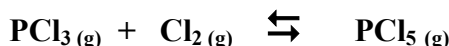


Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Insegnamento di Chimica Generale
Modulo di Stechiometria. AA 2008/2009

Seconda prova scritta, 23 Febbraio 2009

1) In un reattore inizialmente vuoto del volume di 50.0 litri, termostato alla temperatura di 150.0 °C, sono introdotte 1.5 moli di PCl_3 gassoso, e successivamente del cloro finché la pressione totale del recipiente non raggiunge il valore di 2.43 atmosfere. Si innesca la seguente reazione in fase gassosa:



Sapendo che, raggiunto l'equilibrio, la pressione totale del recipiente è di 2.08 atmosfere, calcolare le frazioni molari dei componenti della miscela di equilibrio, e la costante di equilibrio K_p della reazione alla temperatura indicata. Discutere inoltre l'effetto della diminuzione del volume del recipiente sulla composizione della miscela di equilibrio.

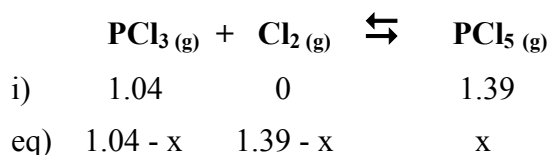
Soluzione. Sapendo che la pressione totale di una miscela di gas dipende dalla somma delle singole pressioni parziali, si ricava la pressione di Cl_2 aggiunto. Dall'equazione di stato dei gas si ha:

$$P_{\text{PCl}_3} = n_{\text{PCl}_3} \times RT/V = 1.5 \times 0.0821 \times 423.15/50 = \mathbf{1.04 \text{ atm.}}$$

La pressione iniziale del pentacloruro di fosforo aggiunto si ricava facilmente per differenza:

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{tot}} - P_{\text{PCl}_3} = 2.43 - 1.04 = \mathbf{1.39 \text{ atm.}}$$

In base a questi dati si vede che il quoziente di reazione è minore del valore della costante di equilibrio ($Q_R = 0$) essendo nulla l'attività iniziale di PCl_5 . Questo indica che la reazione retrocederà verso i prodotti, con la seguente variazione delle attività (esprese in termini di pressioni parziali):



In base al valore della pressione totale di equilibrio, si ricava il valore delle pressioni parziali:

$$(1.39 - x) - (1.04 - x) + x = \mathbf{2.08}$$

Da cui $x = \mathbf{0.35}$; da questo valore si ricavano le pressioni parziali di equilibrio:

$$P_{(\text{PCl}_3)} = 1.04 - x = 1.04 - 0.35 = \mathbf{0.69 \text{ atm}}; P_{(\text{PCl}_5)} = x = \mathbf{0.35 \text{ atm}}; P_{\text{Cl}_2} = 1.39 - x = \mathbf{1.04 \text{ atm.}}$$

Da questi valori si calcola il valore delle frazioni molari dei componenti, sapendo che:

$$P_i = \chi_i P_{\text{tot}}, \text{ ovvero } \chi_i = P_i/P_{\text{tot}}, \text{ si ha:}$$

$$\chi_{(\text{PCl}_3)} = 0.35/2.08 = \mathbf{0.168}; \chi_{(\text{PCl}_5)} = 0.69/2.08 = \mathbf{0.332}; \chi_{(\text{Cl}_2)} = 1.04/2.08 = \mathbf{0.50}.$$

$$\text{Il valore della costante di equilibrio sarà dato da } K_p = P_{(\text{PCl}_5)} / (P_{(\text{PCl}_3)} \times P_{\text{Cl}_2}) = \mathbf{0.49}$$

La composizione della miscela di equilibrio sarà affetta dalla variazione del volume del recipiente di reazione, in quanto il $\Delta v = -1$. Tale valore, negativo, indica che una diminuzione di volume,

risultando in un aumento della pressione totale del recipiente di reazione, causerà un aumento delle attività dei prodotti, mentre un aumento del volume, comportando viceversa una diminuzione della pressione totale, causerà di conseguenza uno spostamento dell'equilibrio verso i reagenti. Si può calcolare ciò in modo quantitativo osservando le relazioni tra K_p e le altre costanti K_c , K_n , la “costante di equilibrio espressa in funzione delle moli”, e K_x . Dovendo rimanere costante la K_p (che varia solamente con la temperatura), al variare del volume (o della pressione totale) del recipiente di reazione, si avrà una variazione della K_n (o della K_x). Questo è altresì intuitivo, in quanto la reazione procede con una diminuzione del numero di moli, e quindi con una diminuzione della pressione totale del recipiente, come si può facilmente verificare dai dati indicati nel testo.

2) L'acido carbonico è un acido diprotico debole con costanti di ionizzazione $K_{a1} = 5.0 \times 10^{-7}$, e $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-11}$. Sapendo che una soluzione di carbonato di potassio ha un pH di 11.65 unità, calcolare a) le concentrazioni delle specie all'equilibrio, e b) i ml di una soluzione di HCl 1.00 M che occorre aggiungere a 200 ml di tale soluzione, per avere una soluzione tampone con un pH di 6.30 unità.

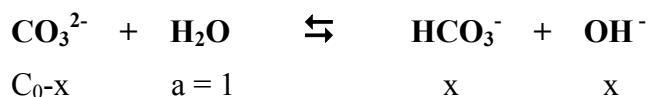
Soluzione. Dal valore del pH della soluzione si ricava la concentrazione degli ioni ossidrilici, e quindi quella dello ione carbonato (base coniugata) in soluzione. Come nel caso generale degli acidi poliprotici, anche per le specie “polibasiche” la concentrazione degli ossidrili in soluzione, e quindi il pH, dipendono con ottima approssimazione esclusivamente dal primo equilibrio di ionizzazione, che presenta una costante di equilibrio molto maggiore di quella del secondo stadio. Le corrispondenti costanti di ionizzazione sono, in base alla equazione fondamentale degli equilibri acidi-base in soluzione, $K_w = K_a \times K_b$; $K_{b2} = K_w/K_{a2} = 2.0 \times 10^{-4}$; $K_{b1} = K_w/K_{a1} = 2.0 \times 10^{-8}$ (avendo denotato con i pedici 1 e 2 le costanti relative alla ionizzazione della base coniugata carbonato acido, e ione carbonato, rispettivamente).

In base agli equilibri di ionizzazione basica (*idrolisi*):



Dato il valore relativamente basso della costante di dissociazione K_{b2} , si può calcolare la concentrazione analitica dello ione carbonato mediante l'uso della formula approssimata: $[\text{OH}^-] = (C_0 \times K_{b2})^{1/2}$; si ha quindi che, per pH = 11.65, si ha pOH = 2.35; la concentrazione degli ioni ossidrilici è $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 4.47 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, da cui $C_0 = [\text{OH}^-]^2/K_{b2} = 0.10 \text{ mol/l}$.

Questo valore ci dice che siamo entro il limite di applicabilità della formula approssimata, essendo il valore del rapporto $C_0/K_{b2} > 100$ (*per un errore inferiore al 10%, il valore di tale rapporto deve essere > 100*). Tramite impiego della formula quadratica, derivante dall'espressione della costante di ionizzazione acida relativa al primo equilibrio, si sarebbe ottenuto un valore praticamente coincidente. Considerando infatti l'equilibrio di ionizzazione:



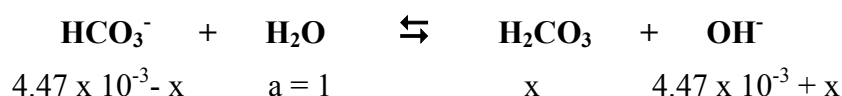
dalla equazione della costante di equilibrio $K_{b2} = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$ si ha: $K_{b2} = x^2/(C_0-x)$; dove $x = [\text{OH}^-] = 4.47 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. Da cui, riarrangiando e sostituendo i valori:

$$C_0 = [\text{OH}^-]^2/K_{b2} + [\text{OH}^-] = 0.104 \text{ mol/l} \approx 0.10 \text{ mol/l}.$$

Si conferma quindi che il valore di concentrazione calcolato in base alla formula approssimata, è praticamente coincidente con quello calcolato in modo più accurato con la formula quadratica (l'errore è del 4 %).

In base al primo equilibrio si ha quindi: $[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 4.47 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 0.10 \text{ M}$, in questo ultimo caso trascurando la ionizzazione ($C_0 - x \approx C_0$).

Il secondo equilibrio di dissociazione non apporta apprezzabili variazioni alle concentrazioni delle specie fin qui esaminate, dato il basso valore della seconda costante K_{b1} :



si può considerare che $4.47 \times 10^{-3} \pm x \approx 4.47 \times 10^{-3}$, da cui, essendo $K_{b1} = [\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ si ha $K_{b1} = x(4.47 \times 10^{-3} + x)/(4.47 \times 10^{-3} - x) \approx x$. Si ha quindi: $[\text{H}_2\text{CO}_3] = x = 2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$.

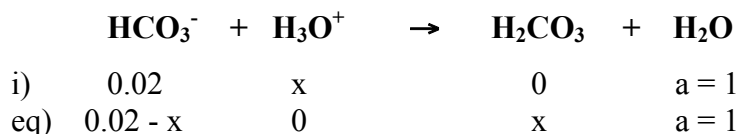
Questa considerazione è del tutto generale, e mostra che il contributo della seconda costante di equilibrio (ed eventualmente di quella successiva, nel caso di basi coniugate di acidi triprotici, come ad esempio lo ione fosfato, PO_4^{3-}) alle concentrazioni in soluzione corrisponde numericamente al valore della costante considerata. Questo dimostra la bontà dell'approssimazione fatta nel calcolo della concentrazione degli ioni ossidrilici in soluzione.

Per la seconda parte dell'esercizio dobbiamo considerare che, nelle soluzioni tampone, il pH è regolato dal valore della costante di equilibrio che coinvolge le coppie "acido-base coniugata" considerate. Dalla equazione di Henderson - Hasselbach si ha infatti: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a[\text{HA}]/[\text{A}^-]$, da cui: $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$, essendo il rapporto $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ compreso tra 10 e 0.1 per una efficace azione tampone.

Nel caso di coinvolgimento delle specie $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$ avremmo un pH della soluzione compreso nell'intervallo $\text{pH} = \text{pKa}_2 \pm 1 = 10.30 \pm 1$. Nel nostro caso il pH della soluzione da realizzare è decisamente più acido ($\text{pH} = 6.30$). Questo indica che le specie tampone in soluzione sono l'acido carbonico, H_2CO_3 , e la specie carbonato acido, HCO_3^- .

A $\text{pH} = 6.30$ corrisponde una concentrazione idrogenionica $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6.30} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$. Dalla equazione di Henderson - Hasselbach, per il primo equilibrio di dissociazione, si vede che: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.0 \times 10^{-7} = K_{a1} \times [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] = 5.0 \times 10^{-7} \times [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]$; da cui si ha $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] = 1.0$; questo implica un rapporto equimolare tra acido e base coniugata. Questa condizione si raggiunge in seguito a i) completa neutralizzazione dello ione carbonato iniziale, e ii) successiva parziale neutralizzazione della specie carbonato acido ad acido carbonico.

Le moli di carbonato, contenute in 200 ml di soluzione, sono $n = 0.10 \text{ mol/l} \times 0.20 \text{ l} = 0.02 \text{ moli}$. Queste saranno convertite nella corrispondente base coniugata HCO_3^- da un uguale numero di moli di ioni H_3O^+ , apportate dall'acido cloridrico (ac. forte, completamente dissociato). Le moli necessarie per l'ulteriore parziale neutralizzazione (ii) possono essere calcolate in base alla reazione:



Da questo si ricava il valore di x , corrispondente alle ulteriori moli di ioni H_3O^+ da aggiungere. Dal valore del rapporto acido-base coniugata calcolato in base alla equazione di Henderson-Hasselbach si ha:

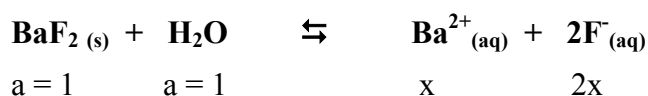
$$[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] = 1 = (0.02 - x)/x, \text{ da cui } x = 0.01 \text{ moli.}$$

Le moli totali di ioni H_3O^+ , e quindi di acido cloridrico da aggiungere in soluzione, saranno quelle necessarie per la prima, completa, neutralizzazione (0.02 mol), e quelle necessarie per la seconda parziale neutralizzazione (0.01 mol): $\text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \mathbf{0.03 \text{ mol}}$. Queste saranno contenute in un volume:

$$V = n_{\text{HCl}}/M = 0.03/1.0 = 0.03 \text{ litri, corrispondenti a } \mathbf{30.0 \text{ ml}}.$$

3) La solubilità del fluoruro di bario è di 1.326 g/l a 25 °C. Calcolare a) il prodotto di solubilità K_s di tale specie alla temperatura data; b) i mg/l di fluoruro di potassio da aggiungere a 150 ml di una soluzione di nitrato di bario 0.10 M (specie solubile), per avere formazione di precipitato. Discutere inoltre la variazione di solubilità del fluoruro di bario con il pH della soluzione.

Soluzione. Il fluoruro di bario, BaF_2 , è una specie poco solubile che dissocia in soluzione secondo l'equilibrio:



a) La corrispondente costante di equilibrio è $K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3$. La solubilità, in termini di moli di BaF_2 disciolte, corrisponde alla concentrazione degli ioni bario (specie in rapporto stechiometrico 1:1), corrispondenti a loro volta al valore di "x". Le moli di sale solubilizzate sono: $n(\text{BaF}_2) = g/\text{PM}(\text{BaF}_2) = 1.326/175.33 = \mathbf{7.56 \times 10^{-3} \text{ moli/l}}$.

Queste corrispondono alle moli disciolte in un litro, corrispondenti alla concentrazione di ioni bario: $[\text{Ba}^{2+}] = x = \mathbf{7.56 \times 10^{-3} \text{ mol/l}}$.

Da tale valore si ricava agevolmente il valore della costante, che risulta quindi essere:

$$K_s = 4x^3 = 4(7.56 \times 10^{-3})^3 = \mathbf{1.73 \times 10^{-6}}.$$

b) La condizione per avere precipitato di fluoruro di bario è che il prodotto delle attività (il quoziente di reazione) deve essere maggiore del valore della costante di equilibrio:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 \geq K_s$$

Si ha quindi: $[\text{F}^-] \geq (K_s/[\text{Ba}^{2+}])^{1/2} = (1.73 \times 10^{-6}/0.10)^{1/2} = \mathbf{4.16 \times 10^{-3} \text{ mol/l}}$.

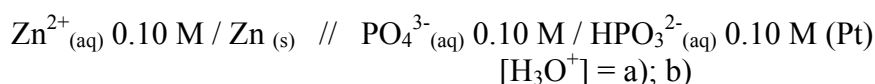
Per 150 ml di soluzione saranno necessarie quindi 6.24×10^{-4} moli di ioni fluoruro, corrispondenti a $\mathbf{g_{KF} = 6.24 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 58.10 \text{ uma} = 0.0362 \text{ g}}$.

Per quanto riguarda l'ultima arte dell'esercizio, occorre considerare che lo ione fluoruro è una base debole, essendo la base coniugata di un acido debole, l'acido fluoridrico. La solubilità dei fluoruri aumenterà quindi in ambiente acido, in quanto l'equilibrio di protonazione, sottraendo ioni fluoruro dalla soluzione:



causerà uno spostamento dell'equilibrio di solubilizzazione di BaF_2 verso le specie ioniche.

4) I dispositivi per la determinazione degli ioni Zn^{2+} nelle acque di scarico di una industria, si basano sulla seguente pila:



Determinare la f.e.m. della pila, determinarne la polarità, e scrivere le reazioni che avvengono agli elettrodi (bilanciare in ambiente acido), quando il pH della soluzione del semielemento di destra ($\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-}$) è: a) pH = 3; b) pH = 12. ($E^\circ(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-}) = -0.276 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.760 \text{ V}$).

Soluzione. Dalla equazione di Nernst, si calcola il valore del potenziale dei semielementi. Si può notare, come nel caso di tutti i sistemi redox coinvolgenti specie come acidi ossigenati (ossoacidi) o loro basi coniugate, che il valore del loro potenziale elettrodico è fortemente dipendente dalla concentrazione idrogenionica della soluzione, e quindi dal pH.

Le reazioni che avvengono agli elettrodi, scritte nel senso della riduzione, sono:



Le corrispondenti equazioni di Nernst sono:

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (0.059/2)\log[\text{Zn}^{2+}] = -0.760 + (0.059/2)\log(0.10) = -0.789 \text{ Volt}$$

$$E(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-}) = E^\circ(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-}) + (0.059/3)\log([\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^3/[\text{HPO}_3^{2-}]).$$

Il potenziale $E(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-})$ sarà sensibilmente influenzato dal pH della soluzione.

Si avrà, infatti:

a) a pH = 3.0 si ha $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, da cui sostituendo:

$$E(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-}) = -0.276 + (0.059/2)\log(0.10 \times 1.0 \times 10^{-9}/0.10) = -0.541 \text{ Volt};$$

b) a pH = 12.0 si ha $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$, da cui sostituendo:

$$E(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-}) = -0.276 + (0.059/2)\log(0.10 \times 1.0 \times 10^{-36}/0.10) = -1.338 \text{ Volt}.$$

Come si può vedere da tali valori, il potenziale elettrodico varia di molto con il pH. Quando i valori di potenziale standard del catodo e dell'anodo di una pila sono vicini, questo effetto può causare una variazione del verso delle reazioni redox, con conseguente inversione della polarità della pila.

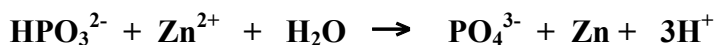
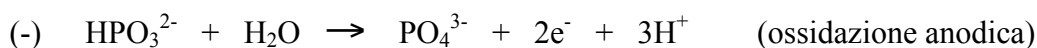
In particolare, nel nostro caso,

a) a pH acido (pH = 3.0) si hanno le seguenti reazioni:



La corrispondente f.e.m. è: **f.e.m.** = $E(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.541 - (-0.789) = 0.248 \text{ Volt}$.

b) a pH alcalino (pH = 12.0) si ha invece:



La corrispondente f.e.m. è: **f.e.m.** = $E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} - E_{(\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-})} = -0.789 - (-1.338) = \mathbf{0.59 \text{ Volt}}$.

5) Una soluzione acquosa del volume di 700 ml, contenente 2.00 g di glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) è stata contaminata accidentalmente da una quantità incognita di saccarosio, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Questa soluzione presenta una pressione osmotica di 492 Torr alla temperatura di 27.0 °C. Calcolare i grammi di saccarosio presente in soluzione (considerare le specie non dissociate).

Soluzione. Dal valore della pressione osmotica si ricava la concentrazione molare totale della soluzione. La pressione osmotica è di $\Pi = 492/760 = 0.647$ atmosfere, alla temperatura di $T = 273.15 + 27.0 = 300.15 \text{ K}$.

Sapendo che: $\Pi = CRT$; si avrà $C = \Pi/RT = 0.647/(0.0821 \times 300.15) = \mathbf{0.0263 \text{ mol/l}}$.

In 700 ml saranno presenti quindi **0.0184** moli totali di zuccheri.

Le moli di glucosio sono $n_{\text{glu}} = 2/180.18 = \mathbf{0.0111 \text{ mol}}$; le moli di saccarosio saranno quindi:

$n_{\text{sac}} = n_{\text{tot}} - n_{\text{glu}} = 0.0184 - 0.0111 = \mathbf{0.00730 \text{ mol}}$. Queste corrisponderanno a $g_{\text{sac}} = 0.00730 \text{ mol} \times 342.34 \text{ uma} = \mathbf{2.50 \text{ g}}$ di saccarosio.

$R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. PA) H = 1.01; C = 12.0; O = 16.00; F = 19.00; Ba = 137.33 uma.