

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.

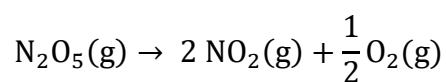
Alcuni esercizi richiedono delle *assunzioni semplificatrici*; individuare le appropriate assunzioni, e indicarle in modo chiaro, fa parte dell'esercizio stesso.

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

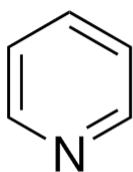
1] La decomposizione del pentossido di azoto in fase gassosa,



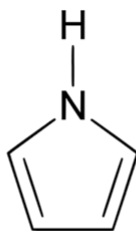
segue una legge cinetica del 1° ordine con costante di velocità k . In un reattore vuoto, di volume fisso pari a 1 dm³, vengono introdotte 0.01 moli di N₂O₅(g). Il gas viene rapidamente portato alla temperatura di 25°C mantenuta poi costante durante il decorso della reazione grazie al contatto con un 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 ₂ O ₅ (g)	-43.1
NO ₂ (g)	33.2

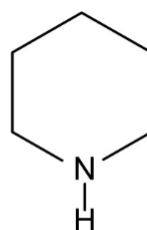
2] Si confrontino le tre specie chimiche sotto riportate e si ipotizzi **a)** l'ordine di basicità in soluzione acquosa e **b)** l'ordine di solubilità in acqua motivando le risposte:



A, piridina



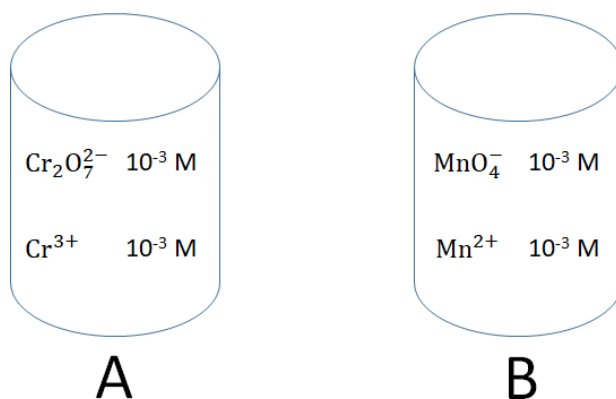
B, pirrolo



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:

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

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

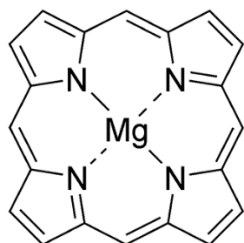
Domande:

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?

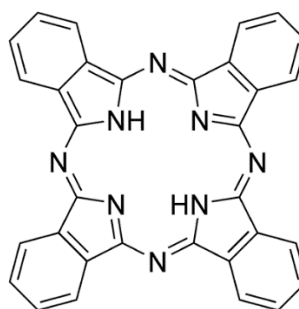
b) Le due soluzioni vengono tamponate a pH = 3 e utilizzate come semi-celle collegandole mediante filo di platino e ponte salino. Qual è la direzione del flusso di elettroni nel conduttore? Motivare la risposta.

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 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:

$$\epsilon_{402 \text{ nm}} = 487000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \text{ per la magnesio-porfirina}$$

$$\epsilon_{699 \text{ nm}} = 162000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \text{ per la ftalocianina}$$

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

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

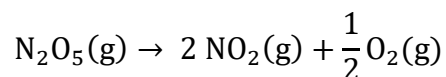
$$A = 0.076 \text{ a } 699 \text{ nm}$$

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 N_2O_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

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

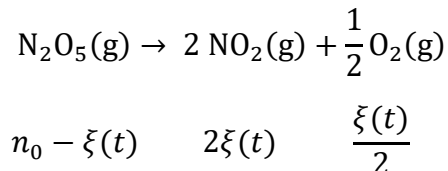
Per valutare Δp , assumiamo comportamento ideale della miscela gassosa. Presa come ipotesi, la pressione iniziale delle 0.01 moli in $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ a 298 K sarebbe pari (secondo la legge dei gas ideali, $pV = nRT$) a circa 0.25 bar. Le deviazioni dall'idealità diventano tipicamente 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 Δn 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 Δn . Dalla stechiometria della reazione si ha che



in cui ξ è il 'grado di avanzamento' della reazione e n_0 è il numero iniziale di moli di N_2O_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 (ξ) 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 $\Delta_f H^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 0$ 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

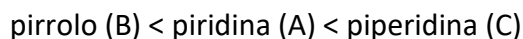
$$k = 3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

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.

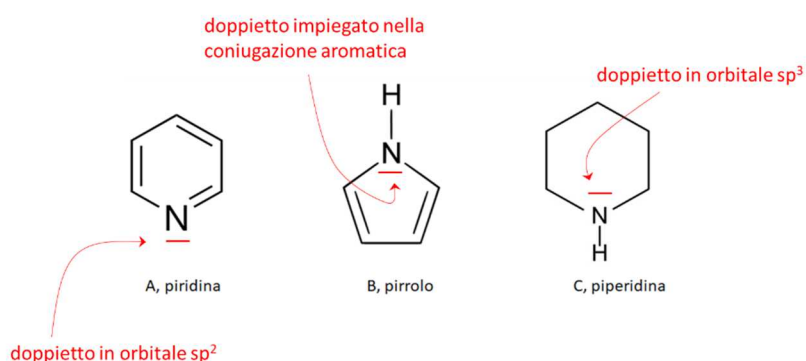
* Mescolamento per convezione (dovuta a inhomogeneità transienti di pressione e temperatura) ma anche per pura diffusione molecolare dato il piccolo volume del reattore (a 25°C, i coefficienti di diffusione molecolare in fase gas sono dell'ordine di 0.1 cm²/s alla pressione di 1 atmosfera, quindi anche 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:

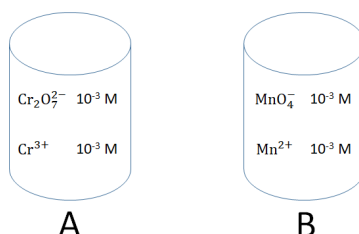
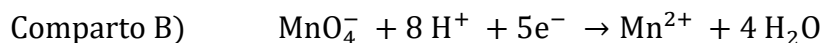
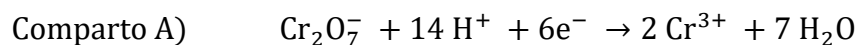


b) La **solubilità in acqua** è determinata da vari fattori, tra i quali la polarità intrinseca e la possibilità di stabilire legami a idrogeno con le molecole di acqua. Le tre specie sono tutte polari (con momento di dipolo elettrico dell'ordine di quello della molecola di acqua, o superiore). Tuttavia, 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 $a_i \simeq m_i/m^\ominus$ 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

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

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

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

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

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

in cui 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,

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

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

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 Cr^{3+} in A) e ossidazione del 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 Cr^{3+} a bicromato, verso B) dove avviene la riduzione del permanganato a 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 (solvato) indissociato

HA' acido (solvato) indissociato

A⁻ anione (solvato) dell'acido HA

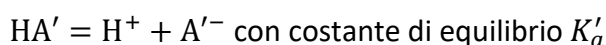
A'⁻ anione (solvato) dell'acido HA'

H⁺ in forma di ione idronio solvatato

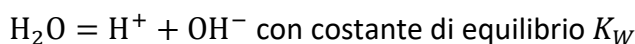
OH⁻ in forma di ione ossidrile solvatato

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

In tali equazioni, con C_{HA} , $C_{\text{HA}'}$ 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 $[\text{M}^+] = C_{\text{MA}}$ 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} , $C_{\text{HA}'}$ e C_{MA} . Si possono individuare alcune situazioni che andrebbero poi elaborate singolarmente nel dettaglio:

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

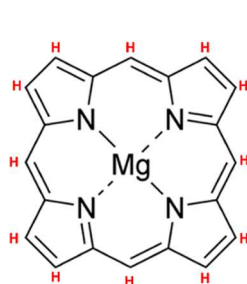
ii) $C_{MA} \ll C_{HA}, C_{HA'}$. Miscela di due acidi deboli (il sale viene trascurato). Si possono trascurare $[OH^-]$ (il pH è acido) e $[M^+]$ nella equazione 6).

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

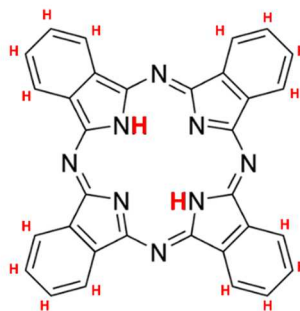
iv) $C_{MA}, C_{HA} \gg C_{HA'}$. Trattazione della soluzione tampone HA/A^- (si trascura HA').

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

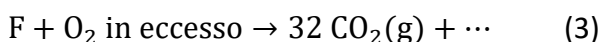
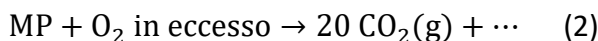
MP: $C_{20}N_4MgH_{12}$, $PM_{MP} = 332.3 \text{ gr/mol}$

F: $C_{32}N_8H_{18}$, $PM_F = 514.3 \text{ gr/mol}$

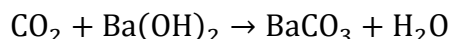
Nei 100 grammi di miscela solida sono presenti KCl (inerte), MP e F:

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

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_2 in eccesso di ossigeno, otteniamo:



Il gorgogliamento della fase gassosa in idrossido di bario porta alla precipitazione quantitativa di $BaCO_3$:



Noto che si ottengono 55 grammi di $BaCO_3$ (dato del problema) e che $PM_{BaCO_3} = 197.33 \text{ gr/mol}$, le moli di carbonato risultano essere $n_{BaCO_3} = 0.279 \text{ moli}$. Pertanto,

$$n_{CO_2, \text{tot}} \equiv n_{BaCO_3} = 0.279 \text{ moli.}$$

in cui $n_{CO_2, \text{tot}}$ è il numero totale di moli di CO_2 proveniente da MP e da F. Dalla stechiometria in (2) e (3) segue che

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

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 'ε' 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:

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

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

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_{MP} e n_{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

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

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

$$m_{\text{MP}} = 0.560 \frac{PM_{\text{MP}}}{PM_{\text{F}}} m_{\text{F}}$$

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:

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

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