = (1.07 - 2x) = 0.50$$

Risolvendo il corrispondente polinomio si otterrà la soluzione: $x = 0.285 \text{ atm}$. La pressione finale del biossido di carbonio sarà quindi: $P(\text{CO}_2) = 1.07 - 2x = 1.07 - 2 \times 0.285 = 0.50 \text{ atm}$.

- 2) Il pH di una soluzione satura di idrossido di magnesio è 10.35. Calcolare il K_s di tale specie poco solubile e stabilire se si forma del precipitato portando il pH di una soluzione contenente 2.5 milligrammi/litro di cloruro di magnesio ad un valore di 10.50 unità.

Soluzione. L'idrossido di magnesio è una specie poco solubile che dissocia secondo il seguente equilibrio:



La corrispondente espressione della costante di solubilità è:

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Da cui, per “x” il valore della solubilità espressa in moli litro, si ha la nota espressione: $K_s = 4x^3$

Il valore della solubilità si ricava dal pH della soluzione, ovvero dalla concentrazione degli ioni ossidrilici:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 14 - \text{pH} = 3.65; \text{ da cui } [\text{OH}^-] = 2.24 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}.$$

Si ha quindi $x = [\text{OH}^-]/2 = 1.12 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Da questo valore si ricava la costante di solubilità: $K_s = 4 \times (1.12 \times 10^{-4})^3 = 5.6 \times 10^{-12}$.

Per quanto riguarda la seconda parte dell'esercizio, si procede considerando che si ha formazione di precipitato quando il prodotto delle attività (concentrazioni) delle specie in soluzione, ognuna elevato al proprio coefficiente stechiometrico, è maggiore del valore della costante di equilibrio di solubilità. Questo è un del tutto generale per gli equilibri: quando il “quoziente di reazione” è maggiore della costante di equilibrio, la reazione retrocede verso la formazione dei prodotti, nella fattispecie verso la formazione della specie indissociata solida.

Una soluzione contenente 2.5 mg/l di MgCl_2 ha concentrazione $[\text{MgCl}_2] = 0.0025 \text{ g}/95.20 \text{ uma} = 2.63 \times 10^{-5} \text{ M}$. Questa corrisponde alla concentrazione di ioni magnesio in soluzione.

Una soluzione con $\text{pH} = 10.50$ presenta una concentrazione $[\text{OH}^-] = 3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Il quoziente di reazione sarà: $Q_R = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (2.63 \times 10^{-5})(3.16 \times 10^{-4})^2 = 2.63 \times 10^{-12} \text{ M}$.

Tale valore è, seppure di poco, inferiore a quello della costante di equilibrio calcolato precedentemente. Questo indica che non si avrà formazione di precipitato di idrossido di magnesio.

3) L'acido fosforico è un acido triprotico debole con $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$. Calcolare il pH di una soluzione 0.10 M del suo sale diidrogenofosfato di potassio. Calcolare inoltre la variazione di pH che si verifica aggiungendo a 100.0 ml di tale soluzione 5.0 millimoli di idrossido di potassio solido (trascurare la variazione di volume).

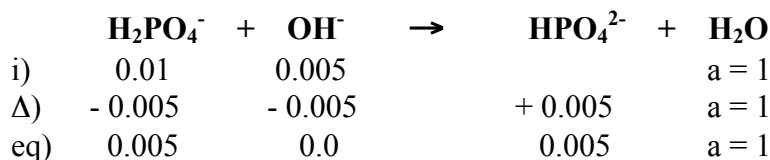
Soluzione. Lo ione diidrogenofosfato, H_2PO_4^- , proveniente dalla dissociazione completa del sale di potassio, è una specie con comportamento anfotero, potendosi comportare in acqua contemporaneamente da base, con formazione di acido indissociato H_3PO_4 , ma anche da acido, con formazione della corrispondente base coniugata, ione idrogenofosfato HPO_4^{2-} .

Il valore del pH di tale soluzione può essere calcolato in base alla equazione approssimata:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1} \times K_{a2})^{1/2} = (7.1 \times 10^{-3} \times 6.2 \times 10^{-8})^{1/2} = 2.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

da cui **pH = 4.68**. Il prevalente comportamento acido della specie deriva dal fatto che la sua seconda costante di dissociazione ($K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$) è maggiore del valore della costante di ionizzazione basica ($K_{b1} = K_w/K_{a1} = 1.0 \times 10^{-14}/7.1 \times 10^{-3} = 1.4 \times 10^{-12}$).

In 100.0 ml di soluzione sono presenti 0.010 moli di $H_2PO_4^-$. L'aggiunta di ioni ossidrilici, corrispondenti alle moli di KOH aggiunte (base forte, completamente dissociata), provocherà una neutralizzazione della specie con formazione della base coniugata, secondo la reazione:



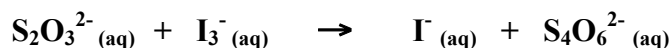
Si forma così una soluzione tampone, con concentrazioni della specie acida e della sua base coniugata, uguali: $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}] = 0.005 \text{ mol}/0.10 \text{ l} = 0.05 \text{ mol/l}$.

Il valore di pH di tale soluzione si calcola mediante l'equazione di Henderson - Hasselbach:

$$[H_3O^+] = K_{a2} \times [H_2PO_4^-]/[HPO_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8} \times 0.05/0.05 = 6.2 \times 10^{-8} \text{ M}; \text{ da cui } \mathbf{pH = 7.21}.$$

La variazione di pH sarà quindi $\Delta pH = 7.21 - 4.68 = 2.53$ unità.

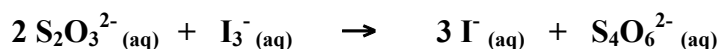
4) La quantità dello ione I_3^- (triioduro) presente in una soluzione è determinato per reazione con ione tiosolfato, secondo la reazione (DA BILANCIARE):



Calcolare la concentrazione molare di una soluzione di KI_3 del volume di 15.0 ml, sapendo che per la sua titolazione sono stati impiegati 36.4 ml di una soluzione 0.330 M di $Na_2S_2O_3$.

Soluzione. Questo è un tipico esempio di titolazione redox. Dalle moli di ione tiosolfato impiegate si ricava il numero di moli di ione triioduro. Da queste si ricava la concentrazione della soluzione.

Dalla reazione redox bilanciata, per uno scambio di due elettroni, si ha:

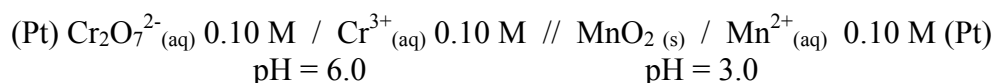


Dal volume di soluzione impiegata si ha: $n(Na_2S_2O_3) = M \times V = 0.330 \times 0.0364 = 1.20 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Queste corrispondono a $n(I_3^-) = n(Na_2S_2O_3)/2 = 1.20 \times 10^{-2}/2 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. La concentrazione della soluzione sarà quindi:

$$[I_3^-] = n/V = 6.0 \times 10^{-3}/0.015 = \mathbf{0.40 \text{ M}}.$$

5) Sia data la seguente pila, alla temperatura di 25.0 °C:

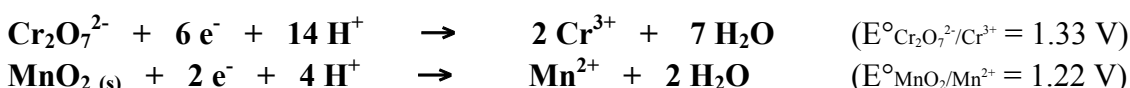


Assegnare la polarità, stabilire le reazioni che avvengono agli elettrodi, e calcolare la f.e.m. del sistema. Calcolare inoltre la f.e.m della pila quando il pH della soluzione del semielemento di sinistra viene portato a 1.0 ($E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1.22 \text{ V}$).

Soluzione. Dal valore dei potenziali elettrodici si stabilisce la polarità e quindi il verso delle reazioni redox.

I potenziali sono calcolati in base all'equazione di Nernst: $E = E^{\circ} + (0.059/n)\log Q_R^{-1}$, dove Q_R è il quoziente di reazione dello stadio considerato, ed n il numero degli elettroni scambiati nel processo.

I processi, scritti nel verso della riduzione, sono:

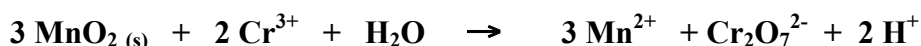


I relativi potenziali di Nernst, sostituendo le attività indicate, sono:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + (0.059/6)\log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]) = 1.33 + (0.059/6)\log(10^{-6})^{14} = \mathbf{0.504 \text{ Volt.} \quad (-)}$$

$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} + (0.059/2)\log(a_{\text{MnO}_2}[\text{H}^+]^4/[\text{Mn}^{2+}]) = 1.22 + (0.059/2)\log(10^{-3})^4/0.1 = \mathbf{0.896 \text{ Volt.} \quad (+)}$$

Questi dati ci indicano che il catodo (processo di riduzione; polo positivo) è costituito dal sistema $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$, mentre l'anodo (processo di ossidazione; polo negativo) sarà costituito dal sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. La reazione che avrà luogo, per uno scambio complessivo di 6 elettroni, sarà quindi:



La forza elettromotrice sarà data da: $\mathbf{f.e.m. = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 0.896 - 0.504 = 0.392 \text{ Volt.}$

Si noti come la polarità degli elettrodi sia di segno opposto rispetto a quanto indicato dal valore degli E° . Questo è dovuto all'effetto delle attività in soluzione che modulano il valore dei potenziali standard (attività unitarie). Questo effetto si riscontra spesso in reazioni redox a carico di ioni di acidi ossigenati, con potenziali standard di valore molto simile, e che coinvolgono un numero elevato di ioni H_3O^+ .

Nella seconda parte dell'esercizio si chiede di determinare la variazione della f.e.m. in seguito ad una variazione di pH della soluzione anodica.

In questo caso, a $\text{pH} = 1.0$ corrisponde una concentrazione idrogenionica $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.10 \text{ M}$. Il corrispondente potenziale elettrodico sarà dato da:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + (0.059/6)\log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]) = 1.33 + (0.059/6)\log(10^{-1})^{14} = \mathbf{1.192 \text{ Volt.}}$$

Questo implica una inversione della polarità della pila, e quindi del verso delle reazioni redox. Questa volta il catodo è costituito dal sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, mentre l'anodo è costituito dalla coppia $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$,



La nuova forza elettromotrice sarà: **f.e.m.** = $1.192 - 0.896 = \mathbf{0.296 \text{ Volt}}$.

R = 0.0821 l atm K⁻¹ mol⁻¹; PA) H = 1.01; C = 12.01; N = 14.01; O = 16.00; Mg = 24.30; Cl = 35.45 uma.