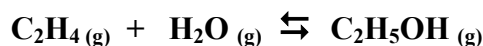


Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Insegnamento di Chimica Generale
Modulo di Stechiometria. AA 2009/2010

Prova scritta, 14 Giugno 2010

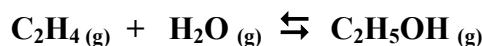
- 1) Una procedura industriale per la produzione di etanolo è basata sulla seguente reazione:



In un recipiente del volume di 5.0 litri, inizialmente vuoto alla temperatura di 250 °C, è introdotta una miscela equimolecolare di etene ed etanolo. Si registra una pressione di 2.0 atmosfere. Successivamente si innesca la reazione per aggiunta di un opportuno catalizzatore. Sapendo che il valore della costante di equilibrio alla temperatura data è $K_p = 0.50$, calcolare la composizione della miscela di equilibrio finale.

Soluzione. Dalla pressione totale del recipiente si ricaveranno le pressioni parziali dei componenti la miscela di reazione iniziale.

$P_{\text{Etanolo}} = P_{\text{Etene}} = P_{\text{tot}}/2 = 1.0 \text{ atm}$. Il quoziente di reazione è $Q_R = \infty$, maggiore della K_p , essendo l'attività dell'acqua nulla (non è presente nella miscela di reazione iniziale). La reazione procederà quindi verso la formazione dei reagenti secondo lo schema:



i)	1.0		1.0
eq)	$1.0 + x$	x	$1.0 - x$

La costante di equilibrio avrà quindi espressione:

$$K_p = P_{\text{Etanolo}} / (P_{\text{Etene}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}) = (1.0 - x)/x(1.0 + x)$$

Risolvendo il corrispondente polinomio di secondo grado avremo: $x_1 = 0.56 \text{ atm}$; $x_2 = -3.56 \text{ atm}$ (non accettabile).

Le pressioni parziali di equilibrio dei componenti saranno quindi:

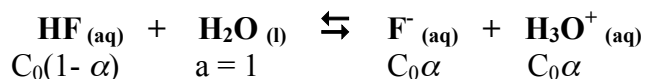
$$P_{\text{Etanolo}} = 1.0 - x = 0.44 \text{ atm}; P_{\text{Etene}} = 1.0 + x = 1.56 \text{ atm}; P_{\text{H}_2\text{O}} = x = 0.56 \text{ atm}.$$

- 2) Una soluzione 0.10 M di acido fluoridrico ha una pressione osmotica di 2.75 atmosfere, misurata a 37.5 °C. In base a questi dati calcolare il pH di una soluzione 0.050 M di fluoruro di potassio.

Soluzione. Dalla pressione osmotica, tramite il binomio di Van't Hoff, si ricava il grado di dissociazione, da cui la costante di equilibrio di dissociazione acida di HF. Da tale dato si ricaverà la costante di ionizzazione della base coniugata, da cui il pH della soluzione.

Sapendo che $\Pi = C_{\text{tot}}RT$, si ha: $C_{\text{tot}} = \Pi/RT = 2.75/0.0821 \times (273.15 + 37.5) = 0.1078 \text{ M}$.

Da questo valore, in base al seguente equilibrio si ricava il grado di dissociazione (α).



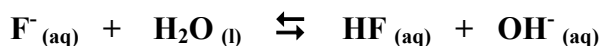
Da cui: $C_{\text{tot}} = C_0(1 + \alpha)$, ovvero: $\alpha = (C_{\text{tot}}/C_0) - 1 = \mathbf{0.078}$.

Da questo valore ricaveremo la costante di ionizzazione acida, ricordando che:

$$K_a = [\text{F}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]/[\text{HF}] = (C_0\alpha)^2/C_0(1-\alpha) = C_0\alpha^2/(1-\alpha), \text{ da cui } K_a = 0.10 \times 0.078^2/(1+0.078) = \mathbf{5.6 \times 10^{-4}}.$$

Si noti come il valore elevato di α , vicino all'unità, non ci permette di impiegare la formula approssimata per il calcolo della costante, in analogia con il calcolo della concentrazione idrogenionica di soluzioni di acidi non sufficientemente deboli (e/o di concentrazione non sufficientemente elevata), tali da avere $C/K_a \geq 1000$. Anche in questo caso avremmo dovuto impiegare la forma quadratica e non quella approssimata.

A questo punto possiamo calcolarci il valore della costante di ionizzazione della base coniugata, lo ione fluoruro, secondo il seguente equilibrio:



Sapendo che, per gli equilibri acido-base in soluzione acquosa vale la relazione: $K_w = K_a \times K_b$, si ha: $K_b = K_w/K_a$, che nel nostro caso essa vale: $K_b = \mathbf{1.8 \times 10^{-11}}$.

In questo caso abbiamo che $C/K_b = 0.05/1.8 \times 10^{-11} = \gg 1000$; questo ci permette di usare la formula approssimata:

$$[\text{OH}^{-}] = (C \times K_b)^{1/2} = (0.05 \times 1.8 \times 10^{-11})^{1/2} = \mathbf{9.5 \times 10^{-7} \text{ M}}, \text{ da cui } \mathbf{pH = 7.98}.$$

3) L'efedrina, un farmaco per la cura dell'asma, è una molecola organica composta da CHNO. Determinarne la formula minima sapendo che la combustione di 1.257 g di tale sostanza ha fornito 3.726 litri di CO_2 ($P = 360.0 \text{ Torr}$; $T = 25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e 1.027 ml di acqua (P, T ambiente). Da una analisi indipendente il tenore di azoto risulta essere lo 8.477 % in peso. Determinare inoltre la formula molecolare sapendo che una soluzione di 2.50 g di efedrina in 250 ml di acqua presenta una concentrazione di 0.0605 M.

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 CO_2 ed acqua si ricavano i coefficienti stechiometrici, e quindi gli atomi di C ed H nella molecola data. Nelle condizioni della misura, il volume di CO_2 è di 3.726 litri;

$$x = n_{(\text{C})} = n_{(\text{CO}_2)} = P_{(\text{CO}_2)}V/RT = (360/760) \times 3.726/(0.0821 \times 298.15) = \mathbf{0.070 \text{ mol}}.$$

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

$y/2 = n_{(H_2O)} = g_{(H_2O)}/PM = 1.027 \text{ g}/18.016 \text{ uma} = \mathbf{0.057 \text{ mol}}$; da cui $n_{(H)} = y = 2 \times 0.057 = \mathbf{0.114 \text{ mol}}$.

La massa di azoto è $m_N = 1.257 \times 8.477/100 = \mathbf{0.107 \text{ g}}$, corrispondenti a $n_N = \mathbf{0.007}$.

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

$$g_{(C,H,N)} = g_{(H)} + g_{(C)} + g_{(N)} = n_{(H)} \times 1.008 + n_{(C)} \times 12.011 + 0.107 = \mathbf{1.063 \text{ g}}$$

Da cui la massa di ossigeno è $g_{(O)} = g_{\text{tot}} - g_{(C,H,N)} = 1.257 - 1.063 = \mathbf{0.194 \text{ g}}$; le corrispondenti moli sono quindi: $n_{(O)} = 0.194/16.000 = \mathbf{0.0012 \text{ mol}}$.

La formula corrispondente sarà quindi: $\mathbf{C_{0.07}H_{0.114}N_{0.007}O_{0.012}}$. Dividendo per il numero più piccolo si ottiene la formula minima: $\mathbf{C_{10}H_{15}NO}$. La massa molecolare minima corrispondente è 165.19 uma.

La formula molecolare si ricava dai dati di concentrazione: $PM = g/(M \times V) = \mathbf{165.3 \text{ uma}}$.

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

4) Calcolare la concentrazione molare degli ioni stannato e solfato nella soluzione ottenuta trattando un eccesso di solfuro stannoso con 125.0 ml di una soluzione di cromato di sodio 0.50 M, secondo la reazione (DA BILANCIARE, in ambiente acido), e portando il tutto ad un volume finale di 350 ml.



Soluzione. Dal bilanciamento della reazione (in ambiente acido) si calcolano i rapporti stechiometrici delle specie, da cui si ricaveranno i valori di concentrazione richiesti.

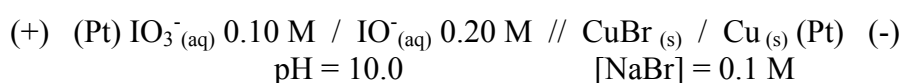
La reazione bilanciata è:



Il solfuro stannoso è in eccesso, il reagente limitante sarà quindi il cromato. Una soluzione di 125.0 ml, di concentrazione 0.50 M conterrà 0.125 moli di tale ione.

Queste reagiranno con $n_{\text{SnS}} = 3 \times 0.125/10 = \mathbf{0.037}$ moli di SnS . Queste corrisponderanno anche alle moli di ione stannato e ione solfato. La loro concentrazione, dopo diluizione a 350.0 ml sarà quindi: $[\text{SnO}_3^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.037/0.350 = \mathbf{0.106 \text{ M}}$.

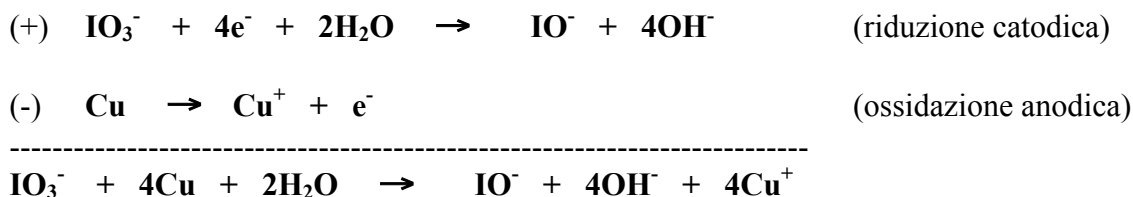
5) Sia data la seguente pila, alla temperatura di 25.0 °C:



Sapendo che la f.e.m. della pila è 0.285 V, calcolare il valore del prodotto di solubilità di CuBr. Stabilire inoltre la variazione di f.e.m. della pila quando si porta il pH della soluzione del semielemento di sinistra a 3.0 unità ($E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{IO}^-} = 0.150 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.521 \text{ V}$).

Soluzione. Dalla f.e.m. della pila si ottiene il valore del potenziale anodico, da cui si calcola il valore della attività degli ioni rameosi. Da questi, infine, si calcolerà il valore della costante del prodotto di solubilità.

Le reazioni elettrodiche bilanciate, e quella complessiva, sono:



Il potenziale catodico sarà dato dalla corrispondente equazione di Nernst:

$$E_{(+)} = E^\circ + (0.059/4)\log[\text{IO}_3^-]/[\text{IO}^-][\text{OH}^-]^4 = 0.150 + (0.059/4)\log(0.1/0.2 \times 10^{-16}) = \mathbf{0.382 \text{ Volt.}}$$

Sapendo che **f.e.m.** = $E_{(+)} - E_{(-)}$, si ha $E_{(-)} = E_{(+)} - \text{f.e.m.} = 0.285 - 0.382 = \mathbf{-0.097 \text{ Volt.}}$

Da tale valore si ricava l'attività degli ioni Cu^+ secondo la corrispondente equazione di Nernst:

$E_{(-)} = E^\circ_{(-)} + 0.059\log[\text{Cu}^+]$; da cui $[\text{Cu}^+] = \mathbf{3.35 \times 10^{-11} \text{ M}}$. Da questo valore si ha, nota l'espressione della costante di solubilità per l'equilibrio:



Da cui: $K_s = [\text{Cu}^+][\text{Br}^-] = 3.35 \times 10^{-11} \times 0.1 = \mathbf{3.35 \times 10^{-12}}$.

Per quanto riguarda la seconda parte dell'esercizio, occorre considerare la variazione di potenziale che subisce il catodo, in seguito alla variazione di pH. A **pH = 3**, ovvero per $[\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ M}$, tale valore, in base alla corrispondente equazione di Nernst, sarà di 0.618 Volt.

Il nuovo valore della fem sarà quindi di 0.715 Volt, per una variazione di **+0.333 Volt**.

 $R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; PA) H = 1.01; C = 12.01; N = 14.01; O = 16.00 uma.