

**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, 18 Giugno 2009

1) Un acido fosfoglicerico, un intermedio chiave dei processi fotosintetici, è una molecola costituita da C, H, O, P. Determinarne la formula minima e molecolare in base ai seguenti dati analitici: i) dalla combustione di 2.570 g di composto è stata ottenuta una miscela di biossido di carbonio ed acqua del volume di 5.790 l a 150.0 °C e 380.0 torr. Il volume della miscela, misurato a c.n., misura 0.935 l (trascurare il contributo dell'acqua se in fase liquida). ii) In una analisi indipendente, condotta su 7.580 g di campione, è stata ottenuta una quantità di P₂O₅ che ha richiesto per la sua riduzione a fosfina (PH₃) 10.721 g di zinco metallico, in ambiente acido. iii) Una analisi mediante spettrometria di massa ha fornito un valore di massa molecolare di 185.051 uma.

Soluzione. La combustione in eccesso di ossigeno di una molecola contenente carbonio e idrogeno (e altri elementi non considerati nella reazione di combustione, come generalmente azoto e ossigeno), dà luogo alla formazione di acqua e biossido di carbonio secondo la reazione:



Dal numero di moli di acqua e di biossido di carbonio prodotte si ricavano i coefficienti stechiometrici di C e H.

Il volume totale della miscela di CO₂ e H₂O è di 5.790 l nelle condizioni indicate. Mediante la legge di stato dei gas ideali si ricava il numero complessivo di moli e quindi il valore totale di “x + y”.

Le moli totali saranno quindi:

$$n_{\text{tot}} = P \times V_{\text{tot}}/RT = (380/760) \times 5.790/(0.0821 \times 423.15) = \mathbf{0.0834 \text{ mol.}}$$

Dal volume della miscela di reazione, misurato a c.n., si ricava il numero di moli di CO₂. In tali condizioni il contributo del volume dell'acqua in fase liquida, e quello della corrispondente fase vapore, è trascurabile:

$$n(\text{CO}_2) = P \times V/RT = 1 \times 0.935/0.0821 \times 273.15 = \mathbf{0.0417 \text{ mol.}}$$
 Queste corrispondono a “x”, il coefficiente stechiometrico del carbonio.

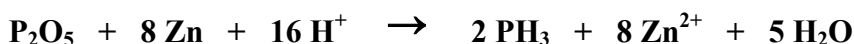
Le moli di acqua saranno date dalla differenza dei due valori:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{tot}} - n(\text{CO}_2) = 0.0834 - 0.0417 = \mathbf{0.0416 \text{ mol.}}$$
 Queste corrispondono a “y/2”, da cui $y = 2 \times 0.0416 = \mathbf{0.0833 \text{ mol.}}$

Da questo ultimo valore si può confermare la bontà dell'approssimazione fatta. La massa di acqua in fase liquida è $g(\text{H}_2\text{O}) = n \times \text{PM} = 0.0416 \times 18.02 = 0.75 \text{ g}$, cui corrisponde un numero uguale di ml ($d \approx 1 \text{ g/ml}$), del tutto trascurabili rispetto al volume totale. La pressione di vapore dell'acqua liquida a 0 °C è 4.58 torr (vedere, ad esempio, Tab. 8.3, p. 412, P. Atkins, L. Jones, *Principi di Chimica*, Ed. Zanicheli, 2002), anche essa del tutto trascurabile rispetto al valore totale della pressione.

Per calcolare il coefficiente stechiometrico del fosforo si procede in modo analogo, calcolando le moli di P₂O₅ prodotte. Queste possono essere calcolate dalle moli di zinco impiegate per la sua conversione a fosfina.

La reazione redox corrispondente è:



Le moli di zinco sono: $n_{\text{Zn}} = g_{\text{Zn}}/\text{PA} = 10.721\text{g}/65.37 \text{ uma} = \mathbf{0.164 \text{ mol}}$. Le moli di P_2O_5 saranno quindi $n_{(\text{P}_2\text{O}_5)} = 0.164/8 = 0.0205 \text{ mol}$; da cui le moli di fosforo nel campione $n_{\text{P}} = 2 \times n_{(\text{P}_2\text{O}_5)} = \mathbf{0.041 \text{ mol}}$, corrispondenti anche alle moli di PH_3 . Considerando la massa del campione (m_2), e rapportandola a quella precedente mediante proporzione (m_1), si ottiene il numero delle moli del fosforo nell'acido glicerico (n_1):

$n_1 : m_1 = n_2 : m_2$, da cui: $n_1 = m_1 \times n_2/m_2 = 2.570 \times 0.041/7.580 = \mathbf{0.0139 \text{ mol}}$.

Dai coefficienti stechiometrici calcolati si risale alla massa parziale del campione ($\mathcal{M}$). Per sottrazione dalla massa totale si ricava la massa di ossigeno, da cui le sue moli.

$\text{C}_x\text{H}_y\text{P}_z \Rightarrow \text{C}_{0.0417}\text{H}_{0.0833}\text{P}_{0.0139}$, da cui $\mathcal{M} = 0.0417 \times 12.011 + 0.0833 \times 1.008 + 0.0139 \times 30.97 = \mathbf{1.015 \text{ g}}$. La massa di ossigeno sarà: $\mathcal{M}_{\text{O}} = 2.570 - 1.015 = 1.555 \text{ g}$, cui corrispondono $n_{\text{O}} = 1.555 \text{ g}/16.000 \text{ uma} = \mathbf{0.0972 \text{ mol}}$.

La formula sarà quindi: $\text{C}_{0.0417}\text{H}_{0.0833}\text{P}_{0.0139}\text{O}_{0.0972}$. La formula minima si ottiene dividendo per il coefficiente minore, 0.0139, ottenendo: $\mathbf{C_3H_6PO_7}$.

La massa molecolare minima corrispondente sarà $\mathbf{PM = 185.051}$. Questa corrisponde alla massa molecolare calcolata mediante spettrometria di massa. La formula molecolare e quella minima quindi coincidono.

2) Per il calcolo della costante del prodotto di solubilità dell'idrossido di magnesio, una specie poco solubile, si è proceduto nel seguente modo: 100.00 ml di una sua soluzione satura, precedentemente filtrata per allontanare il corpo di fondo in eccesso, è stata titolata con 14.80 ml di acido cloridrico 0.15 M. In base a questi dati calcolare il valore del K_s della specie.

Soluzione. L'idrossido di magnesio, un sale poco solubile, dissocia secondo il seguente equilibrio:

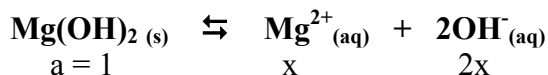


Dalle moli di acido impiegate per la neutralizzazione degli ioni ossidrilici si ricavano le moli degli ioni ossidrilici, e quindi il K_s di dissociazione della specie.

Le moli di acido impiegate sono: $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = V \times M = 0.0148 \text{ l} \times 0.15 \text{ mol/l} = \mathbf{2.22 \times 10^{-3} \text{ mol}}$. Queste corrispondono alle moli totali di ioni ossidrilici contenute nei 100.00 ml di soluzione.

La concentrazione sarà quindi $[\text{OH}^-] = 0.00222 \text{ mol}/0.10 \text{ l} = \mathbf{0.0222 \text{ mol/l}}$.

La concentrazione di OH^- corrisponde a $2x$, da cui $x = \mathbf{0.0111 \text{ mol/l}}$.

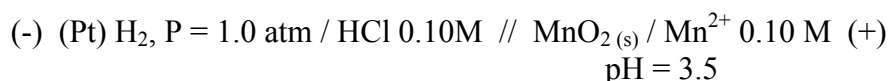


La costante di equilibrio sarà quindi $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4x^3 = 4(0.0111)^3 = \mathbf{5.5 \times 10^{-6}}$.

Analogo risultato si sarebbe ottenuto considerando le singole concentrazioni:

$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0.0111 \times (0.0222)^2 = \mathbf{5.5 \times 10^{-6}}$.

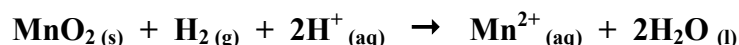
3) La pila indicata nello schema sottostante ha una f.e.m. di 1.01 volt a 25 °C.



Determinare le reazioni che avvengono agli elettrodi, e calcolare il potenziale di riduzione standard E° della specie MnO_2 .

Soluzione. Dal valore della f.e.m. si ricava il valore del potenziale della specie catodica, in base alla equazione di Nerst: **f.e.m.** = $E_{(+)} - E_{(-)}$.

Le reazioni che avvengono agli elettrodi, per uno scambio complessivo di 2 elettroni, sono:



Il valore del potenziale del semielemento anodico è:

$$E_{(-)} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + (0.059/2)\log[\text{H}^+]^2 = (0.059/2)\log[0.1]^2 = -0.059 \text{ V.}$$

Il valore del potenziale catodico è dato da: $E_{(+)} = \text{f.e.m.} + E_{(-)} = 1.01 - 0.059 = 0.95 \text{ Volt}$.

Dall'equazione di Nernst si ricava il valore del potenziale standard del semielemento:

$$E_{(+)} = E^\circ_{(+)} + (0.059/2)\log(a_{\text{MnO}_2}[\text{H}^+]^4/[\text{Mn}^{2+}]) = E^\circ_{(+)} + (0.059/2)\log([10^{-3.5}]^4/0.1) = 0.951 \text{ V.}$$

Da questa equazione, sostituendo i valori di attività e riarrangiando, si ha $E^\circ_{(+)} = 1.23 \text{ Volt}$.

Si ricorda che i valori delle attività dei solidi puri, esprimendosi come frazione molare, corrispondono all'unità.

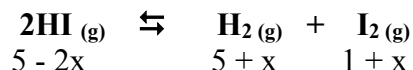
4) In un reattore del volume di 25 l inizialmente vuoto, sono introdotte 5 moli di acido iodidrico, 1 mole di iodio e 5 moli di idrogeno. Si porta la temperatura a 1000 K e si innesca la seguente reazione in fase gassosa:



Calcolare le pressioni parziali della miscela di equilibrio sapendo che alla temperatura data il K_c della reazione vale 0.5. Prevedere inoltre la variazione della composizione della miscela di equilibrio per: a) un aumento di volume del recipiente di reazione, b) una sottrazione di moli di iodio molecolare.

Soluzione. Dal valore del quoziente di reazione si hanno indicazioni dello spostamento dell'equilibrio alla temperatura data. Si può notare che il Δv , ovvero la differenza del numero di moli dei prodotti e dei reagenti, è uguale a zero. Questo indica che le costanti di equilibrio, espresse secondo le differenti unità di misura coincidono numericamente. Si ha quindi che $K_p = K_c = K_x = K_n$.

Il quoziente di reazione, espresso in moli, è $Q_R = n_{\text{I}_2} \times n_{\text{H}_2}/n_{\text{HI}}^2 = 1 \times 5/5^2 = 0.2$. Questo valore è minore della costante di equilibrio. La reazione procederà quindi verso la formazione dei prodotti:



La corrispondente equazione, relativa alla costante di equilibrio sarà:

$$K_n = n_{I_2} \times n_{H_2} / n_{HI}^2 = (1 + x)(5 + x) / (5 - 2x)^2 = 0.5$$

Risolvendo il polinomio di secondo grado si ottengono i valori: $x_1 = 0.48 \text{ mol}$; $x_2 = 15.5 \text{ mol}$ (non accettabile). La composizione in moli della miscela di equilibrio sarà quindi:

$$n_{(H_2)} = 5 + x = 5.48; n_{(I_2)} = 1 + x = 1.48; n_{(HI)} = 5 - 0.96 = 4.04 \text{ moli.}$$

Si calcolano così i valori delle pressioni parziali, dalla equazione dei gas ideali: $P_{(H_2)} = 18.0$; $P_{(I_2)} = 4.9$; $P_{(HI)} = 13.3 \text{ atm}$.

Da questi valori si ricava la composizione espressa come frazioni molari: $\chi_i = n_i / n_{tot}$. Le moli totali sono $n_{tot} = 11$; le frazioni molari saranno:

$$\chi_{(H_2)} = 5.48/11 = 0.50; \chi_{(I_2)} = 1.48/11 = 0.13; \chi_{(HI)} = 4.04/11 = 0.37.$$

Come si può notare le moli totali della miscela di reazione all'equilibrio corrispondono al numero di moli totali iniziali. Questo è dovuto al fatto che il Δv della reazione è nullo, e quindi la reazione procede senza variazione del numero di moli totali. Analogo discorso per quanto riguarda la pressione totale del sistema.

Un aumento di volume del recipiente di reazione comporterà una variazione della concentrazione delle specie. Questo però non avrà nessun effetto sulla composizione della miscela di equilibrio in quanto, come visto precedentemente, il Δv della reazione è nullo. Una sottrazione di moli di iodio molecolare causerà uno spostamento della composizione dell'equilibrio verso la ulteriore formazione di prodotti ($Q_R < K$).

5) Una soluzione acquosa di acido nitrico al 6.0 % in peso, ha una densità di 1.18 g/ml. Calcolare il punto di congelamento di questa soluzione, sapendo che la costante crioscopica dell'acqua è $1.86 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$.

Soluzione. Dal valore della densità e della percentuale si ricava la concentrazione molale, da cui il Δt crioscopico.

Un volume di soluzione, ad esempio di 100.0 ml, pesa $m_{sol} = d \times V = 1.18 \text{ g/ml} \times 100 \text{ ml} = 118.0 \text{ g}$. Di questi, il 6.0% in peso è costituito da acido nitrico (HNO_3 , PM = 63.01), corrispondente a $g_{(HNO_3)} = 118.0 \times 6.0/100 = 7.08 \text{ g}$, corrispondenti a loro volta a $n_{(HNO_3)} = 7.08/63.01 = 0.112 \text{ mol}$.

La massa di solvente (acqua; $d = 1.0 \text{ g/ml}$) espressa in kg, è quindi $m_{(H_2O)} = m_{sol} - m_{(HNO_3)} = 0.118 - 0.00708 = 0.111 \text{ kg}$.

La molalità ($\mathcal{M}$) della soluzione sarà quindi $\mathcal{M} = n_{(HNO_3)} / kg_{(H_2O)} = 0.112/0.111 = 1.01 \text{ mol kg}^{-1}$. La concentrazione ionica totale della soluzione, considerando l'acido nitrico completamente dissociato, è il doppio di quella analitica. Si ha quindi che $\mathcal{M}_{tot} = 2 \times \mathcal{M} = 2.02 \text{ mol kg}^{-1}$.

Il Δt crioscopico si calcola mediante l'equazione $\Delta t_{cr} = k_{cr} \times \mathcal{M}_{tot} = 1.86 \times 2.02 = 3.75 \text{ }^\circ\text{C}$. La soluzione presenterà quindi un punto di congelamento di $t_c = - 3.75 \text{ }^\circ\text{C}$.

R = 0.0821 l atm K⁻¹ mol⁻¹; R = 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹. PA) H = 1.008; C = 12.011; N = 14.007; O = 16.000; P = 30.97; Zn = 65.37 uma.