

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 2009/2010.
Soluzioni prima prova scritta, 3 Febbraio 2010.

1) L'etilammina (RNH_2) è una base organica debole, ed il pH di una sua soluzione acquosa 0.50 M è 12.20. Determinare il valore della costante di ionizzazione basica K_b dell'etilammina. Determinare inoltre il pH di una soluzione 0.10 M del cloruro del suo acido coniugato $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$.

Soluzione. In una soluzione con pH = 12.20 si ha $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12.20 = 1.8$; da cui $[\text{OH}^-] = 1.58 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$. L'equilibrio di ionizzazione basico è:



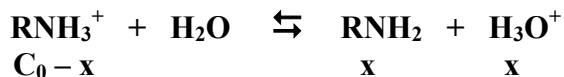
La relativa costante di equilibrio è: $K_b = [\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]/[\text{RNH}_2]$

sostituendo i valori di concentrazione, sapendo che $x = [\text{OH}^-] = 1.58 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_0 = 0.50 \text{ M}$, la concentrazione analitica della base in soluzione, si ha:

$$K_b = x^2/(C_0 - x) = (1.58 \times 10^{-2})^2/(0.50 - 1.58 \times 10^{-2}) = 5.16 \times 10^{-4}.$$

L'uso della formula approssimata: $[\text{OH}^-] = (K_b \times C_0)^{1/2}$, avrebbe fornito un valore di costante $K_b = [\text{OH}^-]^2/C_0 = 5.02 \times 10^{-4}$, in soddisfacente accordo con il valore ottenuto precedentemente, con un errore inferiore al 3 % (L'uso della formula approssimata è corretto, in quanto $C_0/K_b \approx 1000$).

Il cloruro dell'acido coniugato (cloridrato) è un sale con ionizzazione acida, secondo l'equilibrio:



La relativa costante di equilibrio è: $K_a = [\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{RNH}_3^+]$, il cui valore è calcolabile in base alla relazione $K_w = K_a \times K_b$.

Sostituendo i valori si ha $K_a = K_w/K_b = 1.0 \times 10^{-14}/5.16 \times 10^{-4} = 1.94 \times 10^{-11}$.

Anche in questo caso è lecito l'uso della formula approssimata ($C_0/K_a \gg 1000$) per la determinazione della concentrazione idrogenionica della soluzione:

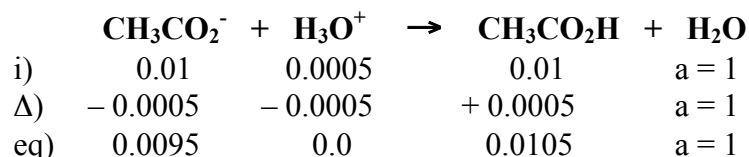
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \times C_0)^{1/2} = (1.94 \times 10^{-11} \times 0.10)^{1/2} = 1.39 \times 10^{-6} \text{ M}; \text{ corrispondenti a } \text{pH} = 5.86.$$

2) Calcolare la variazione di pH che si verifica aggiungendo 5.0 ml di una soluzione 0.10 M di HCl a 100.0 ml di una soluzione tampone 0.10 M in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ e 0.10 M in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Calcolare inoltre la variazione di pH che si verificherebbe nella soluzione tampone iniziale per aggiunta di 5.0 ml di una soluzione 0.20 M di NaOH ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

Soluzione. Mediante l'uso dell'equazione di Henderson-Hasselbach si ricava il pH della soluzione tampone:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]) = 1.8 \times 10^{-5} \times (0.10/0.10) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$; il pH di tale soluzione sarà quindi **pH = 4.74**.

Le moli di H_3O^+ aggiunte alla soluzione sono $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = M \times V = 0.10 \times 0.005 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Le moli di ione acetato e di acido acetico sono, analogamente, **0.010 mol**. Una aggiunta di acido causerà una neutralizzazione della base coniugata (ione acetato) con formazione di un corrispondente numero di moli di acido coniugato (acido acetico):

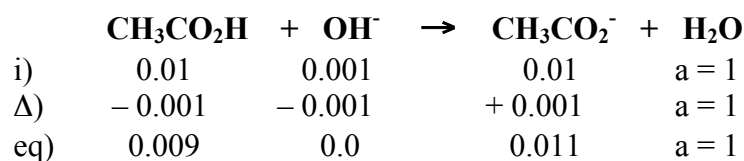


Si può dimostrare che la reazione di un acido forte (H_3O^+) con una base debole (es. ione acetato) è quantitativa.

La concentrazione idrogenionica della soluzione sarà (si ricorda che, per una stessa soluzione, il rapporto tra due concentrazioni corrisponde al rapporto tra le moli):

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]) = 1.8 \times 10^{-5} \times (0.0105/0.0095) = 1.99 \times 10^{-5} \text{ M}$; da cui **pH = 4.70**. La variazione di pH sarà quindi **ΔpH = 4.70 - 4.74 = - 0.04** unità.

Una analoga aggiunta di ioni ossidrile (0.001 moli) neutralizzerà un corrispondente valore di moli di acido, trasformandole nella sua base coniugata, secondo l'equazione:

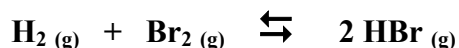


La concentrazione idrogenionica della soluzione sarà:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]) = 1.8 \times 10^{-5} \times (0.009/0.011) = 1.47 \times 10^{-5} \text{ M}$, da cui **pH = 4.83**.

La corrispondente variazione di pH sarà quindi **ΔpH = 4.83 - 4.74 = 0.09** unità.

3) Il valore della costante di equilibrio per la reazione in fase gassosa è $K = 1.50$ alla temperatura di 350 K.



In un recipiente inizialmente vuoto del volume di 25.0 litri vengono introdotte 0.6 moli di HBr e, successivamente, una quantità di H_2 e Br_2 . In seguito a queste aggiunte il valore della pressione del recipiente sale a 1.0 e 1.4 atmosfere, rispettivamente. In base ai dati forniti calcolare la composizione della miscela di reazione all'equilibrio.

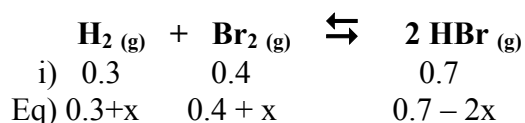
Soluzione. Comparando il valore del quoziente di reazione nelle condizioni iniziali con il valore della costante di equilibrio si stabilisce il verso della reazione. Le pressioni parziali

della miscela di reazione, nelle condizioni iniziali, sono:

$$P_{(\text{HBr})} = nRT/V = 0.6 \times 0.0821 \times 350/25 = \mathbf{0.7 \text{ atm}}; P_{(\text{H}_2)} = 1.0 - 0.7 = \mathbf{0.3 \text{ atm}}; P_{(\text{Br}_2)} = 1.4 - 1.0 = \mathbf{0.4 \text{ atm}}.$$

Prima di procedere alla soluzione dell'esercizio è facile notare che la variazione dei coefficienti stechiometrici delle specie coinvolte nella reazione è $\Delta v = 0$. Questo indica che i valori delle costanti K_c , K_n e K_x , coincidono numericamente con quello della costante termodinamica K_p . Questo implica che si può risolvere il problema lavorando semplicemente con le attività espresse in atmosfere.

Il quoziente di reazione è $Q_R = P_{(\text{HBr})}^2 / (P_{(\text{H}_2)} \times P_{(\text{Br}_2)}) = 0.7^2 / (0.3 \times 0.4) = \mathbf{4.1}$; questo valore è maggiore di quello della costante K_p , indicando che la reazione procederà nel raggiungimento dell'equilibrio verso la formazione di ulteriori reagenti:



Dall'espressione della costante di equilibrio, sostituendo i valori, si ricavano le incognite mediante soluzione del binomio di secondo grado:

$$K_p = P_{(\text{HBr})}^2 / (P_{(\text{H}_2)} \times P_{(\text{Br}_2)}) = (0.7-2x)^2 / ((0.3+x)(0.4+x))$$

Si hanno le soluzioni: $x_1 = \mathbf{0.086}$; $x_2 = 1.22$ (non accettabile). Sostituendo si ricava la composizione della miscela di equilibrio: $P_{(\text{H}_2)} = 0.3 + x = \mathbf{0.386}$; $P_{(\text{Br}_2)} = 0.4 + x = \mathbf{0.486}$; $P_{(\text{HBr})} = 0.7 - 2x = \mathbf{0.528 \text{ atm}}$.

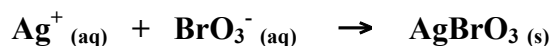
4) Il prodotto di solubilità del bromato di argento è $K_s = 5.2 \cdot 10^{-5}$. Stabilire se si forma un precipitato di bromato di argento quando 40.0 ml di AgNO_3 0.100 M si aggiungono a 60.0 ml di NaBrO_3 0.200 M. Calcolare eventualmente il peso del precipitato, e la concentrazione residua degli ioni Ag^+ e BrO_3^- in soluzione.

Soluzione. Una soluzione di un sale poco solubile raggiunge la saturazione con formazione di precipitato se il prodotto delle concentrazioni delle specie in soluzione supera il valore della costante K_s . Ovvero, condizione generale per tutti gli equilibri, quando $Q_R > K_{\text{eq}}$. Nel nostro caso, mescolando 40 ml di una soluzione 0.10 M di ioni Ag^+ (provenienti dalla dissoluzione completa del nitrato, molto solubile) con 60 ml di una soluzione 0.10 M di ioni BrO_3^- (provenienti dalla solubilizzazione del sale con lo ione sodio, molto solubile) si ha una soluzione finale contenente:

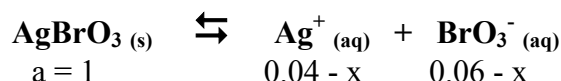
$$[\text{Ag}^+] = n(\text{Ag}^+)/V_{\text{tot}} = 0.04 \times 0.100 / (0.04 + 0.06) = \mathbf{0.04 \text{ mol/l}}$$

$$[\text{BrO}_3^-] = n(\text{BrO}_3^-)/V_{\text{tot}} = 0.06 \times 0.100 / (0.04 + 0.06) = \mathbf{0.06 \text{ mol/l}}$$

Il prodotto di queste concentrazioni è 2.4×10^{-3} , molto maggiore del valore della costante di solubilità. Si ha quindi precipitazione del bromato di argento secondo la reazione:



La concentrazione di ioni argento in equilibrio con l'eccesso di ioni bromato sarà data dall'equilibrio di solubilità:



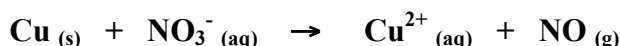
Sostituendo i valori nell'espressione della costante di equilibrio si ha:

$K_s = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = (0.04 - x)(0.06 - x)$; da cui risolvendo l'equazione di secondo grado otteniamo: $x_1 = \mathbf{0.0377}$; $x_2 = 0.0625$ (non accettabile) mol/l.

Le concentrazioni in soluzione saranno quindi: $[\text{Ag}^+] = 0.04 - x = \mathbf{0.0023 \text{ M}}$; $[\text{BrO}_3^-] = 0.06 - x = \mathbf{0.0223 \text{ M}}$.

La massa di bromato di argento precipitato può essere calcolata dalla variazione di concentrazione delle specie in soluzione: $\Delta[\text{Ag}^+] = 0.04 - 0.0023 = 3.77 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$. In 100 ml di soluzione esse saranno $3.77 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Queste saranno corrispondenti alle moli di sale precipitato, di massa $g = 3.77 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 321.9 \text{ uma} = \mathbf{1.213 \text{ g}}$.

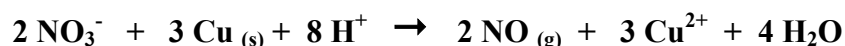
5) Un campione di 12.70 g di rame metallico, contenente impurezze inerti, è stato trattato con 32.82 ml di una soluzione di acido nitrico al 19.0 % in peso ($d = 1.11 \text{ g/ml}$), secondo la reazione (**DA BILANCIARE**, in ambiente acido):



Calcolare la percentuale in peso di rame metallico nel campione.

Soluzione. Dal rapporto stechiometrico, Cu/NO_3^- , calcolabile in base al bilanciamento della reazione redox, si ricavano le moli di rame metallico presenti nel campione. In base a queste si ricaveranno i grammi corrispondenti, e quindi la sua percentuale.

La reazione redox, bilanciata in base ad uno scambio complessivo di 6 elettroni è:



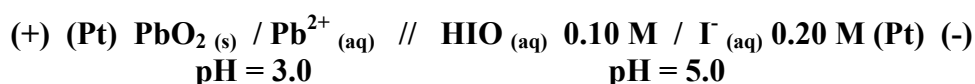
Le moli di ioni nitrato impiegate per l'ossidazione del rame metallico sono ricavabili dal valore della concentrazione della soluzione acida. Un volume, es. 1.0 litri, di tale soluzione pesa: $g = d \times V = 1.11 \text{ g/ml} \times 1000 \text{ ml} = \mathbf{1110 \text{ g}}$. Di questi, il 19.0 % sono costituiti da acido nitrico: $g(\text{HNO}_3) = 19.0 \times 1110/100 = \mathbf{210.9 \text{ g}}$, corrispondenti a $n(\text{HNO}_3) = 210.9/63.02 = \mathbf{3.35 \text{ moli}}$. La concentrazione della soluzione sarà quindi $[\text{HNO}_3] = \mathbf{3.34 \text{ mol/l}}$.

Le moli impiegate per l'ossidazione del rame metallico sono $n(\text{NO}_3^-) = M \times V = 3.35 \times 0.03282 = \mathbf{0.110 \text{ mol}}$.

Le moli di rame ossidate, calcolabili in base al rapporto stechiometrico della reazione redox (2:3) saranno: $n_{\text{Cu}} = 3 \times 0.110/2 = \mathbf{0.165 \text{ mol}}$, corrispondenti a $g_{\text{Cu}} = \mathbf{10.48 \text{ g}}$.

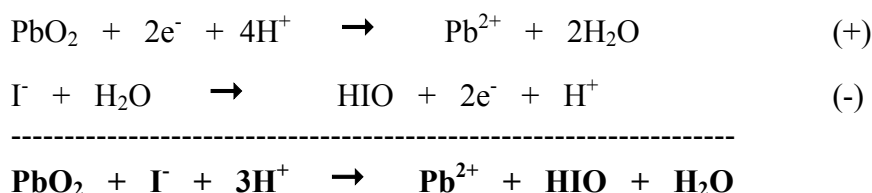
Questi costituiranno lo **82.52 %** del campione.

6) La forza elettromotrice della seguente pila è 0.364 Volt a 25.0 °C.



Stabilire le reazioni che avvengono agli elettrodi, e calcolare la concentrazione degli ioni piombo nel semielemento catodico, sapendo che $E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1.46 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{HIO/I}^-} = 0.987 \text{ V}$.

Soluzione. Al catodo avvengono i processi di riduzione, mentre all'anodo avvengono i processi di ossidazione. La corrispondente reazione, per un complessivo scambio di due elettroni, sarà:



Dal valore della forza elettromotrice si ricava, conoscendo il valore del potenziale anodico, quello del potenziale catodico. Da questo valore si risale alla concentrazione degli ioni piombo della corrispondente soluzione.

Dalla nota equazione di Nernst, si ricava il valore dei potenziali elettrodi:

$E = E^\circ + (0.059/n)\log Q_R^{-1}$; dove Q_R = quoziente di reazione della semireazione elettrodoica considerata, espresso in termini di attività.

Nel nostro caso: $E_{(+)} = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + (0.059/2)\log(a_{\text{PbO}_2}a_{\text{H}^+}^4/a_{\text{Pb}^{2+}})$

$E_{(-)} = E^\circ_{\text{HIO/I}^-} + (0.059/2)\log(a_{\text{HIO}}a_{\text{H}^+}/a_{\text{I}^-})$

Il valore del potenziale anodico, ottenuto sostituendo i valori di concentrazione indicati (attività), e che $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ (pH = 5.0), è:

$$E_{(-)} = 0.987 + (0.059/2)\log(0.10 \times 10^{-5}/0.20) = \mathbf{0.831 \text{ Volt}}$$

Da tale valore, conoscendo la forza elettromotrice del sistema, otteniamo il valore del potenziale catodico:

$$E_{(+)} = \text{f.e.m.} + E_{(-)} = 0.364 + 0.831 = \mathbf{1.195 \text{ Volt.}}$$

Da questo dato si ricava il valore corrispondente della concentrazione degli ioni piombo, sostituendo i valori di attività ($a_{\text{PbO}_2} = 1$, specie solida pura), $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 3.0)

$$E_{(+)} = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + (0.059/2)\log(a_{\text{PbO}_2}a_{\text{H}^+}^4/a_{\text{Pb}^{2+}}) = 1.46 + (0.059/2)\log(1.0 \times 10^{-12}/[\text{Pb}^{2+}])$$

Sostituendo i valori si ha $[\text{Pb}^{2+}] = \mathbf{9.62 \times 10^{-4} \text{ mol/l.}}$

R = 0.0821 l atm K⁻¹mol⁻¹. PA) N = 14.01; O = 16.00; Cu = 63.55; Br = 79.90; Ag = 107.87 u.m.a.
