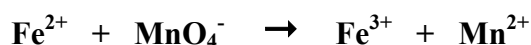


Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Insegnamento di Chimica Generale
Modulo di Stechiometria. AA 2008/2009. Prova scritta, 13 Febbraio 2009

1) Un minerale contenente vari ossidi e idrossidi di ferro è analizzato secondo la procedura qui di seguito descritta. Un del peso di 7.50 g è trattato con un opportuno agente riducente, in modo da avere tutto il metallo nella forma Fe^{2+} . Questo ione è quindi ossidato con permanganato, in soluzione acida, secondo la seguente equazione (da bilanciare):

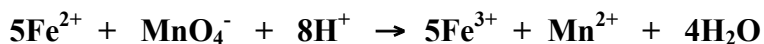
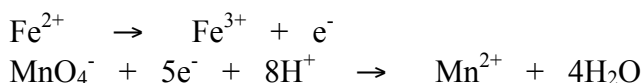


Sapendo che per ossidare gli ioni Fe^{2+} presenti sono richiesti 16.70 ml di una soluzione preparata diluendo 125.0 ml di una soluzione di KMnO_4 al 15.80 % in peso ($d = 1.158 \text{ g/ml}$) ad un volume di 0.50 litri, calcolare la percentuale di ferro nel campione.

Soluzione. Dalle moli di ione permanganato impiegate, in base ai rapporti stechiometrici della reazione di ossidoriduzione, si ricavano le moli, e quindi la percentuale di ferro nel minerale.

Una soluzione del volume di 125.0 ml, di densità 1.158 g/ml pesa: $g_{\text{sol}} = d \times V = 1.158 \text{ g ml}^{-1} \times 125.0 \text{ ml} = \mathbf{144.75 \text{ g}}$; di questi, il 15.80 % sono costituiti dal soluto: $g(\text{KMnO}_4) = 14.475 \times 15.80/100 = \mathbf{22.87 \text{ g}}$; questi corrispondono a $n(\text{KMnO}_4) = 22.87 \text{ g}/158.04 \text{ uma} = \mathbf{0.145 \text{ mol}}$. La soluzione finale, dopo diluizione a 0.50 l, avrà quindi concentrazione $[\text{MnO}_4^-] = 0.145 \text{ mol}/0.5 \text{ l} = \mathbf{0.290 \text{ mol/l}}$; 16.70 ml di questa soluzione conterranno infine: $n(\text{KMnO}_4) = M \times V = 0.290 \text{ mol l}^{-1} \times 0.0167 \text{ l} = \mathbf{0.00484 \text{ mol}}$.

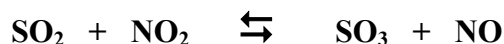
La reazione di ossidoriduzione bilanciata, per uno scambio totale di 5 elettroni, è:



Il rapporto stechiometrico tra ioni permanganato e ioni ferrosi è 1:5, questo indica che per 0.00484 moli di ione MnO_4^- verranno ossidate $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times n(\text{KMnO}_4) = 5 \times 0.00484 = \mathbf{0.0242 \text{ mol}}$. Queste corrisponderanno a $g(\text{Fe}^{2+}) = 0.0242 \text{ mol} \times 55.85 \text{ uma} = \mathbf{1.35 \text{ g}}$.

La percentuale di ferro nel campione sarà quindi: $\%(\text{Fe}) = 1.35 \times 100/7.50 = \mathbf{18.0 \%}$.

2) Una miscela in equilibrio secondo la seguente reazione in fase gassosa:

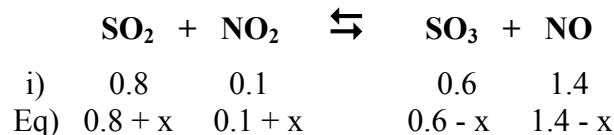


è costituita da 0.60 moli di SO_3 , 0.40 moli di NO , 0.80 moli di SO_2 e 0.10 moli di NO_2 per litro, alla temperatura di 250 °C. Una mole di NO è successivamente aggiunta alla miscela di reazione, mantenendo costante la temperatura. Calcolare le frazioni molari dei componenti della miscela di reazione finale.

Soluzione. Dall'esame dei coefficienti di reazione si vede che $\Delta v = 0$; questo indica che $K_p = K_c = K_x = K_n$. Il valore della generica costante di equilibrio (K) si può calcolare quindi dal rapporto delle moli delle specie all'equilibrio:

$$K = n(\text{NO})n(\text{SO}_3)/n(\text{SO}_2)n(\text{NO}_2) = 0.60 \times 0.40/0.80 \times 0.10 = 3.0$$

Introducendo una ulteriore mole di NO, uno dei prodotti, si altera la composizione della miscela di equilibrio. Il valore del quoziente di reazione sarà di conseguenza maggiore del valore della costante di equilibrio ($Q_R = 10.5$); questo causerà una retrocessione dell'equilibrio verso i reagenti:



da cui:

$$K = (0.6 - x)(1.4 - x)/(0.8 + x)(0.1 + x)$$

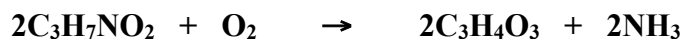
Risolvendo il polinomio di secondo grado si hanno le seguenti soluzioni: $x_1 = 0.125$; $x_2 = -2.475$ (non accettabile). Da questo valore si ricava la composizione del nuovo equilibrio: $n(\text{NO}) = 1.4 - x = 1.275$; $n(\text{SO}_3) = 0.6 - x = 0.475$; $n(\text{SO}_2) = 0.8 + x = 0.925$; $n(\text{NO}_2) = 0.1 + x = 0.225$ moli.

Da questi valori si calcolano le frazioni molari dei componenti, sapendo che $\chi_i = n_i/n_{\text{tot}}$:

$$\chi_{(\text{NO})} = 0.44; \chi_{(\text{SO}_3)} = 0.16; \chi_{(\text{SO}_2)} = 0.32; \chi_{(\text{NO}_2)} = 0.078.$$

Analogo risultato si sarebbe ottenuto calcolando direttamente le frazioni molari in seguito all'aggiunta di moli, e considerando la variazione dovuta al ripristino dell'equilibrio.

3) Determinare il volume di NH_3 , calcolato a 350 Torr e 35.0 °C, formato nel processo enzimatico di deaminazione ossidativa di 0.08 moli di alanina, secondo la reazione:



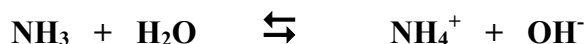
L'ammoniaca prodotta viene disciolta quantitativamente in 150 ml di acqua. Calcolare il pH della soluzione così ottenuta, sapendo che la costante di ionizzazione basica di NH_3 è $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$.

Soluzione. Esaminando la reazione si vede che le moli di ammoniaca prodotta corrispondono a quelle di alanina. Si ha quindi: $n_{\text{NH}_3} = 0.08$ mol. Il volume occupato da questo gas può essere calcolato in base alla equazione di stato dei gas ideali $PV = nRT$; da cui:

$$V = nRT/P = 0.08 \times 0.0821 \times (35.0 + 273.15)/(350/760) = 4.40 \text{ l.}$$

Le moli di ammoniaca saranno disciolte in 150 ml di acqua, ottenendo così una soluzione di concentrazione $[\text{NH}_3] = 0.08/0.150 = 0.533$ mol/l.

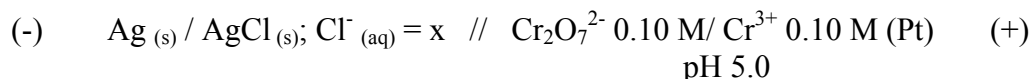
L'ammoniaca è una base debole che in soluzione acquosa instaura il seguente equilibrio acido-base:



Dal valore della costante basica dell'ammoniaca si ricava la concentrazione degli ioni ossidrile, da cui il valore di pOH, e quindi il pH della soluzione:

$$[\text{OH}^-] = (K_b \times C)^{1/2} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.533)^{1/2} = 3.10 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{ da cui } \text{pOH} = 2.51; \text{ pH} = 11.49.$$

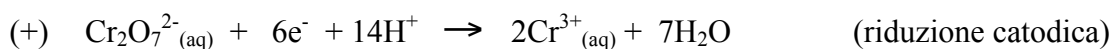
4) I dispositivi per la determinazione degli ioni Cl^- nelle acque per uso industriale si basano sulla seguente pila:



Scrivere le reazioni che avvengono agli elettrodi, e calcolare i mg/l di ioni Cl^- contenuti in un campione di acqua, sapendo che una misurazione elettrochimica ha dato una f.e.m. di 0.250 Volt. ($E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$; $K_s(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10}$).

Soluzione. Dalla f.e.m. della pila, in base alla equazione di Nernst, si calcola il valore della concentrazione di ioni Cl^- in soluzione.

Le reazioni che avvengono nella pila, per uno scambio totale di 6 elettroni, sono:



Il potenziale catodico si calcola dalla corrispondente equazione di Nernst. In base al valore della f.e.m., si calcola successivamente il potenziale anodico. Da questo, si calcola il valore dell'attività degli ioni argento.

$$\text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)}, \text{ da cui: } E_{(-)} = E_{(+)} - \text{f.e.m.} = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + (0.059/6)\log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]^2) - \text{f.e.m.} = 1.33 + (0.059/6)\log([0.10][10^{-5}]^{14}/[0.10]^2) - 0.250 = \mathbf{0.401}.$$

Essendo $E_{(-)} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.059\log[\text{Ag}^+]$, si calcola il valore della concentrazione degli ioni argento nella soluzione anodica:

$\log[\text{Ag}^+] = (E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}))/0.059$, da cui $[\text{Ag}^+] = \mathbf{1.76 \times 10^{-7} \text{ mol/l}}$. Da questo valore, conoscendo la costante del prodotto di solubilità $K_s = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-10}$, si ha:

$[\text{Cl}^-] = K_s/[\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-10}/1.76 \times 10^{-7} = \mathbf{9.08 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}}$. Da questo valore si ricava la massa di ioni cloruro disciolti in un litro di soluzione: $\text{mg/l}(\text{Cl}) = (9.08 \times 10^{-4} \times 35.45)1000 = \mathbf{32.21 \text{ mg/l}}$ (ricordando che 1 g/l corrisponde a 1000 mg/l).

5) Una soluzione acquosa di acido nitroso 0.15 M, presenta una pressione osmotica di 3.87 atm a 25.0 °C. Calcolare a) il pH di tale soluzione; b) i grammi di KOH solido da aggiungere a 100.0 ml di soluzione per ottenere una soluzione tampone con un pH di 3.35 unità.

Soluzione. L'acido nitroso, HNO_2 , è un acido debole. Dalla pressione osmotica della soluzione si ricava il valore della concentrazione totale in soluzione. Da questa, si ricava il valore del grado di dissociazione " α ", da cui il pH e la costante di equilibrio.

Dal valore della pressione osmotica ci ricaviamo la concentrazione totale:

$$\Pi = C_{\text{tot}}RT, \text{ da cui } C_{\text{tot}} = \Pi/RT = 3.87/(0.0821 \times 298.15) = \mathbf{0.158 \text{ mol/l}}.$$

Da questo valore, in base al binomio di Van't Hoff possiamo calcolarci il valore di α , il grado di idrolisi:

$$C_{\text{tot}} = C_0[1 + \alpha(v - 1)]$$

per $v = 2$ si ha: $\alpha = (C_{\text{tot}}/C_0) - 1 = 0.158/0.15 - 1 = \mathbf{0.054}$.

L'equilibrio di ionizzazione dell'acido è:



Si vede che l'espressione della costante di equilibrio, in funzione del grado di dissociazione sarà:

$$K_a = [\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HNO}_2] = C_0\alpha^2/(1 - \alpha)$$

Se l'acido è sufficientemente debole, si ha che $1 - \alpha \approx 1$, questa espressione si riduce quindi alla nota equazione:

$$K_a = C_0\alpha^2$$

Da cui $K_a = 0.15 \times 0.054^2 = \mathbf{4.37 \times 10^{-4}}$. Da questo valore si ricava la concentrazione idrogenionica in soluzione: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \times C_0)^{1/2} = (4.37 \times 10^{-4} \times 0.15) = \mathbf{8.10 \times 10^{-3} \text{ M}}$; da cui $\text{pH} = \mathbf{2.09}$.

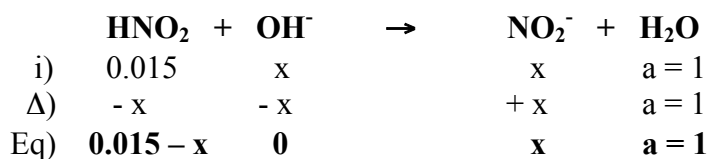
Alternativamente, il valore degli H_3O^+ si può calcolare notando che, in base all'equilibrio di dissociazione, $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0\alpha$, da cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{8.10 \times 10^{-3} \text{ M}}$.

Il pH cui deve giungere la soluzione in seguito alla aggiunta di ioni idrossido è 3.35 unità. Questo valore di pH corrisponde al valore del pK_a dell'acido nitroso. Dalla equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times [\text{HNO}_2]/[\text{NO}_2^-]$$

Questo indica una condizione di equimolarità tra la specie acida e la sua base coniugata, ione nitrito, in quanto per soddisfare la recedente condizione deve risultare: $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_2^-]$.

La quantità di idrossido di potassio (e quindi di ione idrossido, in quanto KOH è una base forte, completamente dissociata) da aggiungere a 100 ml di soluzione si ricava in base alla reazione di neutralizzazione. Le moli di HNO_2 presenti in 100 ml di soluzione sono $n(\text{HNO}_2) = \mathbf{0.015 \text{ mol}}$.



Da cui si ha: $0.015 - x = x$, cioè, risolvendo $x = n(\text{OH}^-) = n(\text{KOH}) = \mathbf{0.0075 \text{ mol}}$. Queste corrisponderanno a: $g(\text{KOH}) = 0.0075 \text{ mol} \times 56.11 \text{ uma} = \mathbf{0.420 \text{ g}}$.

Possiamo fare una considerazione conclusiva, di aspetto del tutto generale. Nel calcolo della costante di equilibrio abbiamo usato la formula approssimata: $K_a = C_0\alpha^2$. L'uso di questa formula è lecito (i.e. si ha un errore accettabile, come nel nostro caso) se $\alpha < 0.1$ (cioè $\alpha < 10\%$).

Questa considerazione è strettamente correlata a quella legata all'uso della formula approssimata del calcolo degli ioni H_3O^+ in soluzione. Dovendo risultare, infatti, $C_0/K_a > 100$, questa espressione dà appunto: $\alpha < 0.1$.

L'impiego della formula quadratica $K_a = C_0\alpha^2/(1 - \alpha)$ avrebbe dato come risultato $K_a = 4.62 \times 10^{-4}$, con un errore del 5.4 %.

R = 0.0821 l atm K⁻¹ mol⁻¹. PA) H = 1.008; C = 12.011; O = 16.000; Cl = 35.45; K = 39.10; Mn = 54.94; Fe = 55.85 uma.