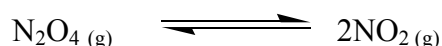


**Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Facoltà di Scienze MFN
Corso di Laurea Triennale in Chimica Applicata, Sede di Ceccano
Insegnamento di Chimica Generale e Laboratorio (A.A. 2007-08)**

Prima Prova Scritta, Sessione del 28 Febbraio 2008

1) In un recipiente inizialmente vuoto, del volume di 50.0 litri, sono state introdotte 5.00 moli di biossido di azoto, a $T = 500$ K. Si instaura la seguente reazione di equilibrio in fase gassosa:



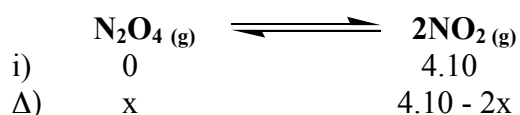
Sapendo che la costante di equilibrio, alla temperatura indicata è $K_p = 2.0$, calcolare le pressioni parziali della miscela di equilibrio.

Discutere inoltre, in termini qualitativi, lo spostamento dell'equilibrio in seguito a) ad aggiunta di moli di tetrossido di diazoto, e b) in seguito ad un aumento della pressione totale del recipiente di reazione.

Soluzione.

La pressione iniziale di NO_2 si calcola mediante l'equazione di stato dei gas ideali, $PV = nRT$, alla temperatura e volume del recipiente di reazione.

$P_{\text{NO}} = 5 \times 0.0821 \times 500 / 50 = 4.10$ atm; l'attività di N_2O_4 è inizialmente nulla. Il quoziente di reazione, di conseguenza, è maggiore della costante di equilibrio ($Q_r = \infty$), e la reazione procederà verso la formazione dei reagenti.



Sostituendo tali valori nella costante di equilibrio si ottiene il polinomio di secondo grado:

$$K_p = (4.10 - 2x)^2 / x$$

Le corrispondenti soluzioni saranno: $x_1 = 1.25$; $x_2 = 3.35$ (non accettabile), da cui:

$$P_{\text{NO}_2} = 4.10 - 2x = \mathbf{1.6 \text{ atm}}; P_{\text{N}_2\text{O}_4} = x = \mathbf{1.25 \text{ atm}}.$$

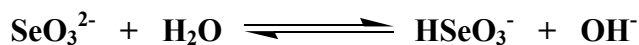
Una aggiunta di moli di N_2O_4 causerà un aumento dell'attività dei reagenti che provoca una retrocessione dell'equilibrio verso i prodotti ($Q_r < K_p$).

La reazione presenta una variazione dei coefficienti stechiometrici $\Delta v = 1$, un aumento della pressione del recipiente di reazione avrà l'effetto di far retrocedere l'equilibrio verso i reagenti. Una diminuzione di pressione invece, causerà uno spostamento verso prodotti.

2) L'acido selenioso, H_2SeO_3 , è un acido diprotico debole con $K_{a1} = 3.5 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-8}$. Calcolare il pH di una soluzione contenente 0.10 moli/litro di selenito di dipotassio, K_2SeO_3 . A 100 ml di tale soluzione sono stati successivamente aggiunti 5.0 ml di HNO_3 1.0 M. Calcolare il pH della soluzione finale (trascurare la variazione di volume).

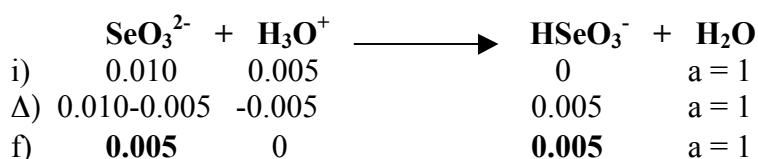
Soluzione.

Il selenito di potassio è un sale che si dissocia completamente in acqua per dare SeO_3^{2-} , la base coniugata dell'acido HSeO_3^- . Lo ione selenito darà quindi una reazione di ionizzazione basica, secondo il seguente equilibrio:



La corrispondente costante di equilibrio sarà data da $K_{b2} = K_w/K_{a2} = 10^{-14}/5.0 \times 10^{-8} = 2.0 \times 10^{-7}$. Si ha quindi: $[\text{OH}^-] = (K_{b2} \times C)^{1/2} = (2.0 \times 10^{-7} \times 0.1)^{1/2} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$. Il corrispondente $\text{pOH} = 3.85$, da cui **pH = 10.15**.

L'acido nitrico è un acido forte che dissocia completamente in acqua, dando $\text{H}_3\text{O}^+ = 0.005 \times 1.0 = \mathbf{0.005 \text{ moli}}$. Queste neutralizzeranno parzialmente un corrispondente numero di moli di base, trasformandola nel proprio acido coniugato. Le moli di base, in 100 ml, sono 0.010.



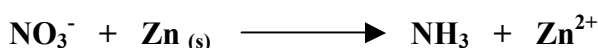
Si forma così una soluzione tampone, il cui pH è calcolabile in base alla equazione di Henderson-Hasselbach:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

Nel nostro caso si avrà: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a2} \times ([\text{HSeO}_3^-]/[\text{SeO}_3^{2-}])$, considerando che il rapporto tra le concentrazioni corrisponde, per specie di una stessa soluzione, al rapporto tra le corrispondenti moli, si ha:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.0 \times 10^{-8} \times 0.005/0.005 = 5.0 \times 10^{-8}; \text{ da cui } \mathbf{pH = 7.30}.$$

3) Un campione di 45.7 g di zinco, contenente altre impurezze inerti, ha richiesto per la sua ossidazione 88.0 ml di una soluzione di KNO_3 al 12.5 % in peso ($d = 1.15 \text{ g/ml}$), secondo la seguente reazione (DA BILANCIARE, in ambiente basico):

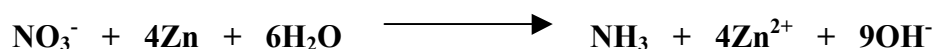


Calcolare la percentuale di zinco nel campione, ed il volume di ammoniaca sviluppato a 375 Torr e 35.0°C .

Soluzione.

88.0 ml di soluzione pesano $g = 88.0 \text{ ml} \times 1.15 \text{ g/ml} = 101.2 \text{ g}$. Il 12.5% è costituito da KNO_3 , quindi $g_{\text{KNO}_3} = (101.2/100) \times 12.5 = 12.65 \text{ g}$, corrispondenti a 0.125 moli di KNO_3 . Queste corrispondono alle moli di ioni nitrato.

I rapporti stechiometrici si ricavano bilanciando la corrispondente reazione di ossidoriduzione, in ambiente alcalino, con uno scambio di **8 elettroni**:

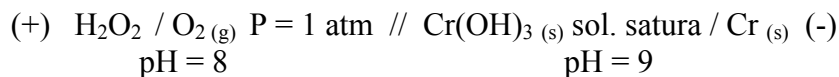


Dalla reazione si vede che **1** mole di ioni nitrato ossida **4** moli di zinco, producendo **1** mole di NH_3 . Le moli di nitrato consumate corrispondono quindi a $4 \times 0.125 = 0.5$ moli di Zn, corrispondenti a 32.70 g, corrispondenti al **71.6 %**.

Le moli di ammoniaca corrispondono a quelle di nitrato, ed occuperanno un volume di :

$$V(\text{NH}_3) = nRT/P = 0.125 \times 0.0821 \times (35.0 + 273.15)/(375/760) = \mathbf{6.41 \text{ litri.}}$$

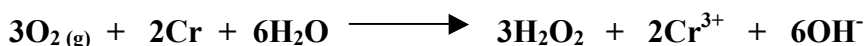
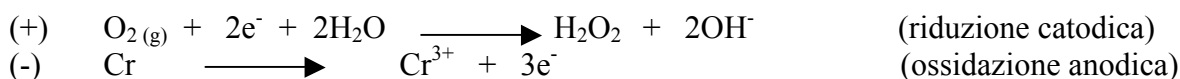
4) Un microsensore, basato sulla reazione enzimatica della catalasi, è schematizzabile dalla seguente pila, in ambiente alcalino:



Sapendo che la f.e.m. di tale pila è 0.346 Volt, calcolare l'attività, espressa come mg/litro, del perossido di idrogeno contenuto in un sistema cellulare ($E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0.744 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = -0.164 \text{ V}$; $K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 1.0 \times 10^{-30}$). Bilanciare inoltre i processi redox che avvengono nella pila.

Soluzione.

Le reazioni redox coinvolte nei processi elettrochimici in soluzione, per un totale di 6 elettroni, sono le seguenti:



Il valore del potenziale anodico si ricava dal valore della attività di ioni Cr^{3+} in soluzione. Tale concentrazione si ricava dalla costante del prodotto di solubilità, considerando che la concentrazione di OH^- è in forte eccesso e tamponata a $\text{pH} = 9$. A tale valore corrisponde una concentrazione $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$.



Sapendo che $K_s = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$, da cui: $[\text{Cr}^{3+}] = K_s/[\text{OH}^-]^3 = 1.0 \times 10^{-30}/10^{-15} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ M}$.

Da tale valore si ricava il potenziale anodico:

$$E_{(-)} = E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} + (0.059/3)\log[\text{Cr}^{3+}] = -0.744 + 0.059\log(10^{-15}) = \mathbf{-1.039 \text{ Volt.}}$$

Sapendo che **f.e.m.** = $E_{(+)} - E_{(-)}$, si ricava il valore del potenziale catodico, che sarà dato da:

$$E_{(+)} = E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2} = \text{f.e.m.} + E_{(-)} = 0.346 - 1.039 = -0.693 \text{ Volt.}$$

Da cui: $E_{(+)} = -0.693 = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2} + (0.059/2)\log(1/[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2)$; da cui, sostituendo i valori di attività: $-0.693 = -0.164 + (0.059/2)\log(1/[\text{H}_2\text{O}_2][10^{-6}]^2)$; si ottiene $[\text{H}_2\text{O}_2] = \mathbf{4.41 \times 10^{-4} \text{ M}}$, cui corrispondono 0.015 g/l, ovvero **15 mg/l**.

5) La Sarcomicina, un antibiotico naturale, è una molecola costituita da C, H, O. Calcolarne la formula minima sapendo che da una analisi gravimetrica per combustione, condotta su di un campione di 1.401 g, sono stati ottenuti 2.380 l di biossido di carbonio misurati a 530 Torr e 15.7 °C, ed un volume di 0.721 ml di acqua, misurati a P, T ambiente. Calcolare inoltre la formula molecolare sapendo che una soluzione ottenuta disciogliendo 5.73 g di campione in 150 ml di acqua presenta una pressione osmotica di 6.94 atmosfere, alla temperatura di 37.0 °C.

Soluzione.

La combustione di un composto contenente carbonio ed idrogeno dà quantitativamente CO₂ ed H₂O secondo l'equazione, con i coefficienti stechiometrici corrispondenti alle moli sviluppate:



Dall'equazione dei gas ideali si ricavano le moli di CO₂:

$n(\text{CO}_2) = PV/RT = (530/760) \times 2.380 / (0.0821 \times 288.85) = \mathbf{0.070}$ mol, corrispondenti alle moli di carbonio (x) del composto.

Le moli di acqua si ricavano dai ml di acqua, che corrispondono ai grammi:

$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.721 \text{ g} / 18.016 \text{ uma} = \mathbf{0.040}$ mol; $n(\text{H}_2\text{O}) = y/2$, da cui $y = 2 n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 0.040 = \mathbf{0.080}$ mol.

I grammi di carbonio sono: $g(\text{C}) = 0.070 \times 12.011 = 0.841$ g; i grammi di idrogeno sono: $g(\text{H}) = 0.080 \times 1.008 = 0.081$ g.

Le moli di ossigeno si ricavano dalla massa del campione, sottraendo i grammi di carbonio ed idrogeno: $g(\text{O}) = 1.401 - (0.081 + 0.841) = 0.479$ g, cui corrispondono $n(\text{O}) = 0.479 \text{ g} / 16.000 \text{ uma} = \mathbf{0.030}$ mol.

Da cui: **C_{0.07}H_{0.08}O_{0.03}**. Dividendo per il numero più piccolo si ha: **C_{2.33}H_{2.67}O**, cui corrisponde, moltiplicando per 3, una formula molecolare minima intera di **C₇H₈O₃**, ovvero **140.11 uma**.

Dal valore della pressione osmotica si ricava il valore della massa molecolare: $\Pi = CRT$, sapendo che $C = g / (\text{PM} \times V)$, si ha che: $\text{PM} = gRT / (\Pi V) = 5.73 \times 0.0821 \times 310.15 / (6.94 \times 0.150) = \mathbf{140.16 \text{ uma}}$.

Questo valore corrisponde, entro gli errori sperimentali, a quello della formula minima calcolata dai dati di combustione. **La formula molecolare e quella minima coincidono.**

 $R = 0.0821 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; PA) $H = 1.008$; $C = 12.011$; $N = 14.01$; $O = 16.000$; $K = 39.10$; $Zn = 65.39 \text{ u.m.a.}$