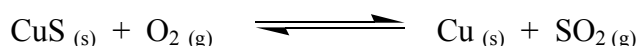


**Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Sede di Ceccano
Insegnamento di Chimica Generale e Laboratorio (A.A. 2007 - 08)**

Prova Scritta, Sessione Giugno 2008

1) In un recipiente inizialmente vuoto, del volume di 50.0 litri, sono state introdotte 5.00 moli di solfuro di rame solido ed ossigeno fino ad una pressione di 3.81 atm, a $T = 500$ K. Si instaura il seguente equilibrio in fase eterogenea:

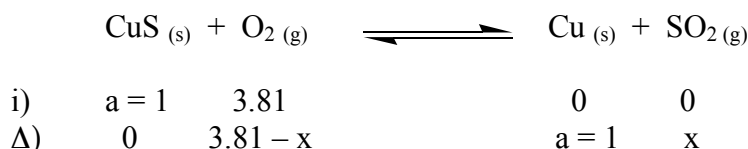


Sapendo che la costante di equilibrio, alla temperatura indicata è $K_p = 0.5$, calcolare le pressioni parziali della miscela di equilibrio (trascurare il contributo delle specie solide), ed i grammi di rame metallico e di solfuro di rame presenti nella miscela di equilibrio. Discutere inoltre, in termini qualitativi, lo spostamento di tale equilibrio in seguito a) ad aggiunta di moli di diossido di zolfo, e b) in seguito ad un aumento della pressione totale del recipiente di reazione.

Soluzione.

Dall'equazione di stato dei gas ideali, $PV = nRT$, alla temperatura e volume del recipiente di reazione, si calcolano le moli di ossigeno: $n(\text{O}_2) = 4.64$. Queste sono in eccesso rispetto alle moli di solfuro solido. L'attività delle specie solide è unitaria, per definizione.

Il quoziente di reazione è minore della costante di equilibrio ($Q_r = 0$), e la reazione procederà verso la formazione dei prodotti.



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

$$K_p = P(\text{SO}_2)/P(\text{O}_2) = x/(3.81 - x)$$

La corrispondente soluzione sarà: $x = 1.27$, da cui: $P(\text{O}_2) = 3.81 - x = \mathbf{2.54 \text{ atm}}$; $P(\text{SO}_2) = x = \mathbf{1.27 \text{ atm}}$. Le moli di ossigeno consumate saranno calcolabili in base alla variazione di pressione ($x = 1.27 \text{ atm}$) in seguito al raggiungimento dell'equilibrio: $n = PV/RT = 1.27 \times 50/(0.0821 \times 500) = \mathbf{1.55 \text{ mol}}$. Queste corrisponderanno alle moli di CuS consumate: $n_{\text{CuS}} = 5 - 1.55 = 3.45 \text{ mol}$, corrispondenti a $\mathbf{329.9 \text{ g}}$. Analogamente, le moli di rame metallico formate saranno, in base ai coefficienti stechiometrici della reazione, $n_{\text{Cu}} = \mathbf{1.55 \text{ mol}}$, corrispondenti a $\mathbf{98.5 \text{ g}}$.

Si noti come le specie solide non compaiano nella equazione del K_p , in quanto la loro attività è unitaria. Le loro variazioni sono comunque calcolabili in base ai coefficienti stechiometrici della reazione.

Una aggiunta di moli di SO_2 causerà un aumento dell'attività dei prodotti, provocando una retrocessione dell'equilibrio verso i reagenti ($Q_r > K_p$).

La reazione presenta una variazione dei coefficienti stechiometrici $\Delta v = 0$, una variazione della pressione del recipiente di reazione non avrà effetto sulla posizione dell'equilibrio.

2) L'acido ossalico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, è un acido diprotico debole con $K_{a1} = 6.0 \times 10^{-2}$ e $K_{a2} = 6.5 \times 10^{-5}$. Calcolare il pH di una soluzione contenente 0.10 moli/litro di ossalato acido di potassio, KHC_2O_4 . A 100 ml di tale soluzione sono stati successivamente aggiunti 5.0 ml di idrossido di potassio 1.0 M. Calcolare il pH della soluzione finale (trascurare la variazione di volume).

Soluzione.

L'ossalato acido di potassio, KHC_2O_4 , è un sale che dissocia completamente in acqua formando lo ione HC_2O_4^- . Questa è una specie anfotera. La concentrazione idrogenionica di tale soluzione sarà calcolabile in base alla formula approssimata: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1} \times K_{a2})^{1/2} = (6.0 \times 10^{-2} \times 6.5 \times 10^{-5})^{1/2} = 0.002 \text{ M}$, da cui **pH = 2.70**.

L'idrossido di potassio è una base forte che dissocia completamente in acqua, dando $\text{OH}^- = 0.005 \times 1.0 = 0.005 \text{ moli}$. Queste neutralizzeranno quantitativamente un corrispondente numero di moli di acido coniugato HC_2O_4^- trasformando questa specie nella propria base coniugata. Le moli di ossalato in 100 ml sono 0.010.



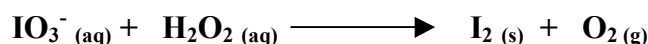
Si forma così una soluzione tampone, il cui pH è calcolabile in base alla equazione di Henderson-Hasselbach:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

Nel nostro caso si avrà: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2} \times ([\text{HC}_2\text{O}_4^-]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])$, considerando che il rapporto tra le concentrazioni corrisponde, per specie di una stessa soluzione, al rapporto tra le corrispondenti moli, si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.5 \times 10^{-5} \times 0.005/0.005 = 6.5 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{ da cui: } \mathbf{pH = 4.19}.$$

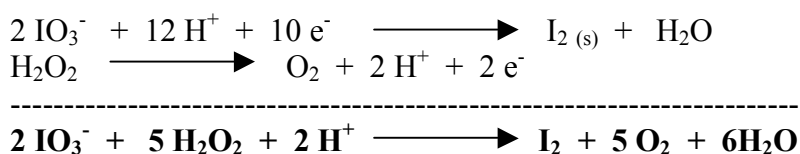
3) Calcolare il volume di soluzione di perossido di idrogeno al 20.0 % peso ($d = 1.15 \text{ g/ml}$) occorrenti per la riduzione di un campione di 17.50 g di iodato di potassio al 75.0 % peso, secondo la seguente reazione (DA BILANCIARE, in ambiente acido):



Calcolare i grammi di iodio prodotti, ed il volume di ossigeno sviluppato a 475 Torr e 25.0 °C.

Soluzione.

Il bilanciamento della reazione di ossidoriduzione ci darà i rapporti stechiometrici con cui le specie indicate reagiscono.



per uno scambio complessivo di 10 elettroni.

Il campione contiene 13.125 g di iodato di potassio, corrispondenti a $n(\text{KIO}_3) = 0.061 \text{ mol}$. Queste corrisponderanno alle moli di anione in soluzione, essendo come tutti i sali dei metalli alcalini completamente solubile in acqua.

Dalla reazione di ossidoriduzione si vede che queste reagiranno con le moli di perossido in un rapporto 2:5. Le moli di perossido reagite saranno quindi $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.061 \times 5/2 = 0.152$.

Per calcolare i ml di soluzione necessari per la reazione di ossidoriduzione occorre considerare che una soluzione, ad esempio di 100 ml di volume, di densità 1.15 g/ml, pesa 115.0 g; questa contiene $g(\text{H}_2\text{O}_2) = 20 \times 115.0/100 = 23.0 \text{ g}$, corrispondenti a **0.676** moli di perossido di idrogeno.

I ml di soluzione impiegati, calcolabili in base ad una semplice proporzione, saranno: **22.49 ml**.

Infine, sapendo che le moli di ossigeno formate, corrispondenti a quelle di perossido reagite, sono 0.152, il volume che queste occuperanno a 475 Torr e 25.0 °C, sarà:

$V(\text{O}_2) = nRT/P = 0.152 \times 0.0821 \times (25 + 273.15)/(475/760) = 5.95 \text{ litri}$. Analogamente, le moli di iodio formate, corrispondenti alla metà delle moli di iodato reagite, saranno $n(\text{I}_2) = 0.061/2 = 0.0305$. Queste corrisponderanno a $g(\text{I}_2) = 7.74 \text{ grammi}$.

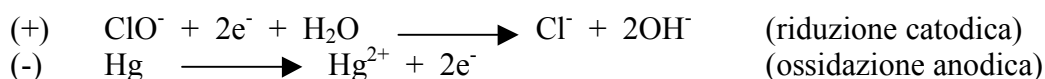
4) Calcolare il K_s di HgI_2 sapendo che la f.e.m. della seguente pila è 1.008 V, a 25 °C.



Bilanciare inoltre i processi redox che avvengono nella pila (in ambiente alcalino), e calcolarne la f.e.m. quando il pH della soluzione catodica viene portato a 4.50 ($E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0.851 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = 0.841 \text{ V}$).

Soluzione:

Le reazioni che avvengono durante il funzionamento della pila, per uno scambio complessivo di due elettroni, sono:



a) Dal valore della f.e.m. si ricava l'attività degli ioni Hg^{2+} della soluzione anodica:

$\text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)} = [E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} + (0.059/2)\log([\text{ClO}^-]/[\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^2)] - [E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + (0.059/2)\log[\text{Hg}^{2+}]]$, da cui sostituendo i valori delle attività delle specie:

$1.008 = 0.841 + (0.059/2)\log(1/10^{-8}) - (0.851 + (0.059/2)\log[\text{Hg}^{2+}])$, da cui $\log[\text{Hg}^{2+}] = -18.88$, corrispondente ad un valore di $[\text{Hg}^{2+}] = 3.1 \times 10^{-27} \text{ M}$. Da tale valore si ricava il valore della costante di solubilità dello ioduro di mercurio, sapendo che: $K_s = [\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^2$.

Si ha quindi: $K_{s(\text{HgBr}_2)} = 3.1 \times 10^{-27} \times 0.10^2 = 3.1 \times 10^{-29}$.

b) La f.e.m. della pila, a pH = 4.50 ($[\text{OH}^-] = 10^{-9.5}$) della soluzione catodica è data da:

$\text{f.e.m.} = 0.841 + (0.059/2)\log 1/(10^{-9.5})^2 - (0.851 + (0.059/2)\log 3.1 \times 10^{-27}) = 1.303 \text{ Volt}$.

c) Ad attività unitarie delle specie si ha, in accordo con i relativi valori dei potenziali standard, riduzione catodica dello ione mercurico ed ossidazione anodica di cloruro ad ipoclorito. La corrispondente costante di equilibrio è data da:

$$\log K_{\text{eq}} = n(E^\circ_{(+)} - E^\circ_{(-)})/0.059$$

da cui $\log K_{eq} = 2(0.851 - 0.841)/0.059 = 0.34$, da cui $K_{eq} = 10^{0.34} = 2.18$.

Come si può vedere, il verso delle reazioni redox, e quindi la polarità della pila, ad attività standard, è opposto a quello verificatosi nel caso delle attività date dal testo. Questo indica, ancora una volta, che nel caso di processi redox coinvolgenti semireazioni con E° molto simili, variazioni di attività delle specie, come spesso accade nel caso di soluzioni di sali poco solubili, possono influenzare il verso della reazione, e quindi la polarità della pila.

5) Un flavone, un pigmento vegetale, è una molecola formata da C, H, O . Calcolarne la formula minima sapendo che una analisi gravimetrica per combustione, condotta su **22.224 g** di composto, ha fornito una quantità di acqua che esercita una pressione di **17.658 atm**, in un volume di 1 litro alla temperatura di **157.0 °C**, e una pressione di CO_2 di **3.364 atm** ($V = 10.0$ l; $T = 0.0$ °C). Calcolarne inoltre la formula molecolare sapendo che una sua soluzione, ottenuta disciogliendo **0.750 g** di sostanza in **75 ml** di acqua, presenta una pressione osmotica di **1.146** atmosfere a **37.0 °C** (si consideri la molecola non dissociata).

Soluzione.

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



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

$n(CO_2) = PV/RT = 3.364 \times 10 / (0.0821 \times 273.15) = \mathbf{1.500}$ mol, corrispondenti alle moli di carbonio (x) del composto.

Le moli di acqua si ricavano in modo analogo, considerando che nelle condizioni date essa è in forma di vapore:

$n(H_2O) = PV/RT = 17.658 \times 1 / (0.0821 \times 430.15) = \mathbf{0.500}$ mol; $n(H_2O) = y/2$, da cui $y = 2 n(H_2O) = 2 \times 0.500 = \mathbf{1.000}$ mol.

I grammi di carbonio sono: $g(C) = 1.500 \times 12.011 = 18.016$ g; i grammi di idrogeno sono: $g(H) = 1.000 \times 1.008 = 1.008$ g.

Le moli di ossigeno si ricavano dalla massa del campione, sottraendo i grammi di carbonio ed idrogeno: $g(O) = 22.224 - (1.008 + 18.016) = 3.200$ g, cui corrispondono $n(O) = 3.200 \text{ g} / 16.000 \text{ uma} = \mathbf{0.200}$ mol.

Da cui: $C_{1.50}H_{1.00}O_{0.20}$. Dividendo per il numero più piccolo si ha: $C_{7.5}H_5O$, cui corrisponde, moltiplicando per 2, una formula molecolare minima intera di $C_{15}H_{10}O_2$, ovvero **222.24 uma**.

Dal valore della pressione osmotica si ricava il valore della massa molecolare: $\Pi = CRT$, sapendo che $C = g/(PM \times V)$, si ha che: $PM = gRT/(\Pi V) = 0.750 \times 0.0821 \times 310.15 / (1.146 \times 0.075) = \mathbf{222.19 uma}$.

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

 $R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $PA) H = 1.008$; $C = 12.011$; $O = 16.000$; $S = 32.07$; $K = 39.10$; $Cu = 63.55$; $I = 126.90 \text{ u.m.a.}$