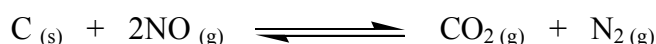


**Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Sede di Ceccano
Insegnamento di Chimica Generale e Laboratorio (A.A. 2007-08)**

Prima Prova Scritta, Sessione del 7 Febbraio 2008

1) In un recipiente inizialmente vuoto, del volume di 50.0 litri, sono state introdotte 1.00 moli di monossido di azoto ed un eccesso di carbonio solido, alla temperatura di 500 K. Si instaura la seguente reazione di equilibrio in fase eterogenea:



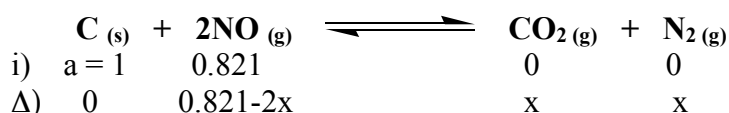
Sapendo che la costante di equilibrio, alla temperatura indicata è $K_p = 0.50$, calcolare le pressioni parziali della miscela di equilibrio.

Discutere inoltre, in termini qualitativi, lo spostamento dell'equilibrio in seguito a) ad aggiunta di moli di azoto, e b) in seguito ad una diminuzione della pressione totale del recipiente di reazione.

Soluzione.

La pressione iniziale di NO si calcola mediante l'equazione di stato dei gas ideali, $PV = nRT$, alla temperatura e volume del recipiente di reazione.

$P_{\text{NO}} = 1 \times 0.0821 \times 500 / 50 = 0.821 \text{ atm}$; l'attività del carbonio, allo stato solido, è unitaria. Il quoziente di reazione, di conseguenza, è maggiore della costante di equilibrio, e la reazione procederà verso la formazione dei prodotti.



Sostituendo tali valori nella costante di equilibrio si ottiene il polinomio di secondo grado:

$$K_p = x^2 / (0.821 - 2x)^2$$

Le corrispondenti soluzioni saranno: $x_1 = 0.245$; $x_2 = 1.40$ (non accettabile), da cui:

$$P_{\text{NO}} = 0.821 - 2x = \mathbf{0.33 \text{ atm}}; P_{\text{CO}_2} = P_{\text{N}_2} = x = \mathbf{0.245 \text{ atm}}.$$

Una aggiunta di moli di azoto causerà un aumento dell'attività dei prodotti ($Q_r > K_p$) che provoca una retrocessione dell'equilibrio verso i reagenti.

La reazione presenta una variazione dei coefficienti stechiometrici $\Delta v = 0$ (il carbonio è in forma solida, la sua attività è unitaria nelle condizioni della reazione); una variazione della pressione del recipiente di reazione non avrà effetto sulla posizione dell'equilibrio.

2) L'acido solfidrico, H_2S il responsabile dell'odore di uova guaste nelle emanazioni vulcaniche, è un acido debole con $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$. Calcolare il pH di una soluzione contenente 0.10 moli/litro di solfuro acido di potassio, KHS. A 100 ml di tale soluzione sono stati successivamente aggiunti 10.0 ml di HClO_4 1.0 M. Calcolare il pH della soluzione finale (trascurare la variazione di volume).

Soluzione.

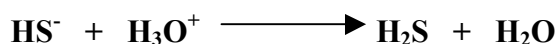
Il solfuro acido di potassio, KHS, è un sale che in acqua dissocia completamente formando lo ione HS⁻, una specie anfotera.

La concentrazione idrogenionica della corrispondente soluzione sarà calcolata in base alla equazione approssimata:

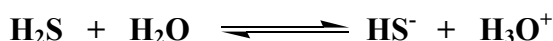
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{K}_{a1} \times \text{K}_{a2})^{1/2}$$

Da cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = (1.0 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14})^{1/2} = 3.16 \times 10^{-11} \text{ M}$, da cui **pH = 10.5**.

In 100 ml di soluzione sono presenti $n_{\text{HS}^-} = M \times V = 0.10 \times 0.10 = \mathbf{0.010 \text{ mol}}$. Le moli di acido perclorico, un acido forte, aggiunte alla soluzione sono $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0.01 \times 1.0 = \mathbf{0.01 \text{ mol}}$. Queste provocheranno la completa neutralizzazione di HS⁻, con formazione del corrispondente acido coniugato H₂S, secondo la reazione:

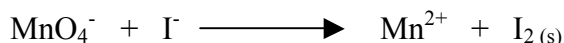


Trascurando la variazione di volume si avrà $[\text{H}_2\text{S}] = 0.01 \text{ mol}/0.10 \text{ l} = 0.10 \text{ mol/l}$. H₂S è un acido debole, il pH della soluzione sarà dato, con ottima approssimazione, solamente dal primo equilibrio di dissociazione:

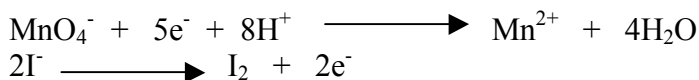


Da cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{K}_{a1} \times C)^{1/2} = (1.0 \times 10^{-7} \times 0.10)^{1/2} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, da cui **pH = 4.0**.

3) Calcolare i ml di una soluzione al 16.5 % in peso (d = 1.24 g/ml) di KMnO₄, necessari per ossidare 75.0 ml di una soluzione 2.0 M di ioduro di potassio, secondo la seguente reazione (DA BILANCIARE, in ambiente acido). Calcolare inoltre i grammi di iodio prodotti.

**Soluzione.**

La reazione redox bilanciata, con uno scambio complessivo di 10 elettroni, è la seguente:

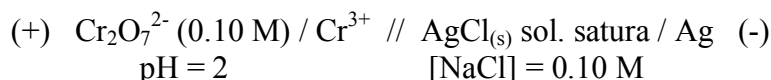


In 75 ml di soluzione di KI 2.0 M sono presenti $n_{\text{I}^-} = 2.0 \times 0.075 = \mathbf{0.150 \text{ mol}}$. Queste corrisponderanno, in base al rapporto stechiometrico della reazione redox, a 2/10 moli di ioni permanganato; $n_{(\text{MnO}_4^-)} = 2 \times 0.150/10 = 0.030 \text{ mol}$.

Un volume di **100 ml** di soluzione di permanganato pesa $g_{(\text{soluz})} = d \times V = 1.24 \text{ g/ml} \times 100 \text{ ml} = 24.0 \text{ g}$; il permanganato ne costituisce il 16.5% in peso, quindi $g_{(\text{KMnO}_4)} = 24.0 \times 16.5/100 = 20.46 \text{ g}$. Le moli corrispondenti sono $n_{(\text{KMnO}_4)} = g_{(\text{KMnO}_4)}/PM_{(\text{KMnO}_4)} = 20.46 \text{ g}/158.04 \text{ uma} = \mathbf{0.13 \text{ mol}}$.

Il volume di soluzione di permanganato che contiene 0.030 moli sono ricavabili dalla proporzione: 0.13:100 = 0.030:x; da cui: $x = 100 \times 0.030/0.13 = \mathbf{23.08 \text{ ml}}$.

4) Il sistema di rilevamento di ioni Cr^{3+} , un inquinante delle acque reflue industriali, può essere basato sulla seguente pila:



Sapendo che la f.e.m. di tale pila è 0.874 Volt, calcolare l'attività, espressa come grammi/litro, degli ioni Cr^{3+} contenuti in un campione di acqua ($E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V}$; $K_s(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-10}$).

Soluzione.

Il valore del potenziale anodico si ricava dal valore delle attività di Ag^+ in soluzione. Tale concentrazione si ricava dalla costante del prodotto di solubilità, considerando che la concentrazione di Cl^- è in forte eccesso.

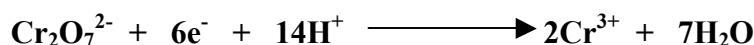


Sapendo che $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, da cui: $[\text{Ag}^+] = K_s/[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10}/0.10 = 1.0 \times 10^{-9} \text{ M}$.

Da tale valore si ricava il potenziale anodico:

$$E_{(-)} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log[\text{Ag}^+] = 0.80 + 0.059 \log(10^{-9}) = \mathbf{0.269 \text{ Volt.}}$$

La reazione catodica, di riduzione sarà:



Sapendo che **f.e.m.** = $E_{(+)} - E_{(-)}$, si ricava il valore del potenziale catodico, che sarà dato da:

$$E_{(+)} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \text{f.e.m.} + E_{(-)} = 0.874 + 0.269 = 1.143 \text{ Volt.}$$

Da cui: $E_{(+)} = 1.143 = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + (0.059/6) \log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]^2)$; da cui, sostituendo i valori di attività: $1.143 = 1.33 + (0.059/6) \log([0.10][0.01]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]^2)$; si ottiene $[\text{Cr}^{3+}] = \mathbf{1.0 \times 10^{-5} \text{ M}}$, cui corrispondono $5.2 \times 10^{-4} \text{ g/l}$, ovvero **0.52 mg/l**.

5) La Vitamina A1, un importante fattore di crescita dell'organismo umano, è una molecola costituita da C,H,O. Calcolarne la formula minima sapendo che, da una analisi per combustione condotta su di un campione di 28.448 g, sono stati ottenuti 101.402 litri di CO_2 , calcolati a $P = 370.0 \text{ Torr}$ e 27.5°C , e 25.228 ml di acqua, misurati a P, T ambiente. Calcolarne inoltre la formula molecolare sapendo che disciogliendo 1.570 g di un campione in 50.0 ml di acqua, si ottiene una soluzione che presenta una pressione osmotica di 2.815 atm, a 37.5°C .

Soluzione.

La combustione di un composto contenente carbonio ed idrogeno dà quantitativamente CO_2 ed H_2O secondo l'equazione, con i coefficienti stechiometrici corrispondenti alle moli sviluppate:



Dall'equazione dei gas ideali si ricavano le moli di CO_2 :

$n_{(\text{CO}_2)} = PV/RT = (370/760) \times 101.402/(0.0821 \times 300.65) = 2.000 \text{ mol}$, corrispondenti alle moli di carbonio (x) del composto.

Le moli di acqua si ricavano dai ml di acqua, che corrispondono ai grammi:

$n(\text{H}_2\text{O}) = 25.228 \text{ g} / 18.016 \text{ uma} = 1.400 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = y/2$, da cui $y = 2 n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1.400 = 2.800 \text{ mol}$.

I grammi di carbonio sono: $g(\text{C}) = 2.000 \times 12.011 = 24.022 \text{ g}$; I grammi di idrogeno sono: $g(\text{H}) = 2.800 \times 1.008 = 2.828 \text{ g}$.

Le moli di ossigeno si ricavano dalla massa del campione, sottraendo i grammi di carbonio ed idrogeno: $g(\text{O}) = 28.448 - (24.022 + 2.828) = 1.603 \text{ g}$, cui corrispondono $n(\text{O}) = 1.603 \text{ g} / 16.000 \text{ uma} = 0.100 \text{ mol}$.

Da cui: **$\text{C}_2\text{H}_{2.8}\text{O}_{0.1}$** . Dividendo per il numero più piccolo si ha: **$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$** , cui corrisponde una massa molecolare minima di **284.5 uma**.

Dal valore della pressione osmotica si ricava il valore della massa molecolare: $\Pi = CRT$, sapendo che $C = g / (\text{PM} \times V)$, si ha che: $\text{PM} = gRT / (\Pi V) = 1.570 \times 0.0821 \times 310.65 / (2.815 \times 0.050) = \mathbf{284.4 \text{ uma}}$.

Questo valore corrisponde, entro gli errori sperimentali, a quello della formula minima calcolata dai dati di combustione. **La formula molecolare e quella minima coincidono.**

 $R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; PA) H = 1.01; C = 12.01; O = 16.00; K = 39.10; Cr = 52.00; Mn = 54.94; I = 126.90 u.m.a.