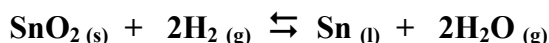


Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Insegnamento di Chimica Generale
Modulo di Stechiometria. AA 2009/2010

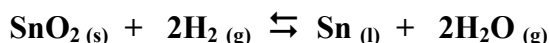
Prova scritta, 5 Luglio 2010

1) Una procedura industriale per la produzione di stagno metallico è basata sulla seguente reazione in fase eterogenea:



In un reattore pilota del volume di 150.0 litri, inizialmente vuoto alla temperatura di 250 °C, è introdotto un eccesso di ossido di stagno, e idrogeno fino al raggiungimento di una pressione di 50.0 atmosfere. Ad equilibrio raggiunto si registra una pressione parziale di idrogeno di 20.75 atmosfere. Calcolare a) il valore della K_p della reazione, e b) i kg di stagno prodotto in seguito alla completa rimozione delle molecole di acqua precedentemente formate (si trascurino i volumi e le pressioni di vapore delle specie solide e liquide presenti nella miscela di reazione).

Soluzione. Dai dati di pressione parziale delle specie all'equilibrio si ricava il valore della K_p , alla quale contribuiscono solamente le specie in fase gassosa (le altre avranno attività unitaria).

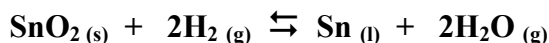


i)	a = 1	50.0	a = 1	0.0
eq)	a = 1	50.0 – 2x	a = 1	2x

Sapendo che all'equilibrio: $P_{\text{H}_2} = 50.0 - 2x = 20.75$, si ricava $x = 14.63 \text{ atm}$. Da questo valore si ricavano quelli delle specie all'equilibrio: $P_{\text{H}_2} = 20.75$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 29.26 \text{ atm}$. Il valore della costante sarà quindi:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{H}_2}^2 = 29.25^2 / 20.75^2 = 2.0$$

Per la seconda parte dell'esercizio occorre considerare lo spostamento dell'equilibrio in seguito alla rimozione dell'acqua. In seguito alla diminuzione dei prodotti si avrà che $Q_R < K_p$; questo causerà un ulteriore spostamento verso i prodotti con ripristino delle condizioni di equilibrio, con ulteriore formazione di moli di stagno, secondo lo schema:



i)	a = 1	20.75	a = 1	0.0
eq)	a = 1	20.75 – 2x	a = 1	2x

Sapendo che $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{H}_2}^2 = (2x)^2 / (20.75 - 2x)^2$, risolvendo il corrispondente polinomio di secondo grado si avrà: $x_1 = 48.6 \text{ atm}$; $x_2 = 283.4 \text{ atm}$ (non accettabile).

Dai coefficienti stechiometrici della reazione si può notare che le moli di stagno ulteriormente prodotte, in seguito allo spostamento dell'equilibrio, corrispondono alla metà di quelle di acqua formate. Le moli di acqua prodotte sono, applicando l'equazione di stato dei gas ideali:

$n_{H_2O} = PV/RT = (48.6 \times 2) \times 150/(0.0821 \times 523.15) = \mathbf{339.5 \text{ mol}}$; le moli di stagno sono quindi $n_{Sn} = 339.5/2 = \mathbf{169.75 \text{ mol}}$, corrispondenti a $g_{Sn} = 169.75 \times 118.71 = \mathbf{20151 \text{ g}}$, corrispondenti a $\mathbf{20.15 \text{ kg}}$ di stagno metallico.

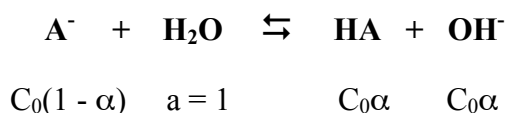
2) La pressione osmotica di una soluzione 0.010 M del sale sodico di un acido debole monoprotico è di 0.555 atmosfere, a 25.0 °C. Calcolare il pH e i ml di acido cloridrico acquoso 0.10 M che occorre aggiungere a 100.0 ml della precedente soluzione per ottenere una soluzione tampone con un pH di 10.8 unità.

Soluzione. Dalla pressione osmotica si ricavano le moli totali in soluzione. Queste saranno costituite da moli di ione sodio, e dalle moli di base coniugata. Queste ultime saranno coinvolte in un equilibrio di ionizzazione basica. Mediante l'applicazione del binomio di Vant'Hoff, si ricava il valore della costante di equilibrio. Si calcolano successivamente le moli di acido necessarie per la neutralizzazioni delle moli di base, in modo da formare la soluzione tampone al pH richiesto.

La concentrazione totale delle specie in soluzione (Na^+ , A^- , HA) si ricava dal dato di pressione osmotica: $\Pi = C_{tot}RT$, da cui $C_{tot} = \Pi/RT = 0.555/(0.0821 \times 298.15) = \mathbf{0.0227 \text{ mol/l}}$.

La concentrazione totale di base sarà quindi $C_{(A^-;HA)} = 0.0227 - 0.010 = \mathbf{0.0127 \text{ M}}$.

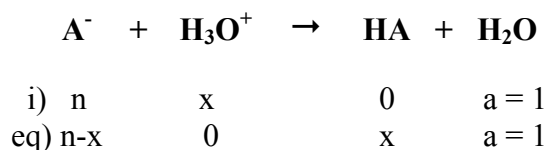
Dal seguente equilibrio di ionizzazione basica si ricava il valore della costante di equilibrio:



La concentrazione complessiva (C), in seguito all'equilibrio di ionizzazione, è $C = C_0(1 + \alpha)$, da cui $\alpha = (C/C_0) - 1 = (0.0127/0.01) - 1 = \mathbf{0.27}$.

La costante di equilibrio sarà $K_b = [HA][OH^-]/[A^-] = C_0\alpha^2/(1 + \alpha) = \mathbf{5.7 \times 10^{-4}}$ (come si nota, non è stata impiegata l'equazione approssimata, dato il valore del grado di dissociazione non trascurabile rispetto all'unità).

La preparazione della soluzione tampone viene effettuata tramite parziale neutralizzazione delle moli di base con HCl, un acido forte, in base alla seguente reazione:



Le moli iniziali di base sono $n = 0.01 \times 0.1 = \mathbf{0.001}$. Il pH della soluzione da ottenere, di 10.8 unità, indica che $[OH^-] = \mathbf{6.3 \times 10^{-4} \text{ M}}$, da cui, sapendo che, in base alla equazione di Henderson-Hasselbach (in cui è stato sostituito il valore di concentrazione con le corrispondenti moli, dato che si tratta della stessa soluzione):

$[OH^-] = K_b \times [A^-]/[HA] = 5.7 \times 10^{-4} \times (0.001-x)/x = 6.3 \times 10^{-4}$. Da questa equazione si ricava il valore di x , le moli di acido da aggiungere ai 100 ml di soluzione di base:

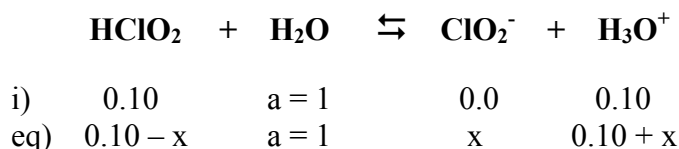
$x = n/[([OH^-]/K_b) + 1] = 0.001/[(6.3 \times 10^{-4}/5.7 \times 10^{-4}) + 1] = \mathbf{4.75 \times 10^{-4} \text{ moli}}$. Queste saranno contenute in $V = x/M = 4.75 \times 10^{-4}/0.1 = \mathbf{4.75 \times 10^{-3} \text{ l}}$, corrispondenti a $\mathbf{4.75 \text{ ml}}$.

3) Un volume di 1.86 litri di acido cloridrico gassoso a 25.0 °C e 500 torr, è stato fatto assorbire quantitativamente in 500 ml di acqua senza apprezzabile variazione di volume. A questa soluzione sono aggiunti 3.42 grammi di acido cloroso ($K_a = 0.011$). Calcolare la percentuale di acido cloroso che si dissocia (anche in questo caso trascurare la variazione di volume).

Soluzione. Le moli di acido gassoso assorbite in acqua sono calcolabili in base alla equazione di stato dei gas ideali: $n = PV/RT = (500/760) \times 1.86/0.0821 \times 298.15 = \mathbf{0.05 \text{ mol}}$. Queste, essendo contenute in 500 ml di acqua, formano una soluzione di concentrazione **0.10 M**.

Le moli di acido cloroso aggiunte alla precedente soluzione sono $n = 3.42/68.46 \text{ uma} = \mathbf{0.05 \text{ mol}}$, per una concentrazione **$[\text{HClO}_2] = 0.10 \text{ mol}$** .

L'equilibrio di dissociazione dell'acido cloroso avverrà in una soluzione contenente già una concentrazione di ioni H_3O^+ (proveniente dalla dissociazione completa dell'acido forte HCl), secondo il seguente equilibrio:



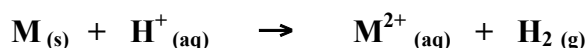
Dalla espressione della costante di equilibrio si ricava il valore di x , corrispondente alle moli/l di acido dissociato:

$$K_a = [\text{ClO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HClO}_2] = x(0.10 + x)/(0.10 - x)$$

Risolvendo il polinomio di secondo grado si ottiene: $x_1 = \mathbf{9.15 \times 10^{-3}}$; $x_2 = -0.12$ (non accettabile). Da tale valore si ricava la percentuale di acido dissociato: $\%_{\text{diss}} = (9.15 \times 10^{-3}/0.10) \times 100 = \mathbf{9.15 \%}$.

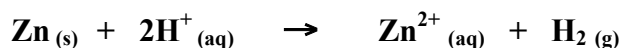
E' facile dimostrare che tale valore è sostanzialmente minore di quello che si sarebbe avuto in caso di dissociazione in acqua pura ($\approx 28 \%$), a causa degli ioni H_3O^+ inizialmente presenti in soluzione, che reprimono l'equilibrio di dissociazione.

4) Un campione di 10.5 grammi di una lega costituita da zinco e rame sono fatti reagire con un eccesso di acido cloridrico diluito. Il gas svolto dalla reazione sotto indicata (DA BILANCIARE; $M =$ generico metallo), occupa un volume di 0.60 l a 25.0 °C, ed una atmosfera di pressione.



Calcolare la composizione (% p/p) della lega, sapendo che $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.77 \text{ V}$.

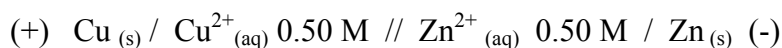
Soluzione. Dall'analisi dei potenziali standard di riduzione si evince che solamente lo zinco, avente un potenziale negativo, può essere ossidato dagli ioni idronio. Il rame, presentando un potenziale positivo (essendo quindi "*più nobile*"), rimarrà inalterato nell'ambiente di reazione. Le moli idrogeno svolto corrisponderanno quindi a quelle di zinco metallico presenti nel campione, secondo la reazione:



Queste saranno calcolate in base alla equazione di stato dei gas ideali:

$n_{H_2} = n_{Zn} = PV/RT = 0.60 \times 1/(0.0821 \times 298.15) = \mathbf{0.0245 \text{ moli}}$. Queste corrisponderanno a $g_{Zn} = 0.0245 \times 65.39 = 1.60 \text{ g}$. Questa massa rappresenterà il **15.3 %** della lega.

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



Sapendo che la f.e.m. della pila, nelle condizioni date, è pari a 1.10 V, calcolare la f.e.m. che si misura dopo che la pila ha erogato corrente ad una intensità costante di 2.50 A per 6 h e 30 min, e che il volume delle due soluzioni è di 1.0 litri (Si ricordi che $Q = i \times t$; $1F = 96500 \text{ Coulomb}$).

Soluzione. Per la risoluzione di questo esercizio occorre fare uso delle semplici leggi di Faraday, indicate in calce al testo, e le leggi di Nernst.

Le reazioni che si svolgono agli elettrodi, per uno scambio di due elettroni/mole per specie trasformate, sono:



La f.e.m. della pila sarà data da:

$$\mathbf{f.e.m. = E_{(+)} - E_{(-)} = E^{\circ}_{(+)} + (0.059/2)\log[\text{Cu}^{2+}] - (E^{\circ}_{(-)} + (0.059/2)\log[\text{Zn}^{2+}])}$$
, da cui

$$\mathbf{f.e.m. = \Delta E^{\circ} + (0.059/2)\log([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}])}$$
; dove $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{(+)} - E^{\circ}_{(-)}$.

Sostituendo le attività delle specie ioniche in soluzione: $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0.50 \text{ M}$, si ha che $f.e.m. = \Delta E^{\circ} = 1.10 \text{ Volt}$.

Una volta noto questo valore si può procedere al calcolo della nuova f.e.m. dopo erogazione di corrente.

Noto che, ad intensità di corrente costante: $Q = i \times t$, sostituendo i valori (considerando che $6\text{h} + 30\text{min} = 6 \times 3600 \text{ s} + 30 \times 60 \text{ s} = 23400 \text{ s}$), si ha $Q = \mathbf{58500 \text{ Coulomb}}$. Sapendo inoltre che la carica di una mole di elettroni (1 Faraday) corrisponde convenzionalmente a 96500 C, si ha che la corrente erogata corrisponde a $n_{(e)} = 58500/96500 = \mathbf{0.60 \text{ moli di elettroni}}$. Queste, in base alle equazioni delle reazioni elettrodiche, corrisponderanno a **0.30 moli** di specie convertite.

Le nuove concentrazioni ($V = 1 \text{ litro di soluzione}$) saranno:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.50 - 0.30 = \mathbf{0.20 \text{ M}}; [\text{Zn}^{2+}] = 0.50 + 0.30 = \mathbf{0.80 \text{ M}}$$
. La nuova f.e.m. sarà quindi:

$$\mathbf{f.e.m. = \Delta E^{\circ} + (0.059/2)\log([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]) = 1.10 + (0.059/2)\log(0.20/0.8) = \mathbf{1.08 \text{ Volt}}}$$

 $R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; PA) H = 1.01; O = 16.00; Cl = 35.45; Cu = 63.55; Zn = 65.39; Sn = 118.71 uma.