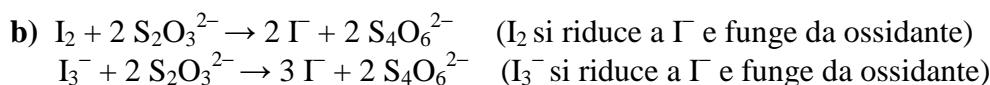


Problema 18 Iodine equilibrium

a) Nell'equilibrio omogeneo lo ione ioduro Γ si comporta da base di Lewis cedendo una coppia di elettroni allo iodio molecolare I_2 che quindi ha carattere di acido di Lewis.



Gli atomi di zolfo in $S_2O_3^{2-}$ hanno numero di ossidazione +2.

Gli atomi di zolfo in $S_4O_6^{2-}$ hanno in media numero di ossidazione +2,5 : +5 i due atomi di zolfo legati agli ossigeni e 0 gli altri due atomi legati con altri atomi di zolfo.

c) Dalla legge di Beer $A = \epsilon b C$, nota l'assorbanza (A), il coefficiente di estinzione molare (ϵ) e il cammino ottico (b), si ottiene una concentrazione di I_2 nei 100 mL di soluzione in CH_2Cl_2 pari a $5,97 \cdot 10^{-4}$ M ovvero un numero di moli pari a $5,97 \cdot 10^{-5}$ mol.

Queste moli sono quelle contenute nei 5 mL di fase organica estratta, per cui la concentrazione di I_2 in CH_2Cl_2 :

$$[I_2]_{(org)} = (5,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol}) / (5 \cdot 10^{-3} \text{ L}) = 0,012 \text{ M}$$

La concentrazione di I_2 nella soluzione acquosa è :

$$[I_2]_{(acq)} = [I_2]_{(org)} / K_d \quad [I_2]_{(acq)} = 5,97 \cdot 10^{-5} \text{ M} / 150 \quad [I_2]_{(acq)} = 7,96 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

d) Le moli di $S_2O_3^{2-}$ richieste per ridurre I_2 e I_3^- sono: $n = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ mol/L} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.
Dato il rapporto stechiometrico di entrambe le reazioni, le moli totali di I_2 e I_3^- sono la metà di quelle di $S_2O_3^{2-}$ ovvero $1,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Sapendo che $[I_2]_{(acq)} = 7,96 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ e che abbiamo prelevato un'aliquota da 25 mL della soluzione acquosa, le moli di I_2 sono $1,99 \cdot 10^{-6}$ (basta fare $M \cdot V$); sottraendo alle moli totali di I_2 e I_3^- quelle di I_2 si ottengono le moli di I_3^- : $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Le moli di Γ nell'intera soluzione acquosa sono $50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ M} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Nell'aliquota da 25 mL saranno la metà ovvero $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Di queste $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ sono state impiegate nella formazione di I_3^- per cui quelle che restano in soluzione si ottengono per sottrazione ($2,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$).

Le concentrazioni delle specie si ottengono dividendo per il volume di 25 mL:

$$[I_2]_{(acq)} = 7,96 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[I_3^-]_{(acq)} = 5,40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\Gamma]_{(acq)} = 9,44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La costante dell'equilibrio omogeneo è :

$$K_e = [I_3^-] / ([\Gamma] [I_2]) = 719,2$$

e) Calcolare $\Delta_f G^\circ(I_2 \text{ org})$ sapendo che $\Delta_f G^\circ(I_2 \text{ acq}) = 16,4 \text{ kJ/mol}$.

Per l'equilibrio $I_2(acq) \rightarrow I_2(org)$

la variazione di energia libera della reazione vale:

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ(I_2 \text{ org}) - \Delta_f G^\circ(I_2 \text{ acq}) = -RT \ln K_d$$

Sostituendo $\Delta_f G^\circ(I_2 \text{ acq}) = 16,4 \text{ kJ/mol}$, $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$, $T = 298 \text{ K}$ e $K_d = 150$ si ottiene:

$$\Delta_f G^\circ(I_2 \text{ org}) = 4 \text{ kJ/mol}$$

Soluzione proposta da

Valerio Fasano

ex allievo dell' ITIS "Luigi Dell' Erba" di Castellana Grotte