

# Scuola Galileiana di Studi Superiori

## Classe di Scienze Naturali - A. A. 2024-2025

### Prova scritta di Chimica

Il/la candidato/a affronti quanti più esercizi possibile ponendo attenzione anche a sintesi, chiarezza e proprietà di linguaggio. Saranno valutati anche gli esercizi risolti solo parzialmente.

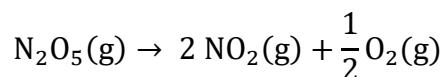
Alcuni esercizi richiedono delle *assunzioni semplificatrici*; individuare le appropriate assunzioni, e indicarle in modo chiaro, fa parte dell'esercizio stesso.

Per lo svolgimento possono essere utili la **Tavola Periodica degli Elementi fornita in allegato e le seguenti informazioni:**

Costante dei gas:  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Costante di Faraday:  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

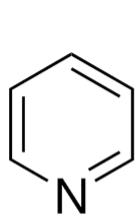
**1]** La decomposizione del pentossido di azoto in fase gassosa,



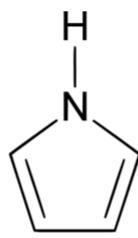
segue una legge cinetica del 1° ordine con costante di velocità  $k$ . In un reattore vuoto, di volume fisso pari a 1 dm<sup>3</sup>, vengono introdotte 0.01 moli di N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g). Il gas viene rapidamente portato alla temperatura di 25°C mantenuta poi costante durante il decorso della reazione grazie al contatto con un termostato. Dopo 5 ore, la quantità di calore ceduta dal termostato al sistema risulta pari a 513 J. Sulla base dei dati termodinamici forniti in tabella (entalpie standard di formazione a 25°C) e di appropriate assunzioni semplificatrici, stimare la costante di velocità  $k$  della reazione.

	$\Delta_f H^\ominus$ in kJ/mol
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	-43.1
NO <sub>2</sub> (g)	33.2

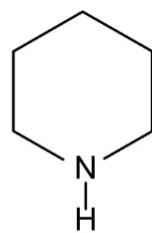
**2]** Si confrontino le tre specie chimiche sotto riportate e si ipotizzi **a)** l'ordine di basicità in soluzione acquosa e **b)** l'ordine di solubilità in acqua motivando le risposte:



A, piridina



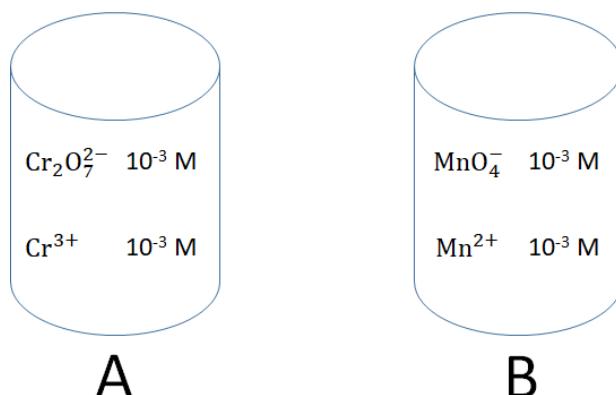
B, pirrolo



C, piperidina

[Nota: per ‘ordine’ si intende ‘relazione d’ordine’, ad esempio ordinamento da minore a maggiore, da più debole a più forte, ecc.]

**3]** Si considerino le seguenti soluzioni acquose A e B:



Sono dati i seguenti potenziali standard di riduzione a 25°C:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus = +1.33 \text{ V}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus = +1.51 \text{ V}$$

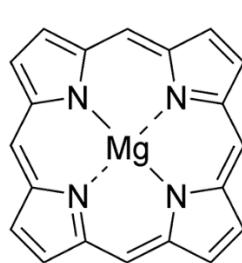
**Domande:**

**a)** A 25°C, il potere ossidante della soluzione A può essere superiore a quello della soluzione B? Se sì, in quale campo di pH avviene ciò?

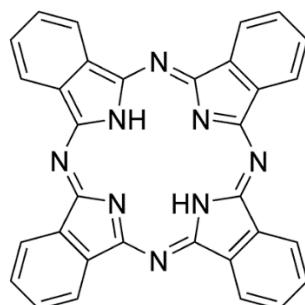
**b)** Le due soluzioni vengono tamponate a pH = 3 e utilizzate come semi-celle collegandole mediante filo di platino e ponte salino. Qual è la direzione del flusso di elettroni nel conduttore? Motivare la risposta.

**4]** Impostare il sistema di equazioni per determinare il pH di una soluzione acquosa contenente due acidi deboli monoprotici, HA e HA', e un sale MA completamente dissociato. Argomentare e discutere eventuali approssimazioni utili per il calcolo del pH.

**5]** Un campione solido è costituito da una miscela di KCl, magnesio-porfirina e ftalocianina.



Magnesio-porfirina



Ftalocianina

100 grammi di tale campione vengono sottoposti a combustione totale. Il biossido di carbonio prodotto viene fatto gorgogliare in una soluzione di idrossido di bario ottenendo un precipitato di 55 grammi di  $\text{BaCO}_3$ .

In parallelo, la frazione organica di una piccola quantità di campione viene solubilizzata in toluene nel quale porfirina e ftalocianina sono solubili. Una aliquota di tale soluzione viene analizzata mediante spettroscopia di assorbimento nel campo UV-Vis. È noto quanto segue:

- La magnesio-porfirina ha un massimo di assorbimento a 402 nm e a tale lunghezza d'onda l'assorbimento della ftalocianina è trascurabile;
- La ftalocianina ha un massimo di assorbimento a 699 nm e a tale lunghezza d'onda la magnesio-porfirina non assorbe;
- I coefficienti di estinzione (assorbimento) molare delle due specie in toluene in corrispondenza dei massimi valgono:  
 $\epsilon_{402 \text{ nm}} = 487000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  per la magnesio-porfirina  
 $\epsilon_{699 \text{ nm}} = 162000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  per la ftalocianina

Per la soluzione preparata si misurano i seguenti valori di assorbanza:

$$A = 0.128 \text{ a } 402 \text{ nm}$$

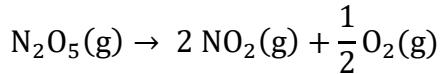
$$A = 0.076 \text{ a } 699 \text{ nm}$$

**Domanda:** Quali sono le percentuali in peso di magnesio-porfirina e di ftalocianina nel campione solido?

# SOLUZIONI

## Esercizio 1

Viene affermato che la reazione



segue una cinetica del 1° ordine. La concentrazione di  $\text{N}_2\text{O}_5$  al tempo  $t$  è pertanto data da

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-kt}$$

con  $k$  la costante cinetica della reazione. Si ricava che

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 - [\text{N}_2\text{O}_5]_t = [\text{N}_2\text{O}_5]_0(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

Lo stato iniziale è di equilibrio (se si lascia che il sistema di equilibri dopo la fase iniziale di riscaldamento), mentre al tempo  $t$  il sistema sta evolvendo e sicuramente non si trova in condizioni di equilibrio. La prima assunzione che facciamo (che dobbiamo *necessariamente* fare, se ritenuta accettabile, per poter risolvere il problema...) è ritenere che la cinetica sia sufficientemente lenta da potere trattare la miscela di reazione *come se fosse* in uno stato di (quasi) equilibrio interno. La temperatura è fissata dal termostato. Assumiamo, se la cinetica è lenta, che ci sia un efficace mescolamento in modo da assicurare omogeneità e valore di pressione  $p$  unico e ben definito all'interno del reattore. Ciò sarà verificato *a posteriori* sulla base del valore stimato per la costante  $k$ . Sulla base di tale assunzione, applichiamo il 1° Principio della termodinamica per esprimere la variazione di energia interna ( $U$ ) tra lo stato iniziale e lo stato al tempo  $t$ ; adottando per convenzione il punto di vista del sistema e indicando con  $q$  il calore scambiato con il termostato e con  $w$  il lavoro svolto, si ha

$$\Delta U = q + w \equiv q$$

(in quanto  $w = 0$  dato che il sistema è a volume fisso e non ci sono altre forme di lavoro)

Consideriamo ora l'entalpia  $H = U + pV$  della miscela gassosa. Tenendo presente che il volume  $V$  è costante, si ha che

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p = q + V\Delta p \quad (2)$$

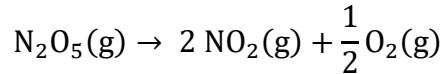
Per valutare  $\Delta p$ , assumiamo comportamento ideale della miscela gassosa. Presa come ipotesi, la pressione iniziale delle 0.01 moli in  $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$  a 298 K sarebbe pari (secondo la legge dei gas ideali,  $pV = nRT$ ) a circa 0.25 bar. Le deviazioni dall'idealità diventano tipicamente rilevanti quando la pressione è di alcuni bar, quindi l'assunzione di idealità è accettabile per lo stato di partenza e durante il decorso della reazione. Applicando la legge dei gas ideali tenendo conto del fatto che la temperatura è fissata dal termostato, segue che

$$\Delta p = \Delta n \frac{RT}{V} \quad (3)$$

in cui  $\Delta n$  è la variazione del numero totale di moli in fase gassosa tra l'istante iniziale e il tempo  $t$  (si veda oltre). Combinando (2) e (3) otteniamo

$$q = \Delta H - \Delta n RT \quad (4)$$

Valutiamo ora  $\Delta n$ . Dalla stechiometria della reazione si ha che



$$n_0 - \xi(t) \quad 2\xi(t) \quad \frac{\xi(t)}{2}$$

in cui  $\xi$  è il ‘grado di avanzamento’ della reazione e  $n_0$  è il numero iniziale di moli di  $\text{N}_2\text{O}_5$  introdotte nel reattore. Il numero totale di moli presenti nel sistema al tempo  $t$  è quindi dato da

$$n(t) = n_{\text{N}_2\text{O}_5}(t) + n_{\text{NO}_2}(t) + n_{\text{O}_2}(t) = n_0 + \frac{3}{2}\xi(t)$$

Al tempo-zero abbiamo invece

$$n(0) = n_{\text{N}_2\text{O}_5}(0) = n_0 \quad (= 0.01 \text{ moli})$$

Si ottiene quindi che

$$\Delta n = n(t) - n(0) = \frac{3}{2}\xi(t)$$

D'altro canto, la legge cinetica ci dà l'espressione per  $[\text{N}_2\text{O}_5]_t \equiv (n_0 - \xi(t))/V$ . Utilizzando l'equazione (1) si ricava

$$\xi(t) = n_0 (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

e quindi

$$\Delta n = \frac{3}{2}n_0 (1 - e^{-kt})$$

Da Eq. (4) segue poi che

$$q = \Delta H - \frac{3}{2}RTn_0 (1 - e^{-kt}) \quad (6)$$

La variazione di entalpia viene ora scritta in termini di prodotto del grado di avanzamento della reazione ( $\xi$ ) e della entalpia standard della reazione ( $\Delta_r H^\ominus$ ):

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\ominus \quad (7)$$

Equazione (7) è applicabile sotto l'assunzione (già fatta sopra) che la miscela gassosa sia ideale. Combinando le equazioni (5), (6) e (7) si ottiene

$$q = n_0 (\Delta_r H^\ominus - \frac{3}{2}RT)(1 - e^{-kt}) \quad (8)$$

Il valore di  $\Delta_r H^\ominus$  si ottiene applicando la legge di Hess alla reazione in questione:

$$\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\ominus(\text{N}_2\text{O}_5, \text{g})$$

in cui  $\Delta_f H^\ominus(\cdot)$  è l'entalpia standard di formazione della data specie, alla data temperatura e nel dato stato fisico (con  $\Delta_f H^\ominus(O_2, g) = 0$  in quanto si tratta di stato di riferimento per l'elemento chimico). Inserendo i dati forniti dal problema si ottiene:

$$\Delta_r H^\ominus = [2 \times 33.2 - (-43.1)] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 109.5 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Calcoliamo inoltre

$$RT = (8.314 \times 298) \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 2478 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Inserendo questi valori in Eq. (8) si ha

$$q = 0.01 \times (109.5 \times 10^3 - \frac{3}{2} 2478)(1 - e^{-kt}) \text{ Joule}$$

Utilizzando i dati del problema,  $q = +513 \text{ J}$  (il calore è acquisito dal sistema) e  $t = 5 \text{ ore} = 18000 \text{ s}$ , arriviamo a  $1 - e^{-k \cdot 18000} = 0.485$ , e infine alla soluzione

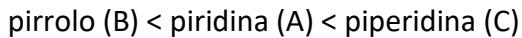
$$k = 3.7 \times 10^{-5} \text{ s}$$

Il tempo di dimezzamento del reagente risulta essere  $t_{1/2} = (\ln 2)/k = 5.2 \text{ ore}$ . La lentezza della reazione (rispetto alla plausibili dinamiche interne di mescolamento anche in assenza di mescolamento meccanico\*) rende ragionevole l'assunzione fatta in partenza a proposito di condizione di quasi-equilibrio durante il decorso della reazione.

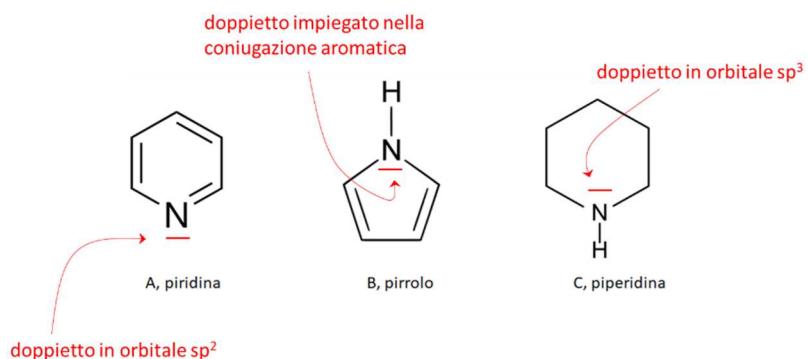
\* Mescolamento per convezione (dovuta a inomogeneità transienti di pressione e temperatura) ma anche per pura diffusione molecolare dato il piccolo volume del reattore (a 25°C, i coefficienti di diffusione molecolare in fase gas sono dell'ordine di 0.1 cm<sup>2</sup>/s alla pressione di 1 atmosfera, quindi anche più elevati alla pressione più bassa che si realizza all'interno del reattore).

## Esercizio 2

a) L'ordine di **basicità crescente in acqua** (da base meno forte a base più forte), cioè l'ordine di  $pK_b$  decrescente (con  $K_b = 10^{-pK_b}$  la costante dell'equilibrio  $B + H_2O = HB^+ + OH^-$ ) è il seguente:



Valori sperimentali reperiti per le  $pK_b$  sono: 2.7 (piperidina), 8.7 (piridina), circa 14 (pirrolo). La piperidina risulta essere la più basica in quanto il doppietto elettronico utilizzabile per esplicare la funzione basica è presente in un orbitale ibrido  $sp^3$  ed è pertanto "disponibile" per la protonazione (questo è un discorso ovviamente qualitativo che andrebbe adeguatamente approfondito in termini quantitativi oggettivi). Ad esempio, anche l'ammoniaca ha l'azoto in configurazione  $sp^3$ . La difficoltà maggiore consiste nel discriminare pirrolo e piridina. Il pirrolo è ragionevolmente la base più debole in quanto il doppietto elettronico è coinvolto nella coniugazione aromatica nell'anello (utilizzare tale doppietto comporterebbe il costo energetico di perdere l'aromaticità). La base di forza intermedia è la piridina il cui doppietto elettronico non è impegnato nella coniugazione aromatica ma è poco disponibile (rispetto a quello della piperidina) in quanto presente in orbitale ibrido  $sp^2$ . La figura schematizza le tre situazioni:

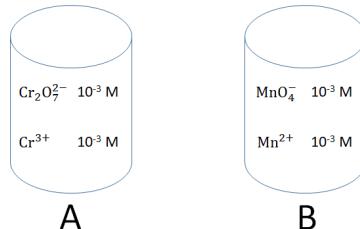
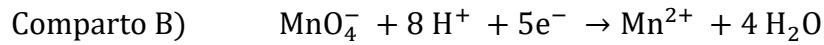


b) La **solubilità in acqua** è determinata da vari fattori, tra i quali la polarità intrinseca e la possibilità di stabilire legami a idrogeno con le molecole di acqua. Le tre specie sono tutte polari (con momento di dipolo elettrico dell'ordine di quello della molecola di acqua, o superiore). Tuttavia, in alcune strutture di risonanza l'atomo di azoto del pirrolo porta una carica positiva; ciò impedisce di instaurare legami a idrogeno forti con le molecole di acqua circostanti in quanto il legame a idrogeno richiede la stabilizzazione di un H, con parziale carica positiva, a ponte tra due atomi elettronegativi con carica parziale negativa sufficientemente elevata (anche questo è un discorso qualitativo che andrebbe approfondito in termini quantitativi oggettivi). È ragionevole attendersi che il pirrolo sia quindi molto poco solubile in acqua (come di fatto è). Per distinguere piridina e piperidina occorre valutare la polarità della molecola (la piridina è più polare) e la capacità di stabilire legami a idrogeno (plausibilmente maggiore per la piperidina in quanto è assente la delocalizzazione del doppietto sull'azoto). Sulla base delle sole strutture non è possibile dare una risposta, ma è possibile affermare che plausibilmente la solubilità di entrambe le specie è maggiore rispetto a quella del pirrolo (come di fatto è: si verifica sperimentalmente che infatti entrambe le specie sono molto solubili in acqua, e che la piridina ha la solubilità maggiore). La risposta che si può dare è la seguente:



## Esercizio 3

a) Si considerano le due semireazioni bilanciate:



Il potenziale elettrochimico di riduzione nel comparto A) è dato (relazione di Nernst) da

$$E_A = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2} \quad (1)$$

in cui le varie ‘ $a$ ’ sono le attività delle specie in soluzione,  $T$  la temperatura in Kelvin,  $F$  la costante di Faraday,  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus$  il potenziale standard di riduzione della coppia redox alla  $T$  data. Tenendo presente che le soluzioni sono diluite, pur trattandosi di specie ioniche possiamo assumere che il comportamento sia ideale (modello delle ‘soluzioni diluite ideali’) e porre le attività pari a  $a_i \approx m_i/m^\ominus$  con  $m_i$  la molalità e  $m^\ominus$  la ‘molalità standard’ pari a 1 mol/kg di solvente. Trattandosi di soluzione acquosa a 25°C, e che pertanto la densità del solvente è praticamente pari a 1 kg/L,  $m_i$  coincide numericamente con la concentrazione molare  $[i]$  e, sempre numericamente, possiamo sostituire le  $a_i$  con le  $[i]$ . In sostanza, (1) diventa

$$E_A \approx E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} + \frac{RT}{6F} \times 14 \ln [\text{H}^+]$$

Tenendo presente che  $\ln[\text{H}^+] = (\ln 10) \log_{10}[\text{H}^+] \equiv -(\ln 10) \text{ pH}_A$ , con  $\text{pH}_A$  il pH della soluzione A), si ha

$$E_A \approx E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - \frac{RT}{6F} \times 14 (\ln 10) \text{ pH}_A$$

In modo analogo, per il comparto-semicella B) si arriva a

$$E_B \approx E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - \frac{RT}{5F} \times 8 (\ln 10) \text{ pH}_B$$

in cui  $\text{pH}_B$  è il pH della soluzione B).

Inserendo i valori numerici dati dal problema (potenziali standard di riduzione, concentrazioni molari delle specie,  $T = 298 \text{ K}$  e  $F = 96485 \text{ C/mol}$ ) si ottiene, per i potenziali espressi in Volt,

$$E_A \approx 1.33 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{10^{-3}}{(10^{-3})^2} - \frac{7RT}{3F} (\ln 10) \quad \text{pH}_A = 1.36 - 0.138 \text{ pH}_A \quad (\text{a})$$

$$E_B \approx 1.51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{10^{-3}}{10^{-3}} - \frac{8RT}{5F} (\ln 10) \quad \text{pH}_B = 1.51 - 0.095 \text{ pH}_B \quad (\text{b})$$

Affinché ‘il potere ossidante della soluzione A sia superiore a quello della soluzione B’ occorre che sia verificato  $E_A > E_B$  per dati valori di pH delle soluzioni. Può realizzarsi ciò?

$$E_A > E_B \Leftrightarrow 1.36 - 0.138 \text{ pH}_A > 1.51 - 0.095 \text{ pH}_B \Leftrightarrow \text{pH}_A < 0.69 \text{ pH}_B - 1.09$$

Ad esempio, se fosse  $\text{pH}_B = 4$  sarebbe necessario avere  $\text{pH}_A < 1.7$  affinché, collegando i due comparti-semicelle, si avesse riduzione del bicromato a  $\text{Cr}^{3+}$  in A) e ossidazione del  $\text{Mn}^{2+}$  a permanganato in B). Il risultato ottenuto ci porta anche a concludere che se le due soluzioni hanno lo stesso pH, cioè se  $\text{pH}_A = \text{pH}_B = \text{pH}$ , allora si avrebbe  $E_A > E_B$  solo se  $\text{pH} < -3.5$  il che corrisponde ad una situazione irrealistica non-fisica. Se il pH è il medesimo, si ha  $E_A < E_B$ .

**b)** Per quanto stabilito al punto **a)**, se si collegano i due comparti-semicelle con entrambe le soluzioni tamponate a  $\text{pH} = 3$ , **il flusso di elettroni è diretto da A), dove avviene l'ossidazione di  $\text{Cr}^{3+}$  a bicromato, verso B) dove avviene la riduzione del permanganato a  $\text{Mn}^{2+}$**  in quanto  $E_A < E_B$ . In realtà, ciò avviene per ogni valore di pH (medesimo per entrambe le soluzioni).

## Esercizio 4

Elenchiamo le specie presenti in soluzione in condizioni di equilibrio:

HA acido (solvatato) indissociato

HA' acido (solvatato) indissociato

A<sup>-</sup> anione (solvatato) dell'acido HA

A'<sup>-</sup> anione (solvatato) dell'acido HA'

H<sup>+</sup> in forma di ione idronio solvatato

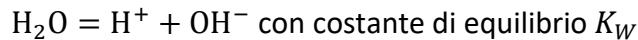
OH<sup>-</sup> in forma di ione ossidrile solvatato

M<sup>+</sup> catione (solvatato) del sale

Equilibri in soluzione:



Il sale è invece quantitativamente dissociato. Abbiamo inoltre l'autoprotolisi del solvente acqua:



Le equazioni coinvolgenti le specie sono le seguenti:

- 1)  $[A]_{\text{tot}} = C_{HA} + C_{MA} = [HA] + [A^-]$  bilancio di massa su A
- 2)  $[A']_{\text{tot}} = C_{HA'} = [HA'] + [A'^-]$  bilancio di massa su A'
- 3)  $[H^+][OH^-] = K_W$  equilibrio di dissociazione dell'acqua
- 4)  $[H^+][A^-] = K_a [HA]$  equilibrio di dissociazione di HA
- 5)  $[H^+][A'^-] = K'_a [HA']$  equilibrio di dissociazione di HA'
- 6)  $[A^-] + [A'^-] + [OH^-] = [H^+] + [M^+]$  bilancio di carica (elettroneutralità della soluzione)
- 7)  $[M^+] = C_{MA}$  condizione di sale totalmente dissociato

In tali equazioni, con  $C_{HA}$ ,  $C_{HA'}$  e  $C_{MA}$  si intendono le concentrazioni delle tre specie nella soluzione dopo il mescolamento (quindi tenendo conto delle concentrazioni nominali e dei volumi addizionati).

Le equazioni 1)-7) costituiscono un sistema di equazioni algebriche per le 7 incognite del problema. In realtà, le incognite sono 6 in quanto  $[M^+] = C_{MA}$  è già determinata.

Date le costanti di dissociazione degli acidi, ogni eventuale approssimazione deve essere basarsi sul valore dei parametri liberi del problema, cioè sui valori di  $C_{HA}$ ,  $C_{HA'}$  e  $C_{MA}$ . Si possono individuare alcune situazioni che andrebbero poi elaborate singolarmente nel dettaglio:

i)  $C_{HA}$ ,  $C_{HA'}$  e  $C_{MA} \ll 10^{-7}$  M. E' il caso banale di solvente praticamente puro (pH circa 7).

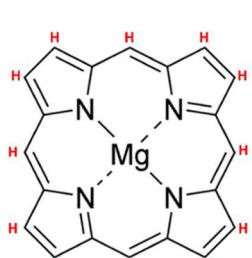
ii)  $C_{\text{MA}} \ll C_{\text{HA}}, C_{\text{HA}'}$ . Miscela di due acidi deboli (il sale viene trascurato). Si possono trascurare  $[\text{OH}^-]$  (il pH è acido) e  $[\text{M}^+]$  nella equazione 6).

iii)  $C_{\text{MA}} \gg C_{\text{HA}}, C_{\text{HA}'}$ . Si tratta di valutare il pH (basico) della soluzione acquosa della base  $\text{A}^-$  prodotta dalla dissociazione totale del sale.

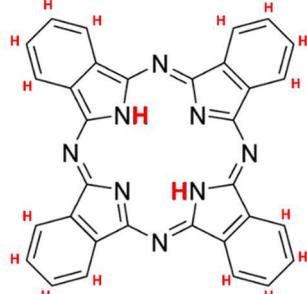
iv)  $C_{\text{MA}}, C_{\text{HA}} \gg C_{\text{HA}'}$ . Trattazione della soluzione tampone  $\text{HA}/\text{A}^-$  (si trascura  $\text{HA}'$ ).

## Esercizio 5

Per semplicità di scrittura, denotiamo con MP la magnesio-porfirina e con F la ftalocianina. Dalle formule di struttura fornite otteniamo le formule brute (per conteggio diretto) e i pesi molecolari:



Magnesio-porfirina



Ftalocianina

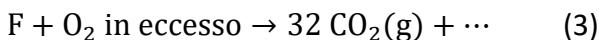
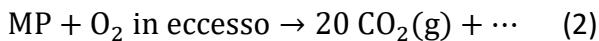
$$\text{MP: } \text{C}_{20}\text{N}_4\text{MgH}_{12}, \quad \text{PM}_{\text{MP}} = 332.3 \text{ gr/mol}$$

$$\text{F: } \text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{18}, \quad \text{PM}_{\text{F}} = 514.3 \text{ gr/mol}$$

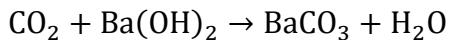
Nei 100 grammi di miscela solida sono presenti KCl (inerte), MP e F:

$$m_{\text{KCl}} + m_{\text{MP}} + m_{\text{F}} = 100 \text{ gr} \quad (1)$$

in cui le varie ' $m$ ' sono le masse (in grammi) dei vari componenti. Il processo di combustione riguarda solo MP e F (non KCl). Dalle formule brute, tenendo presente che tutto il carbonio si intende ossidato a CO<sub>2</sub> in eccesso di ossigeno, otteniamo:



Il gorgogliamento della fase gassosa in idrossido di bario porta alla precipitazione quantitativa di BaCO<sub>3</sub>:



Noto che si ottengono 55 grammi di BaCO<sub>3</sub> (dato del problema) e che PM<sub>BaCO<sub>3</sub></sub> = 197.33 gr/mol, le moli di carbonato risultano essere  $n_{\text{BaCO}_3} = 0.279$  moli. Pertanto,

$$n_{\text{CO}_2, \text{tot}} \equiv n_{\text{BaCO}_3} = 0.279 \text{ moli.}$$

in cui  $n_{\text{CO}_2, \text{tot}}$  è il numero totale di moli di CO<sub>2</sub> proveniente da MP e da F. Dalla stechiometria in (2) e (3) segue che

$$20 \times \frac{m_{\text{MP}}}{332.3} + 32 \times \frac{m_{\text{F}}}{514.3} = 0.279 \quad (\text{A})$$

Per potere risolvere il problema serve una seconda equazione. Questa viene fornita dai dati di spettroscopia UV-Vis. I dati del problema suggeriscono di assumere che alle due lunghezze d'onda solo una delle due specie, tra MP e F, assorbe la radiazione. Dobbiamo poi assumere che la soluzione preparata e posta in cuvetta sia sufficientemente diluita e da potere ritenere applicabile la legge di Lambert-Beer (si assume che l'operatore sia accorto e segua una buona pratica... del resto, il testo

del problema parla di ‘piccola quantità di campione’ ragionevolmente utilizzata per preparare una soluzione diluita). Indichiamo con ‘A’ l’assorbanza, con ‘ $\epsilon$ ’ il coefficiente di estinzione, con ‘l’ la lunghezza del cammino ottico, e con ‘c’ la concentrazione volumetrica in moli/volume della specie nella soluzione preparata per l’analisi. La legge di Lambert Beer stabilisce che:

$$\text{Assorbanza a } 402 \text{ nm} \simeq A_{\text{MP}} = \epsilon_{\text{MP}, 402 \text{ nm}} \cdot l \cdot c_{\text{MP}} \quad (4)$$

$$\text{Assorbanza a } 699 \text{ nm} \simeq A_{\text{F}} = \epsilon_{\text{F}, 699 \text{ nm}} \cdot l \cdot c_{\text{F}} \quad (5)$$

Teniamo ora presente che la medesima soluzione viene utilizzata per l’analisi alle due lunghezze d’onda. Pertanto,  $c_{\text{MP}} \propto n_{\text{MP}}$  e  $c_{\text{F}} \propto n_{\text{F}}$  in cui  $n_{\text{MP}}$  e  $n_{\text{F}}$  sono le moli di MP e F nel campione utilizzato, e il fattore di proporzionalità è il medesimo. Segue che  $\frac{c_{\text{MP}}}{c_{\text{F}}} \equiv \frac{n_{\text{MP}}}{n_{\text{F}}}$ . Dal rapporto tra (4) e (5) si ha quindi

$$\frac{\text{Assorbanza a } 402 \text{ nm}}{\text{Assorbanza a } 699 \text{ nm}} = \frac{\epsilon_{\text{MP}, 402 \text{ nm}}}{\epsilon_{\text{F}, 699 \text{ nm}}} \times \frac{n_{\text{MP}}}{n_{\text{F}}}$$

Inserendo i dati forniti dal problema per le assorbanze e i coefficienti di estinzione ricaviamo

$$\frac{n_{\text{MP}}}{n_{\text{F}}} = 0.560$$

Passando da moli a masse, si ottiene

$$m_{\text{MP}} = 0.560 \frac{\text{PM}_{\text{MP}}}{\text{PM}_{\text{F}}} m_{\text{F}}$$

e quindi

$$m_{\text{MP}} = 0.362 m_{\text{F}} \quad (\text{B})$$

Questa è la seconda equazione necessaria per risolvere il problema. Dal sistema di equazioni (A) e (B) ricaviamo

$$m_{\text{MP}} = 1.20 \text{ gr}$$

$$m_{\text{F}} = 3.32 \text{ gr}$$

Noto che queste sono le quantità in 100 grammi di campione, abbiamo direttamente le percentuali:

$$\%_{\text{MP}} = 1.20 \%$$

$$\%_{\text{F}} = 3.32 \%$$