

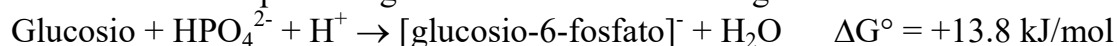
Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Prova Scritta di Chimica Fisica 13-11-2018

La reazione $A + B \rightarrow \text{Prodotti}$

ha una cinetica del secondo ordine (primo ordine rispetto ad A e rispetto a B), scrivere l'espressione della velocità di reazione in funzione della concentrazione dei reagenti.

Con i reagenti alla stessa concentrazione iniziale pari a 0.1 M, in 40 minuti A e B reagiscono per il 40%. Quale sarà il valore della costante cinetica k?

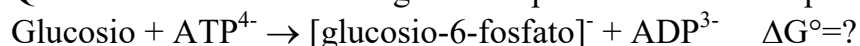
Lo stadio iniziale per la degradazione metabolica del glucosio è una reazione di fosforilazione.



Questa reazione non è spontanea così si deve accoppiare con una reazione spontanea. Tutti gli organismi viventi usano l'idrolisi dell' adenosina trifosfato (ATP) a ADP per far avvenire questo processo.



Qual è la variazione di energia libera per la reazione complessiva?



Costruire un grafico (ΔG° vs. coordinata di reazione) considerata entrambe la conversione non spontanea e spontanea del glucosio.

L'ossido di argento, che può decomporsi come: $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$,

ha una energia libera standard di formazione pari a -11.2 kJ/mol a 25°C.

Valutare l'energia libera standard per la reazione di decomposizione.

Scrivere l'espressione analitica della costante di equilibrio (eterogeneo) e valutarla numericamente.

Valutare la pressione parziale dell'ossigeno quando un grammo di ossido di argento (massa molecolare = 231.74 uma) è posto in un contenitore chiuso di un litro e preventivamente svuotato d'aria.

Quanto argento metallico (massa atomica= 107.87 uma) si formerà in queste condizioni?

Si consideri la seguente cella elettrochimica: $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (0.01\text{M}) || \text{Ag}^+ (0.1\text{M}) | \text{Ag}$

Di che tipo di pila si tratta?

Schematizzare un apparato sperimentale per realizzare tale cella.

Indicare il catodo, l'anodo e il flusso di elettroni nel circuito esterno e il flusso di ioni nel ponte salino durante il suo funzionamento.

Calcolare la f.e.m. della pila.

Problema 1

$$v = k[A][B]$$

Dato che $[A]_0 = [B]_0$ e che i coefficienti stechiometrici dei reagenti sono 1 ed 1, in qualunque istante della reazione si ha: $[A]_t = [B]_t$, quindi:

$$v = k[A]^2$$

Dobbiamo applicare l'equazione: $1/[A]_t - 1/[A]_0 = kt$

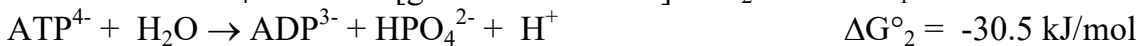
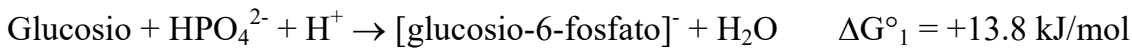
con $[A]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[A]_{40} = 0.06 \text{ M}$.

$$1/0.06\text{M} - 1/0.1\text{M} = k \cdot 40 \text{ min} \quad \text{da cui} \quad k = 0.167 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

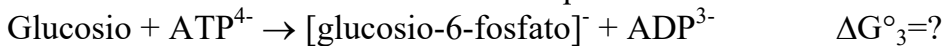
N.B. Siamo nel caso particolare di una reazione del secondo ordine (primo ordine rispetto ad A e rispetto a B) e l'equazione riportata sotto non può essere usata.

$$kt = \left\{ \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \right\} \left\{ \ln \frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t} \right\}$$

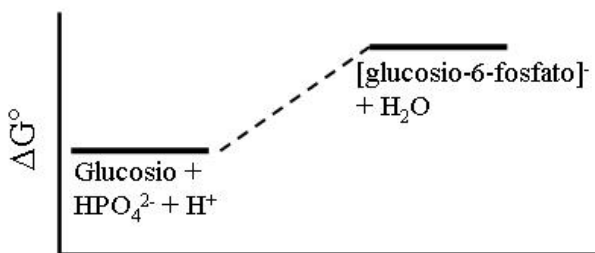
Problema 2



Sommando membro a membro le due equazioni si ottiene la reazione complessiva:



$$\Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = \Delta G^\circ_3 \quad +13.8 \text{ kJ/mol} - 30.5 \text{ kJ/mol} = -16.7 \text{ kJ/mol}$$

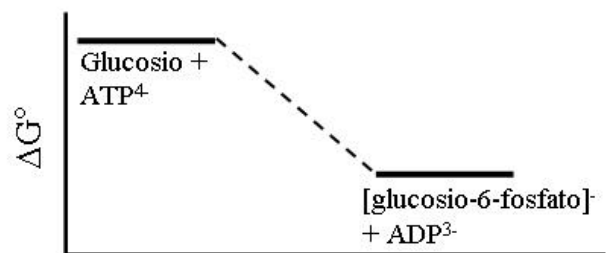


X, coordinata di reazione

ΔG° dei prodotti è maggiore del ΔG° reagenti:

$$\Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_{\text{prod}} - \Delta G^\circ_{\text{reag}} > 0$$

Reazione non spontanea



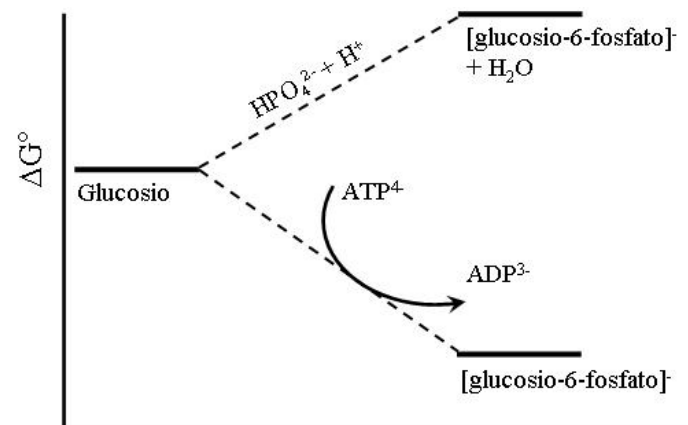
X, coordinata di reazione

ΔG° dei prodotti è minore del ΔG° reagenti:

$$\Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_{\text{prod}} - \Delta G^\circ_{\text{reag}} < 0$$

Reazione spontanea

Alternativamente:



X, coordinata di reazione

Problema 3

$$\Delta G_r^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu \Delta G_{\text{form}}^\circ - \sum_{\text{reag}} \nu \Delta G_{\text{form}}^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = 4\Delta G_{\text{form}}^\circ(\text{Ag}) + \Delta G_{\text{form}}^\circ(\text{O}_2) - 2\Delta G_{\text{form}}^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = 4 \cdot 0 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot (-11.2) = 22.4 \text{ kJ/mol}$$

$$K = \frac{(a_{\text{Ag}})^4 (a_{\text{O}_2})}{(a_{\text{Ag}_2\text{O}})^2}$$

Dato che l'attività dei solidi puri è unitaria e che a basse pressioni ($P < 10 \text{ atm}$) l'attività del gas si può approssimare con la sua pressione:

$$K = P_{\text{O}_2}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} = e^{-\frac{22400 \text{ J/mol}}{8.31 \text{ J/mol K} \times 298 \text{ K}}} = 1.2 \cdot 10^{-4}$$

$$P_{\text{O}_2} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} V = n_{\text{O}_2} RT \quad 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \cdot 1 \text{ l} = n_{\text{O}_2} \cdot 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 298 \text{ K}$$

$$n_{\text{O}_2} = 4.825 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

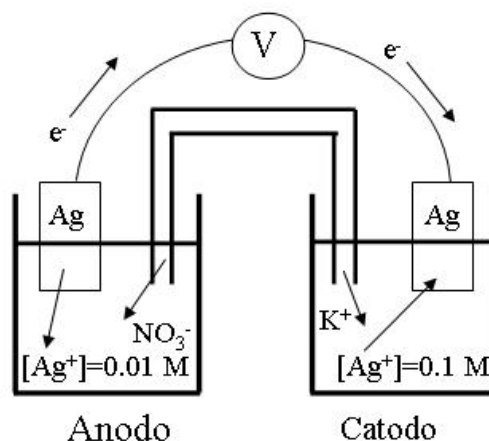
Poiché per ogni mole di O_2 che si forma si ottengono 4 moli di Ag(s) ,

$$n_{\text{Ag}} = 4 \cdot 4.825 \cdot 10^{-6} = 1.93 \cdot 10^{-5} \text{ moli}$$

$$\text{Massa Ag(s)} = 1.93 \cdot 10^{-5} \cdot 107.87 = 0.0021 \text{ g}$$

Problema 4

Si tratta di una pila a concentrazione in cui le due semicelle sono costituite dalle stesse specie chimiche ma la concentrazione delle due soluzioni sono diverse.



Apparato sperimentale

$$E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log 0.1) - (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log 0.01) = 0.059 \text{ V}$$