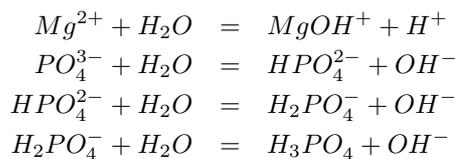


12 luglio 2010

Prova scritta di Chimica Analitica 1 con Laboratorio

1. Scrivete le equazioni per il bilancio di carica e di massa per una soluzione satura del sale poco solubile $Mg_3(PO_4)_2$ in cui si assume che gli ioni prodotti dalla dissoluzione del sale possano ulteriormente reagire secondo:



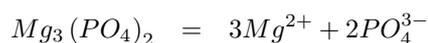
SVOLGIMENTO

Simboli utilizzati:

$[Mg]_T$ concentrazione totale della specie Mg , in mol/L
 $[PO_4]_T$ concentrazione totale del gruppo PO_4 , in mol/L

Per il bilancio di massa si puo' ragionare come segue.

Siccome i raggruppamenti atomici Mg e PO_4 si originano **solo** dalla dissoluzione del sale, deve essere:



$$2[Mg]_T = 3[PO_4]_T$$

E' immediato osservare che:

$$\begin{aligned}[Mg]_T &= [Mg^{2+}] + [MgOH^+] \\[PO_4]_T &= [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]\end{aligned}$$

Quindi l'equazione del bilancio di massa e':

$$2([Mg^{2+}] + [MgOH^+]) = 3([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4])$$

Per il bilancio di carica e' sufficiente contare tutte le specie cariche e tenere conto delle eventuali cariche ioniche multiple:



2. Dimostrate che, per una soluzione di un solo soluto in un solvente, detta x la frazione molare del soluto, d la densita' della soluzione in g/mL , M la massa molare del soluto in g/mol ed M_S quella del solvente nella stessa unita' di misura, la molarita' C del soluto e' data dalla seguente espressione:

$$C = \frac{1}{10^{-3} \times (M + (\frac{1}{x} - 1) M_S) \frac{1}{d}}$$

SVOLGIMENTO

Simboli usati:

x	frazione molare del soluto
d	densita' della soluzione in g/mL (ovvero in kg/L)
M	massa molare del soluto in g/mol
M_S	massa molare del solvente in g/mol
C	concentrazione molare
V	volume della soluzione in L
G^{kg}	massa della soluzione in kg
G^g	massa della soluzione in g
G_{soluto}^g	massa del soluto in g
$G_{solvente}^g$	massa del solvente in g
n	numero di moli del soluto
n_S	numero di moli del solvente

Partendo dalla definizione:

$$C = \frac{n}{V}$$

Esprimiamo il volume della soluzione in funzione della sua massa:

$$= \frac{n}{G^{kg} \frac{1}{d}}$$

Ora esprimiamo la massa in kg in funzione della massa in g :

$$= \frac{n}{10^{-3} G^g \frac{1}{d}}$$

La massa della soluzione si può ora esprimere come somma delle masse di soluto e solvente:

$$= \frac{n}{10^{-3} (G_{\text{soluto}}^g + G_{\text{solvente}}^g) \frac{1}{d}}$$

Ovvero, utilizzando il numero di moli:

$$= \frac{n}{10^{-3} (nM + n_S M_S) \frac{1}{d}}$$

Ora dividiamo numeratore e denominatore per $(n + n_S)$:

$$= \frac{\frac{n}{n+n_S}}{10^{-3} \left(\frac{n}{n+n_S} M + \frac{n_S}{n+n_S} M_S \right) \frac{1}{d}}$$

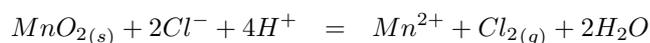
Il termine $n/(n + n_S)$ è semplicemente la frazione molare x ; il termine $n_S/(n + n_S)$ è la frazione molare del solvente che, essendo presente un solo soluto, si può scrivere come $1 - x$. Quindi:

$$= \frac{x}{10^{-3} (xM + (1 - x) M_S) \frac{1}{d}}$$

Non resta che dividere numeratore e denominatore per x per ottenere l'espressione richiesta:

$$= \frac{1}{10^{-3} \left(M + \left(\frac{1}{x} - 1 \right) M_S \right) \frac{1}{d}}$$

3. Lo ione cloruro viene ossidato quantitativamente a cloro elementare dal diossido di manganese secondo la seguente equazione:



La massa di MnO_2 non reagito viene determinata a fine reazione.

Usate i seguenti dati per calcolare la percentuale in massa del composto $NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O$ contenuto in un campione incognito.

massa del campione	0.9471 g
massa di MnO_2 totale usata	0.5382 g
massa di MnO_2 non reagita	0.2619 g
massa molare $NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O$	291.183 g/mol
massa molare MnO_2	86.937 g/mol

SVOLGIMENTO

Dati:

G	0.9471 g
G_1	0.5382 g
G_2	0.2619 g
$M_{NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O}$	291.183 g/mol
M_{MnO_2}	86.937 g/mol

Altri simboli:

P	la percentuale in masa cercata
$G_{NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O}$	la massa di $NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in g
n	numero di moli di $NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O$
n_{Cl^-}	numero di moli di Cl^- reagite
n_{MnO_2}	numero di moli di MnO_2 reagite
G_{MnO_2}	massa di MnO_2 reagita in g

Partendo dalla definizione:

$$P = 100 \frac{G_{NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O}}{G}$$

Esprimiamo la massa in funzione del numero di moli:

$$= 100 \frac{n M_{NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O}}{G}$$

Dalla stechiometria del composto di nichel possiamo esprimere n in funzione del numero di moli di Cl in esso contenuto che e' uguale al numero di moli di ioni cloruro reagito:

$$= 100 \frac{\frac{n_{Cl^-}}{3} M_{NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O}}{G}$$

Dalla stechiometria della reazione, possiamo esprimere n_{Cl^-} in funzione del numero di moli di MnO_2 reagito:

$$= 100 \frac{\frac{2n_{MnO_2}}{3} M_{NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O}}{G}$$

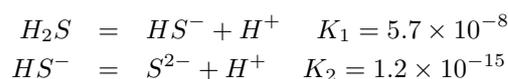
Il numero di moli di MnO_2 si puo' esprimere in funzione della massa di MnO_2 reagita:

$$= 100 \frac{\frac{2 \frac{G_{MnO_2}}{M_{MnO_2}}}{3} M_{NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O}}{G}$$

Infine, la massa di MnO_2 reagita e' data dalla differenza fra la massa totale posta a reagire e quella non reagita:

$$\begin{aligned} &= 100 \frac{\frac{2 \frac{G_1 - G_2}{M_{MnO_2}}}{3} M_{NH_4Cl \cdot NiCl_2 \cdot 6H_2O}}{G} \\ &= 100 \times \frac{\frac{2 \times \frac{0.5382 - 0.2619}{86.937}}{3} \times 291.183}{0.9471} \\ &= 65.14 \% \end{aligned}$$

4. La precipitazione dei solfuri metallici viene normalmente effettuata saturando la soluzione con $H_2S_{(g)}$. In tal modo la concentrazione di H_2S indissociato in soluzione rimane fissata ad un valore costante di 0.1 mol/L . Gli ioni solfuro necessari alla precipitazione vengono prodotti dalla ionizzazione acida di H_2S :



e la loro concentrazione viene controllata attraverso il pH .

Calcolate il pH a cui deve essere tamponata una soluzione contenente ioni Pb^{2+} affinche', saturandola con $H_2S_{(g)}$, si abbia la precipitazione di PbS e la concentrazione residua di ioni piombo in soluzione sia uguale o inferiore a $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

Il prodotto di solubilita' di PbS e' $K_{SP} = 7.0 \times 10^{-28}$.

SVOLGIMENTO

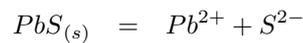
Dati:

$$\begin{array}{rcl}
C_{H_2S}^{\circ} & 0.1 \text{ mol/L} & \\
K_1 & 5.7 \times 10^{-8} & \\
K_2 & 1.2 \times 10^{-15} & \\
C_{\text{MAX}, Pb^{2+}} & 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L} & \\
K_{SP} & 7.0 \times 10^{-28} &
\end{array}$$

Altri simboli:

$C_{\text{MIN}, S^{2-}}$ concentrazione minima di ioni solfuro necessaria in mol/L

Innanzitutto calcoliamo la concentrazione minima di equilibrio di ioni solfuro che determina una concentrazione massima di ioni piombo pari a quella data. Evidentemente, dovrà essere:



$$K_{SP} = C_{\text{MAX}, Pb^{2+}} C_{\text{MIN}, S^{2-}}$$

da cui:

$$C_{\text{MIN}, S^{2-}} = \frac{K_{SP}}{C_{\text{MAX}, Pb^{2+}}}$$

Ora si tratta di trovare una relazione fra il pH , ovvero la concentrazione di ioni idronio, e la concentrazione di ioni solfuro.

Sapendo che la concentrazione di H_2S indissociato è mantenuta costante al valore di saturazione, possiamo sommare le equazioni delle due ionizzazioni acide per ottenere:

$$\begin{array}{rcl}
H_2S & = & HS^- + H^+ \quad K_1 = 5.7 \times 10^{-8} \\
HS^- & = & S^{2-} + H^+ \quad K_2 = 1.2 \times 10^{-15} \\
\hline
H_2S & = & S^{2-} + 2H^+ \quad K = K_1 K_2
\end{array}$$

La legge dell'azione di massa per la reazione somma è:

$$K_1 K_2 = \frac{[S^{2-}] [H^+]^2}{[H_2S]}$$

Allora, ponendo $[S^{2-}] = C_{\text{MIN}, S^{2-}}$ e $[H_2S] = C_{H_2S}^{\circ}$, si ottiene il pH cercato:

$$K_1 K_2 = \frac{C_{\text{MIN}, S^{2-}} [H^+]^2}{C_{H_2S}^\circ}$$

$$[H^+]^2 = K_1 K_2 \frac{C_{H_2S}^\circ}{C_{\text{MIN}, S^{2-}}}$$

$$= K_1 K_2 \frac{C_{H_2S}^\circ}{\frac{K_{SP}}{C_{\text{MAX}, Pb^{2+}}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2 \frac{C_{H_2S}^\circ}{\frac{K_{SP}}{C_{\text{MAX}, Pb^{2+}}}}}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$= -\log \sqrt{K_1 K_2 \frac{C_{H_2S}^\circ}{\frac{K_{SP}}{C_{\text{MAX}, Pb^{2+}}}}}$$

$$= -\log \sqrt{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15} \frac{0.1}{\frac{7.0 \times 10^{-28}}{1.0 \times 10^{-6}}}}$$

$$= 1.01$$

5. Il fosforo presente in un campione di concime avente massa 0.7104 g viene trasformato in $H_2PO_4^-$ e titolato con 35.02 mL di una soluzione di $AgNO_3$ 0.090 mol/L secondo l'equazione:



Calcolate la composizione in fosforo nel campione esprimendola come percentuale in massa di P_2O_5 .

Massa molare di P_2O_5 : 141.945 g/mol.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{aligned} G & 0.7104 \text{ g} \\ C_{AgNO_3}^\circ & 0.090 \text{ mol/L} \\ V_E & 35.02 \text{ mL} = 35.02 \times 10^{-3} \text{ L} \\ M_{P_2O_5} & 141.945 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Altri simboli:

P	la percentuale in massa cercata
$G_{P_2O_5}$	massa di P_2O_5 in g
$n_{P_2O_5}$	numero di moli di P_2O_5
$n_{H_2PO_4^-}$	numero di moli di $H_2PO_4^-$
n_{Ag^+}	numero di moli di Ag^+

Partiamo dalla definizione:

$$P = 100 \frac{G_{P_2O_5}}{G}$$

Ora esprimiamo la massa in funzione del numero di moli:

$$= 100 \frac{n_{P_2O_5} M_{P_2O_5}}{G}$$

Il numero di moli di P_2O_5 deve essere la meta' di quello di $H_2PO_4^-$:

$$= 100 \frac{\frac{1}{2} n_{H_2PO_4^-} M_{P_2O_5}}{G}$$

A sua volta, il numero di moli di $H_2PO_4^-$ e' pari a 1/3 di quello di ioni argento (dalla stechiometria della reazione su cui si basa la titolazione):

$$= 100 \frac{\frac{1}{2} \frac{1}{3} n_{Ag^+} M_{P_2O_5}}{G}$$

Infine, resta da esprimere il numero di moli degli ioni argento in funzione della loro concentrazione nella soluzione titolante:

$$\begin{aligned}
 &= 100 \frac{\frac{1}{2} \frac{1}{3} C_{AgNO_3}^o V_E M_{P_2O_5}}{G} \\
 &= 100 \frac{\frac{1}{2} \frac{1}{3} 0.090 \times 35.02 \times 10^{-3} \times 141.945}{0.7104} \\
 &= 10.50 \%
 \end{aligned}$$

6. Calcolate il pH di una soluzione che si ottiene mescolando 30.0 mL di una soluzione di $NaOH$ 0.40 mol/L con 20.0 mL di una soluzione di acido fosforico:

- 0.20 mol/L
- 0.75 mol/L

Costanti di ionizzazione acida dell'acido fosforico:

$$\begin{aligned}K_1 & 7.11 \times 10^{-3} \\K_2 & 6.34 \times 10^{-8} \\K_3 & 4.2 \times 10^{-13}\end{aligned}$$

Costante di autoprotolisi dell'acqua: $K_W = 1 \times 10^{-14}$.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{aligned}C_{NaOH}^{\circ} & 0.40 \text{ mol/L} \\V_{NaOH} & 30.0 \text{ mL} = 30.0 \times 10^{-3} \text{ L} \\V_{H_3PO_4} & 20.0 \text{ mL} = 20.0 \times 10^{-3} \text{ L} \\C_{H_3PO_4,1}^{\circ} & 0.20 \text{ mol/L} \\C_{H_3PO_4,2}^{\circ} & 0.75 \text{ mol/L} \\K_1 & 7.11 \times 10^{-3} \\K_2 & 6.34 \times 10^{-8} \\K_3 & 4.2 \times 10^{-13} \\K_W & 1 \times 10^{-14}\end{aligned}$$

Altri simboli:

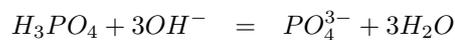
$$\begin{aligned}C^* & \text{ concentrazione dopo mescolamento in mol/L} \\n_{H_3PO_4} & \text{ numero di moli di } H_3PO_4 \\n_{OH^-} & \text{ numero di moli di } OH^-\end{aligned}$$

Caso a.

Calcoliamo per prima cosa il rapporto R fra il numero di moli di $NaOH$ e H_3PO_4 :

$$\begin{aligned}R &= \frac{n_{OH^-}}{n_{H_3PO_4}} \\&= \frac{C_{NaOH}^{\circ} V_{NaOH}}{C_{H_3PO_4,1}^{\circ} V_{H_3PO_4}} \\&= \frac{0.40 \times 30.0 \times 10^{-3}}{0.20 \times 20.0 \times 10^{-3}} \\&= 3.00\end{aligned}$$

Quindi in questo caso l'idrossido di sodio e' nella quantita' stechiometrica per deprotonare completamente l'acido fosforico:



Applicando la proprietà delle condizioni iniziali equivalenti vista durante il corso, si può considerare il sistema costituito da una soluzione contenente solo ione PO_4^{3-} in concentrazione:

$$C^* = \frac{C_{H_3PO_4,1}^{\circ} V_{H_3PO_4}}{V_{H_3PO_4} + V_{NaOH}}$$

Sempre durante il corso, si è visto che il calcolo del pH per questa soluzione si può approssimare molto bene considerando PO_4^{3-} come una base monoprotica con costante di ionizzazione basica uguale a quella di PO_4^{3-} , cioè:

$$K_B = \frac{K_W}{K_3}$$

Infine, si è visto che, trascurando la quantità di PO_4^{3-} che reagisce, l'espressione che fornisce la concentrazione approssimata di equilibrio degli ioni ossidrilici è:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{K_B C^*} \\ &= \sqrt{\frac{K_W}{K_3} \frac{C_{H_3PO_4,1}^{\circ} V_{H_3PO_4}}{V_{H_3PO_4} + V_{NaOH}}} \\ pOH &= -\log \sqrt{\frac{K_W}{K_3} \frac{C_{H_3PO_4,1}^{\circ} V_{H_3PO_4}}{V_{H_3PO_4} + V_{NaOH}}} \\ pH &= pK_W - pOH \\ &= -\log K_W - \left(-\log \sqrt{\frac{K_W}{K_3} \frac{C_{H_3PO_4,1}^{\circ} V_{H_3PO_4}}{V_{H_3PO_4} + V_{NaOH}}} \right) \\ &= -\log (1.0 \times 10^{-14}) - \left(-\log \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.2 \times 10^{-13}} \frac{0.20 \times 20.0 \times 10^{-3}}{20.0 \times 10^{-3} + 30.0 \times 10^{-3}}} \right) \\ &= 12.64 \end{aligned}$$

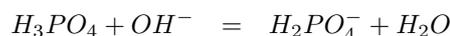
Caso b.

Calcoliamo anche ora il rapporto R fra il numero di moli di $NaOH$ e H_3PO_4 :

$$\begin{aligned} R &= \frac{n_{OH^-}}{n_{H_3PO_4}} \\ &= \frac{C_{NaOH}^{\circ} V_{NaOH}}{C_{H_3PO_4,1}^{\circ} V_{H_3PO_4}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{0.40 \times 30.0 \times 10^{-3}}{0.75 \times 20.0 \times 10^{-3}} \\
&= 0.80
\end{aligned}$$

Quindi in questo caso l'idrossido di sodio e' in difetto stechiometrico rispetto alla quantita' necessaria per la prima deprotonazione. Si avra' pertanto una parziale trasformazione dell'acido fosforico iniziale in ione diidrogeno fosfato:



E' banale rendersi conto che la costante della reazione sopra rappresentata e' molto grande, per cui la reazione si puo' assumere completa. Allora, ragionando sul numero di moli, si avra':

$$\begin{array}{rcccl}
& H_3PO_4 & + OH^- & = & H_2PO_4^- + H_2O \\
t = 0 & n_{H_3PO_4} & n_{OH^-} & & 0 \\
t = \infty & n_{H_3PO_4} - n_{OH^-} & \approx 0 & & n_{OH^-}
\end{array}$$

La soluzione e' una soluzione tampone basata sulla coppia coniugata $H_3PO_4/H_2PO_4^-$. Quindi il calcolo del pH e' immediato:

$$\begin{aligned}
pH &= pK_1 - \log \frac{n_{H_3PO_4} - n_{OH^-}}{n_{OH^-}} \\
&= -\log K_1 - \log \frac{C_{H_3PO_4,2}^\circ V_{H_3PO_4} - C_{NaOH}^\circ V_{NaOH}}{C_{NaOH}^\circ V_{NaOH}} \\
&= -\log (7.11 \times 10^{-3}) - \log \frac{0.75 \times 20.0 \times 10^{-3} - 0.40 \times 30.0 \times 10^{-3}}{0.40 \times 30.0 \times 10^{-3}} \\
&= 2.75
\end{aligned}$$

7. Calcolate la concentrazione di equilibrio del monoanione dell'acido tartarico (un acido debole diprotico con $K_1 = 9.2 \times 10^{-4}$ e $K_2 = 4.31 \times 10^{-5}$) in una soluzione tamponata a $pH = 4.00$ in cui e' stata posta una concentrazione iniziale pari a 0.040 mol/L dell'acido.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{array}{ll}
K_1 & 9.2 \times 10^{-4} \\
K_2 & 4.31 \times 10^{-5} \\
pH & 4.00 \\
C_{AH_2}^\circ & 0.040 \text{ mol/L}
\end{array}$$

Altri simboli:

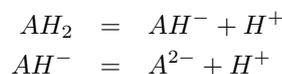
α_{AH^-} frazione di AH^- rispetto alla concentrazione totale

Durante il corso si e' visto che e' facile ricavare l'espressione per la frazione di ciascuna forma di un sistema acido base rispetto alla concentrazione totale delle varie forme se il pH e' fissato, come in questo caso.

Allora, possiamo esprimere la concentrazione di equilibrio cercata come:

$$[AH^-] = \alpha_{AH^-} C_{AH_2}^{\circ}$$

La frazione α_{AH^-} si ricava facilmente dalle espressioni delle leggi dell'azione di massa per le due ionizzazioni acide:



$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[AH^-][H^+]}{[AH_2]} \\ K_2 &= \frac{[A^{2-}][H^+]}{[AH^-]} \end{aligned}$$

Sfruttando quanto sopra, per α_{AH^-} si ottiene:

$$\begin{aligned} \alpha_{AH^-} &= \frac{[AH^-]}{[AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]} \\ &= \frac{1}{\frac{[AH_2]}{[AH^-]} + 1 + \frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}} \\ &= \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}} \\ &= \frac{1}{\frac{10^{-pH}}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{10^{-pH}}} \end{aligned}$$

E quindi:

$$\begin{aligned} [AH^-] &= C_{AH_2}^{\circ} \frac{1}{\frac{10^{-pH}}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{10^{-pH}}} \\ &= 0.040 \frac{1}{\frac{10^{-4.00}}{9.2 \times 10^{-4}} + 1 + \frac{4.31 \times 10^{-5}}{10^{-4.00}}} \\ &= 0.026 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

8. Tutti gli ioni solfato presenti in un campione incognito avente massa 0.2057 g sono stati precipitati sotto forma di $BaSO_4$ utilizzando un eccesso di una soluzione del complesso BaY^{2-} (dove Y^{4-} e' il tetraanione dell'*EDTA*). L'*EDTA* liberato presente nella soluzione dopo che il solido e' stato separato per filtrazione ha richiesto 31.79 mL di una soluzione 0.02644 mol/L di ioni magnesio per la sua titolazione.

Calcolate la composizione in solfato nel campione originario esprimendola come percentuale in massa di Na_2SO_4 (massa molare: 142.042 g/mol).

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{aligned} G & 0.2057\text{ g} \\ C_{Mg^{2+}}^o & 0.02644\text{ mol/L} \\ V_E & 31.79\text{ mL} = 31.79 \times 10^{-3}\text{ L} \\ M_{Na_2SO_4} & 142.042\text{ g/mol} \end{aligned}$$

Altri simboli:

$$\begin{aligned} P & \text{ la percentuale in massa cercata} \\ G_{Na_2SO_4} & \text{ massa di } Na_2SO_4 \text{ in } g \\ n_{SO_4^{2-}} & \text{ numero di moli di ioni solfato} \\ n_{Ba^{2+}} & \text{ numero di moli di ioni bario reagito} \\ n_{EDTA} & \text{ numero di moli di } EDTA \text{ liberato} \\ n_{Mg^{2+}} & \text{ numero di moli di ioni magnesio} \end{aligned}$$

Si tratta di quella che durante il corso e' stata definita come una titolazione indiretta.

In pratica, una frazione del complesso BaY^{2-} reagisce con gli ioni solfato secondo:



L'*EDTA* liberato viene poi titolato con gli ioni magnesio.

Alla luce di cio' si ha:

$$\begin{aligned} P &= 100 \frac{G_{Na_2SO_4}}{G} \\ &= 100 \frac{n_{SO_4^{2-}} M_{Na_2SO_4}}{G} \\ &= 100 \frac{n_{Ba^{2+}} M_{Na_2SO_4}}{G} \\ &= 100 \frac{n_{EDTA} M_{Na_2SO_4}}{G} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 100 \frac{n_{Mg^{2+}} M_{Na_2SO_4}}{G} \\
&= 100 \frac{C_{Mg^{2+}}^\circ V_E M_{Na_2SO_4}}{G} \\
&= 100 \frac{0.02644 \times 31.79 \times 10^{-3} \times 142.042}{0.2057} \\
&= 58.04 \%
\end{aligned}$$

9. A 298.0 K la costante di formazione del complesso $Zn(NH_3)_4^{2+}$ e' $K = 2.5 \times 10^9$ e il potenziale standard di riduzione della coppia redox $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ e' $E_{Zn^{2+}/Zn_{(s)}}^\circ = -0.763 V$.

Calcolate il potenziale standard a 298 K della coppia redox $Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn_{(s)}$.

Costante universale dei gas: $R = 8.314 J/(mol K)$

Costante di Faraday: $F = 96485 C/mol$.

SVOLGIMENTO

Dati:

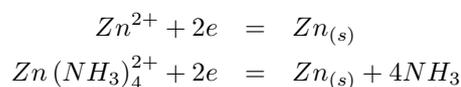
$$\begin{aligned}
T & 298.0 K \\
R & 8.314 J/(mol K) \\
F & 96485 C/mol \\
K & 2.5 \times 10^9
\end{aligned}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn_{(s)}}^\circ = -0.763 V$$

Altri simboli:

$$\begin{aligned}
E_{Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn_{(s)}}^\circ & \text{ il potenziale standard cercato in } V \\
E & \text{ potenziale elettrodico di equilibrio in } V \\
n & \text{ numero di elettroni scambiati}
\end{aligned}$$

Le semireazioni che caratterizzano le due coppie redox sono:



Consideriamo una semicella costituita da un filo di zinco immerso in una soluzione contenente ioni zinco e ammoniaca. Tale semicella contiene entrambe le coppie redox in questione e, in condizioni di equilibrio, il potenziale elettrodico E sara' tale da soddisfare contemporaneamente le espressioni della legge di Nernst per entrambe le coppie.

In altri termini deve valere:

$$\begin{aligned}
E &= E_{Zn^{2+}/Zn(s)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [Zn^{2+}] \\
&= E_{Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn(s)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4}
\end{aligned}$$

Non resta che uguagliare i due secondi membri, isolare l'incognita e riarrangiare i termini logaritmici in modo da far comparire la costante di formazione data:

$$E_{Zn^{2+}/Zn(s)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [Zn^{2+}] = E_{Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn(s)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4}$$

$$\begin{aligned}
E_{Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn(s)}^{\circ} &= E_{Zn^{2+}/Zn(s)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \left(\ln [Zn^{2+}] - \ln \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4} \right) \\
&= E_{Zn^{2+}/Zn(s)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} \right) \\
&= E_{Zn^{2+}/Zn(s)}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{1}{K} \right) \\
&= -0.763 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96485} \left(\ln \frac{1}{2.5 \times 10^9} \right) \\
&= -1.041 \text{ V}
\end{aligned}$$

10. Una cella elettrochimica a 298.0 K e' costituita da un elettrodo di riferimento a calomelano ($E_{RIF} = 0.2444 \text{ V}$ rispetto all'SHE) e da un elettrodo indicatore consistente in un filo di argento immerso in una soluzione contenente una concentrazione incognita di ioni SCN^- .

La differenza fra il potenziale elettrodo dell'elettrodo indicatore e quello del riferimento in condizioni di equilibrio risulta essere -0.0743 V .

Sapendo che il potenziale standard della coppia $Ag^+/Ag(s)$ e' 0.799 V e che il prodotto di solubilita' di $AgSCN$ e' $K_{SP} = 1.1 \times 10^{-12}$, ricavate il valore di $pSCN$ ($= -\log [SCN^-]$) nella soluzione.

Costante universale dei gas: $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$

Costante di Faraday: $F = 96485 \text{ C/mol}$.

SVOLGIMENTO

Dati:

$$\begin{aligned} T & 298.0 \text{ K} \\ R & 8.314 \text{ J/(mol K)} \\ F & 96485 \text{ C/mol} \\ E_{RIF} & 0.2444 \text{ V} \\ ddp & -0.0743 \text{ V} \\ E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ & 0.799 \text{ V} \\ K_{SP} & 1.1 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

Altri simboli:

E_{IND} potenziale elettrodo di equilibrio dell'elettrodo indicatore in V

Per ottenere il risultato basta scrivere la differenza di potenziale misurata utilizzando l'equazione di Nernst per l'elettrodo indicatore:

$$\begin{aligned} ddp &= E_{IND} - E_{RIF} \\ &= E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+] - E_{RIF} \end{aligned}$$

Naturalmente, la concentrazione degli ioni argento puo' essere espressa in funzione di quella degli ioni SCN^- tramite il prodotto di solubilita':

$$\begin{aligned} AgSCN_{(s)} &= Ag^+ + SCN^- \\ K_{SP} &= [Ag^+] [SCN^-] \end{aligned}$$

Quindi:

$$\begin{aligned} ddp &= E_{IND} - E_{RIF} \\ &= E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{SP}}{[SCN^-]} - E_{RIF} \\ &= E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[SCN^-]}{K_{SP}} - E_{RIF} \\ \frac{RT}{F} \ln \frac{[SCN^-]}{K_{SP}} &= E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ - E_{RIF} - ddp \\ \ln \frac{[SCN^-]}{K_{SP}} &= \frac{F}{RT} \left(E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ - E_{RIF} - ddp \right) \\ \frac{[SCN^-]}{K_{SP}} &= \exp \left(\frac{F}{RT} \left(E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ - E_{RIF} - ddp \right) \right) \\ [SCN^-] &= K_{SP} \exp \left(\frac{F}{RT} \left(E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ - E_{RIF} - ddp \right) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
pSCN &= -\log [SCN^-] \\
&= -\log \left(K_{SP} \exp \left(\frac{F}{RT} \left(E_{Ag^+/Ag(s)}^\circ - E_{RIF} - ddp \right) \right) \right) \\
&= -\log \left(1.1 \times 10^{-12} \times \exp \left(\frac{96485}{8.314 \times 298.0} (0.799 - 0.2444 - (-0.0743)) \right) \right) \\
&= 1.32
\end{aligned}$$