

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova di Chimica Fisica 22-11-2017**

La decomposizione di un reagente in fase gassosa (A) nei prodotti gassosi B e C procede secondo la reazione:  $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ .

Tale reazione è stata studiata misurando l'aumento di pressione in un sistema a volume costante. Il composto A puro posto a 713 K esercita una pressione iniziale di 112 torr e misurando la pressione totale ad intervalli di 15 minuti si ottengono i seguenti dati:

t/min	0	15	30	45	60	75	$\infty$
P <sub>totale</sub> /torr	112	136	155	170	181	191	
P <sub>A</sub> /torr							

Quale sarà la pressione finale dopo un tempo molto lungo, cioè quando la reazione si sarà completata?

Completare la tabella con le pressioni parziali del componente A (P<sub>A</sub>).

Derivare la legge cinetica (ordine di reazione) e calcolare la costante specifica di velocità.

Suggerire una spiegazione, in termini di molecolarità, del perché la reazione segue l'ordine trovato.

**Risultato:**

**(P<sub>totale</sub>)<sub>∞</sub>=224 torr**

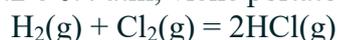
P <sub>totale</sub> /torr	112	136	155	170	181	191	<b>224</b>
<b>P<sub>A</sub>/torr</b>	<b>112</b>	<b>88</b>	<b>69</b>	<b>54</b>	<b>43</b>	<b>33</b>	<b>0</b>

**Ordine 1 con k= 0.016 min<sup>-1</sup>. Si tratta di una dissociazione unimolecolare.**

Il normal-butano, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>(g) PM=58.1 Dalton, ha una entalpia di formazione  $\Delta H^\circ_f(C_4H_{10}) = -126$  kJ/mol. Sapendo che  $\Delta H^\circ_f(CO_2) = -394$  e  $\Delta H^\circ_f(H_2O) = -286$  kJ/mol, calcolare il calore prodotto dalla combustione completa di 1 g di butano.

**Risultato: -2880 kJ/mol**

Un miscuglio di idrogeno, cloro e acido cloridrico, le cui pressioni parziali sono rispettivamente 0.2, 0.2 e 0.4 atm, viene portato alla temperatura di 100 °C raggiungendo l'equilibrio:



Sapendo che l'energia libera di Gibbs standard di formazione di una mole di HCl ( $\Delta G^\circ_f$ ) a 373 K è pari a -23 kcal/mol calcolare la costante di equilibrio. In che direzione procederà la reazione?

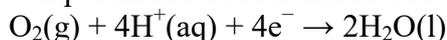
Valutare la pressione parziale di HCl e dei reagenti all'equilibrio.

**Risultato:**

**$\Delta G^\circ_r = -46$  kcal/mol,  $K = 9 \cdot 10^{26}$ , la reazione procederà verso la formazione di HCl,**

**$P_{HCl} = 0.8$ ,  $P_{H_2} = P_{Cl_2} = 2.7 \cdot 10^{-14}$  atm.**

Una cella galvanica è costruita ponendo due elettrodi di platino identici in due becher connessi da un ponte salino. Un becher contiene una soluzione di HCl 1 M, e l'altro una soluzione di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 M a pH 7 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> non dà reazioni chimiche e serve solo per aumentare la conducibilità della soluzione). Entrambi le semicelle sono in contatto con l'atmosfera, in cui la pressione parziale dell'ossigeno molecolare, P<sub>O<sub>2</sub></sub>, è pari a 0.2 atm. Se la reazione elettrochimica rilevante in entrambi i compartimenti è la riduzione dell'ossigeno ad acqua:

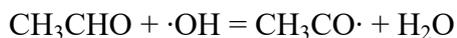


Quale sarà il potenziale quando il circuito viene chiuso?

**Risultato: 0.413 V**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova di Chimica Fisica 20-10-2017**

La reazione elementare tra acetaldeide e il radicale  $\cdot\text{OH}$



è stata studiata a 298 K tramite laser flash fotolisi per determinare la concentrazione del radicale  $[\cdot\text{OH}]$  in funzione del tempo. In questo esperimento la concentrazione dell'acetaldeide era  $3.3 \cdot 10^{-7}$  M e questa concentrazione era molto più grande della concentrazione del radicale idrossilico,  $\cdot\text{OH}$ . La tabella riporta la concentrazione relativa del radicale idrossilico rispetto alla sua concentrazione iniziale in funzione del tempo.

$[\cdot\text{OH}]/[\cdot\text{OH}]_0$	1.0	0.52	0.31	0.16	0.09	0.05
$t/10^{-3}\text{s}$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

- 1) Scrivere la legge cinetica per la reazione;
- 2) Mostrare che nelle condizioni descritte i dati suggeriscono che la reazione segue una cinetica pseudo-primo ordine;
- 3) Determinare la costante di velocità di pseudo-primo ordine  $k'$  e la costante di velocità del secondo ordine  $k$  per la reazione.

**Risultato:**

- 1)  $v = k[\text{CH}_3\text{CHO}][\cdot\text{OH}]$  se  $[\text{CH}_3\text{CHO}] \gg [\cdot\text{OH}]$   $v = k'[\cdot\text{OH}]$  e  $\ln[\cdot\text{OH}]/[\cdot\text{OH}]_0 = -k't$ ;
- 2) In tutti i casi si osserva che  $k' = 0.003 \text{ sec}^{-1}$ ;
- 3)  $k = 9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

Quando 15.3 g di nitrato di sodio (PM=85 Dalton) sono sciolti in acqua in un calorimetro, la temperatura passa da 25.00 °C a 21.56 °C. Se la capacità termica della soluzione e del calorimetro è 1071 J/°C, quale sarà la variazione di entalpia quando una mole di nitrato di sodio è disciolto in acqua?

**Risultato:**

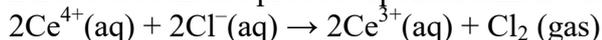
$$\Delta H_{\text{soluzione}} = 20468 \text{ J/mol}$$

Una reazione chimica  $A = B$  è caratterizzata dalle seguenti grandezze termodinamiche:  $\Delta H^\circ = +380$  kJ/mol e  $\Delta S^\circ = +870$  J/mol K. Qual è l'intervallo di temperatura in cui sarà predominante la specie A e qual è l'intervallo di temperatura in cui sarà predominante la specie B?

**Risultato:**

**Per temperature comprese nell'intervallo 0 - 437 K predomina B mentre per temperature maggiori di 437 K predomina A.**

Dire se la reazione procede spontaneamente nel verso indicato in condizioni standard.



Scrivere l'equazione di Nernst della corrispondente pila e valutare il verso in cui la reazione evolverà spontaneamente per le seguenti condizioni non standard:  $[\text{Ce}^{4+}] = 0.003$  M,  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.60$  M,  $[\text{Cl}^-] = 0.003$  M, e  $P_{\text{Cl}_2} = 1.0$  atm.

$$E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1.61 \quad E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1.36 \text{ V}$$

**Risultato: In condizioni standard ( $E^\circ = +0.25$  V) la reazione procederà verso i prodotti,**

$$E = (E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}) - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]^2 P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{Cl}^-]^2} = -0.035 \text{ V}$$

**Con le concentrazioni date, la reazione procederà verso i reagenti**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova di Chimica Fisica 20-10-2017**

I seguenti dati riportano la variazione della velocità di reazione catalizzata da un enzima E con un substrato S a 273.5 K e pH 7. La concentrazione totale dell'enzima era pari a 2.3nM.

[S] (mM)	2.5	5	20
velocità (mM/s)	0.05	0.0833	0.167

Usare questi dati per valutare la velocità massima ( $v_{max}$ ), la costante di Michaelis ( $K_M$ ) e la costante di velocità catalitica ( $k_1$ ) cioè la costante relativa alla formazione del prodotto a partire dal complesso ES ( $v_{max}=[E] \cdot k_1$ ).

Stimare il valore dell'efficienza catalitica dell'enzima che è dato da  $k_1/K_M$ .

Specificare le unità di misura delle varie grandezze.

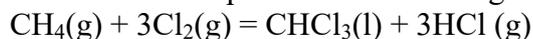
**Risultato:**

$$K_M = 10 \text{ mM}, V_{max} = 0.25 \text{ mM/s}, k_1 = 1.1 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$$

Quando il vapore acqueo condensa a liquido vengono rilasciati 2.26 kJ di calore per grammo. Il calore derivante dalla condensazione di 124 g di vapore è usato per riscaldare una stanza (4.4m x 4m x 3m) contenente 64 kg di aria. La capacità termica dell'aria alla pressione di 1 atmosfera è di 1.015 kJ/(kg °C). Assumendo che tutto il calore rilasciato dal vapore è assorbito solo dall'aria quale sarà la variazione della temperatura dell'aria?

**Risultato:  $\Delta T = 4.4$  °C**

Calcolare l'entropia standard e l'energia standard di Gibbs a 25°C e a 50°C per la reazione:



Si hanno le seguenti energie di formazione a 25°C:

$$\Delta G^\circ_f(\text{CHCl}_3) = -74 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3) = -132 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{HCl}) = -95 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H^\circ_f(\text{HCl}) = -92 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{CH}_4) = -51 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H^\circ_f(\text{CH}_4) = -332 \text{ kJ/mol}$$

Si assuma che l'entalpia e l'entropia di reazione siano indipendente dalla temperatura.

Scrivere l'espressione della costante di equilibrio.

In che direzione si sposta l'equilibrio se si aumenta la pressione del recipiente?

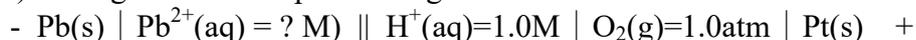
**Risultato:**

$$\Delta G^\circ_r(298 \text{ K}) = -308 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ_r(298 \text{ K}) = -76 \text{ kJ/mol}; \Delta S^\circ_r(298 \text{ K}) = 0.779 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G^\circ_r(323 \text{ K}) = -327 \text{ kJ/mol}; K = \frac{P_{\text{HCl}}^3 a_{\text{CHCl}_3}}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{Cl}_2}^3}$$

**Un aumento di pressione sposta l'equilibrio verso la formazione dei prodotti.**

In un laboratorio di analisi ambientale si vuole determinare per via elettrochimica la concentrazione di  $\text{Pb}^{2+}$  nell'acqua di una sorgente. Si costruisce una cella galvanica usando in un compartimento un elettrodo standard di ossigeno ( $E^\circ_{\text{catodo}} = 1.23 \text{ V}$ ,  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ). L'altro compartimento contiene una barretta di piombo inserita in un campione dell'acqua da analizzare ( $E^\circ_{\text{anodo}} = -0.13 \text{ V}$ ). Il diagramma della pila è il seguente:



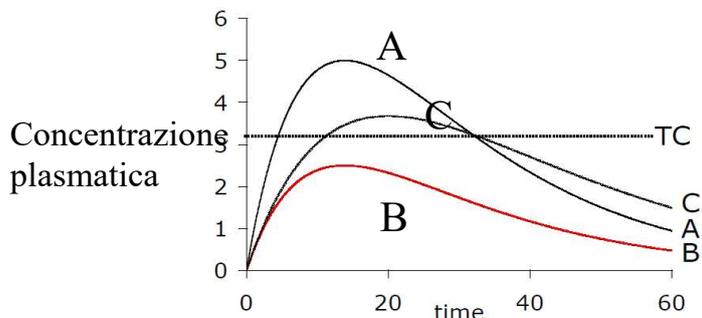
Quando il circuito è chiuso, si misura un potenziale di 1.62 V.

Determinare la concentrazione di  $\text{Pb}^{2+}$  nel campione di acqua.

**Risultato:  $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Prova di Chimica Fisica 04-10-2017**

Nella somministrazione di un farmaco per via orale la velocità di assorbimento dipende anche dalla sua formulazione, cioè dal modo in cui il farmaco è preparato (compresse, compresse rivestite, pastiglie, sciroppo, granulato etc.). La preparazione del farmaco influenzerà l'efficacia clinica. Una data quantità principio attivo viene somministrato in tre diverse forme (A, B, C) per raggiungere la concentrazione plasmatica ottimale (TC=target concentration)



In quali casi il farmaco viene assorbito più velocemente dall'organismo?

In quale caso il farmaco viene assorbito solo in parte?

In quale caso il farmaco è disponibile per più tempo alla concentrazione ottimale?

Poichè si tratta di un farmaco che il paziente deve assumere per un lungo periodo, quale formulazione consigliereste per ridurre il numero di somministrazioni?

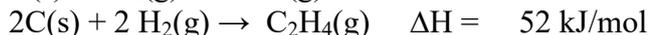
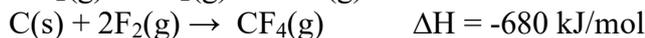
Motivare le risposte.

**Risultato: Il farmaco viene assorbito più velocemente nei casi A e B [ $t_{\max}(A) \sim t_{\max}(B) < t_{\max}(C)$ ]**

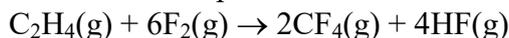
**Il farmaco viene assorbito in parte nella formulazione B.**

**La formulazione C, dato che la curva C si mantiene vicina alla concentrazione plasmatica ottimale per più tempo. Per questa ragione la formulazione C è da consigliare per minimizzare il numero di somministrazioni.**

Dalle seguenti entalpie di formazione:



Calcolare il  $\Delta H$  per la reazione:



**Risultato:  $\Delta H_r = -2488 \text{ kJ/mol}$**

Per la decomposizione dell'ozono in ossigeno:  $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$  si hanno:

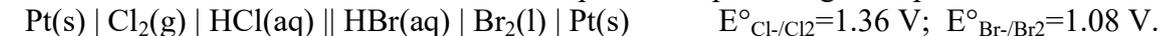
$\Delta H^\circ = -285 \text{ kJ/mol}$  e  $\Delta S^\circ = 137 \text{ J/(mol K)}$  a  $25^\circ \text{C}$ .

Valutare il  $\Delta G^\circ$  della reazione e dire se la reazione è spontanea.

Sono favorevoli sia il  $\Delta S^\circ$  che il  $\Delta H^\circ$ ? (motivare la risposta)

**Risultato:  $\Delta G^\circ_r = -325.8 \text{ kJ/mol}$ .  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$  sono entrambi favorevoli, reazione spontanea a tutte le temperature**

Formulate le semireazioni e la reazione complessiva e per la seguente pila:



a) Schematizzare un apparato sperimentale, in tutte le sue componenti, per realizzare la pila;

b) Indicare il catodo, l'anodo, il flusso di elettroni nel circuito esterno e il flusso degli ioni nel ponte salino;

(c) Scrivere l'equazione di Nernst per il potenziale di cella.

**Risultato:** 
$$E = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]} - E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} - \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Br}_2}}{[\text{Br}^-]}$$

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova di Chimica Fisica 04-10-2017**

Un pesticida si decompone seguendo una cinetica del primo ordine.

(a) Se il tempo di semivita è di 12 anni, qual è la costante di velocità  $k$  per la reazione di decomposizione?

(b) Quanto pesticida è ancora attivo dopo 100 anni?

(c) Quanti anni occorrono affinché il 99.9% del pesticida si decompona?

**Risultato:  $k=0.0578 \text{ anni}^{-1}$ ;  $[A]_{100}=0.3 \%$ ; 120 anni**

L'uomo, attraverso l'attività metabolica, produce in media circa 4000 kJ di calore al giorno. Se l'uomo fosse un sistema isolato di massa pari a 70 kg e con capacità termica dell'acqua ( $C=4.18 \text{ kJ/kgK}$ ), quale sarebbe il suo aumento di temperatura in un giorno? L'uomo in realtà è un sistema aperto e dissipa il calore principalmente attraverso l'evaporazione di acqua. Quanta acqua deve evaporare in un giorno per mantenere costante la temperatura a  $37^\circ\text{C}$ ? Il  $\Delta H$  di evaporazione dell'acqua a  $37^\circ\text{C}$  è  $2405 \text{ J/g}$ .

**Risultato:  $\Delta T=13.7^\circ\text{C}$ ; 1.66 Kg**

Piccoli peptidi o segmenti di proteine assumono principalmente quattro arrangiamenti atomici dette strutture secondarie.

La  $\alpha$ -elica forma è molto compatta e forma molti legami ad idrogeno tra i vari residui.

La struttura estesa ( $\beta$ -strand) ha una forma "lineare" diradata (dispiegata) e non forma legami ad idrogeno intramolecolari.

La struttura  $\beta$ -turn consiste di una struttura estesa ripiegata una volta sola su se stessa, simile ad una "forcina per capelli" (hairpin), e forma alcuni legami ad idrogeno intramolecolari.

L'elica poliprolina di tipo due (pPII) è relativamente aperta e non forma legami ad idrogeno intramolecolari tuttavia ha una struttura molecolare ben definita.

Trascurando gli effetti della catena laterale, costruire una scala qualitativa dell'entalpia e dell'entropia di queste strutture.

Quale sarà la forma più stabile ad alta temperatura?

**Risultato: Poiché l'entalpia è una misura delle forze di legame in una molecola e che minore è l'entalpia (minore è l'energia della molecola) maggiore sarà la forza dei legami, si ha che:**

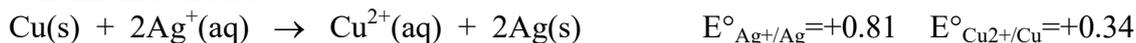
**$H(\alpha\text{-elica}) < H(\beta\text{-turn}) < H(\text{pPII}) \sim H(\beta\text{-strand})$**

**L'entropia è una misura della dispersione strutturale della molecola (disordine) e che maggiore è il disordine maggiore sarà il valore di entropia, si ha che:**

**$S(\alpha\text{-elica}) < S(\beta\text{-turn}) < S(\text{pPII}) < S(\beta\text{-strand})$**

**Dato che:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ad alte temperature sarà sempre preferita la  $\beta$ -strand.**

Calcolare  $E^\circ$  per la reazione e dire in che direzione procede spontaneamente la reazione in condizioni standard:



Si consideri la pila così formata:



Qual è il potenziale  $E$  per questa cella galvanica? La riduzione della concentrazione di ioni  $\text{Ag}^+$  renderà più probabile che la reazione avvenga spontaneamente o no?

**Risultato: Dato che  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ , in condizioni standard la reazione procederà verso destra, si ha la riduzione degli ioni  $\text{Ag}^+$  in  $\text{Ag}$ .**

$$E = (0.81 - 0.34) - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(10^{-8})^2} = 0.47 - 0.472 = -0.002 \text{ V} \quad \text{La reazione è in prossimità}$$

**dell'equilibrio chimico, non si hanno variazioni significative delle concentrazioni.**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Prova di Chimica Fisica 04-10-2017**

A 90°C l'acido tricloroetanoico si decarbossilla in soluzione acquosa secondo la reazione:



La cinetica di reazione è stata monitorata misurando il volume, V, di CO<sub>2</sub> rilasciato in funzione del tempo. Un insieme tipico di dati ottenuti sono:

V/ml	0.0	2.2	8.3	14.9	31.1	40.0
t/min	0	280	1200	2400	7760	∞
Moli CO <sub>2</sub>						
Moli CCl <sub>3</sub> COOH						

Completare la tabella e determinare la legge cinetica della velocità.

Determinare il valore della costante specifica della reazione.

Calcolare il tempo necessario affinché la concentrazione iniziale di CCl<sub>3</sub>COOH si riduce del 25 %.

**Risultato:** Usando l'equazione di stato dei gas si determinano le moli di CO<sub>2</sub> e dal bilancio di massa le moli di CCl<sub>3</sub>COOH

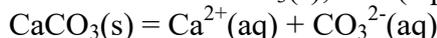
<b>Moli CO<sub>2</sub></b>	<b>0</b>	<b>0.000074</b>	<b>0.000279</b>	<b>0.00050</b>	<b>0.00105</b>	<b>0.00134</b>
<b>Moli CCl<sub>3</sub>COOH</b>	<b>0.00134</b>	<b>0.00127</b>	<b>0.00106</b>	<b>0.00084</b>	<b>0.00029</b>	<b>0</b>

**Utilizzando il metodo grafico o il metodo della velocità o le equazioni integrate, si trova che la reazione segue una cinetica del primo ordine con  $k=0.000196 \text{ min}^{-1}$ .  $t_{25}=1475 \text{ min}$ .**

Un campione di 25 g di zinco metallico è riscaldato e posto in un calorimetro contenente 65 g di acqua. La temperatura dell'acqua (incluso lo zinco) aumenta da 20°C a 22.5°C. Il calore specifico dello zinco è 0.390 J/g°C mentre quello dell'acqua è 4.186 J/g°C. Quale era la temperatura iniziale del campione di zinco?

**Risultato:**  $q_{\text{Zn}} = -q_{\text{H}_2\text{O}}$   $25\text{g} \cdot 0.390\text{J/g}^\circ\text{C} \cdot (22.5 - T_x)^\circ\text{C} = 65\text{g} \cdot 4.186\text{J/g}^\circ\text{C} \cdot (22.5 - 20.0)^\circ\text{C}$   $T_x = 92.3^\circ\text{C}$

A 25°C il prodotto di solubilità del carbonato di calcio è pari a  $K_{\text{ps}} = 10^{-9}$  mentre le entalpie di formazione di CaCO<sub>3</sub>(s), Ca<sup>2+</sup>(aq) e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sono rispettivamente -289, -130, -162 kcal/mol.

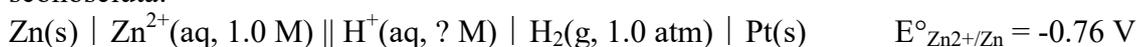


In una caldaia per usi domestici l'acqua, satura di CaCO<sub>3</sub>, entra a 25°C e dopo riscaldamento esce a 60°C. L'acqua calda sarà sovrassatura o sottosatura rispetto a CaCO<sub>3</sub>?

In termini pratici, cosa potrebbe comportare ciò?

**Risultato:** Dato che  $\Delta H_f < 0$  dalla legge di van 't Hoff si ha che  $K_{298} > K_{333}$ . Riscaldando l'acqua si otterrà una soluzione sovrassatura di ioni, precipita CaCO<sub>3</sub>(s) formando incrostazioni.

Si consideri una cella galvanica costruita con l'elettrodo standard Zn/Zn<sup>2+</sup> accoppiato con elettrodo ad idrogeno. La pressione del gas idrogeno è 1.0 atm, ma la [H<sup>+</sup>] nel secondo compartimento è sconosciuta.



Qual è il pH della soluzione nel secondo compartimento se il potenziale misurato della cella è 0.26 V at 25°C?

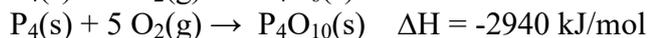
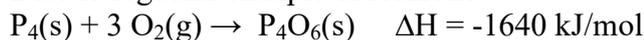
**Risultato:** pH=8.5

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Prova di Chimica Fisica 13-09-2017**

I parametri di Arrhenius per la decomposizione del ciclobutano  $C_4H_8(g) \rightarrow 2C_2H_4(g)$  sono:  
 $A=6 \cdot 10^6$  in  $sec^{-1}$  ed  $E_a = 261$  in  $kJ/mol$ . Tenendo conto che la reazione segue una cinetica di ordine uno, determinare il rapporto delle semivite del ciclobutano alle temperature di 300 K e 700 K.

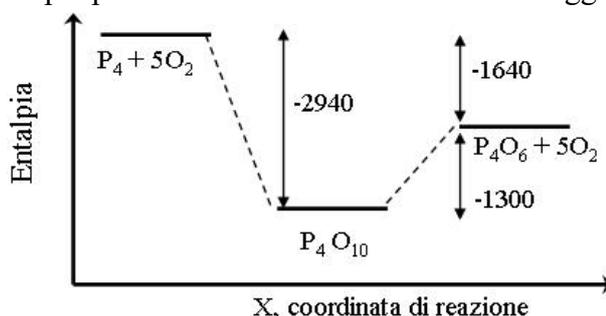
**Risultato:**  $(t_{1/2})_{700} / (t_{1/2})_{300} = 10^{26}$ .

Date le seguenti entalpie di reazione:



Calcolare la variazione di entalpia per la reazione:  $P_4O_6(s) + 2 O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$

Disegnare un diagramma dell'entalpia per le sostanze e mostrare come la legge di Hess è applicata.



**Risultato:**  $\Delta H_r = -1300 \text{ kJ/mol}$

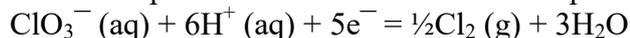
Utilizzando i dati riportati in tabella, calcolare  $\Delta G^\circ$  e valutare la spontaneità della trasformazione di una mole di  $I_2$  solido a 25 °C ed una atmosfera in  $I_2$  gassoso.

	$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ kcal/mol	$S^\circ$ cal/(mol·K)
$I_2(s)$	0.0	27.9
$I_2(g)$	14.9	62.3

Assumendo che i valori di  $\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$  e di  $S^\circ$  siano indipendenti dalla temperatura, determinare la temperatura oltre la quale la trasformazione di fase avverrà spontaneamente.

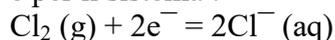
**Risultato:**  $\Delta G^\circ_{298} = 4.6 \text{ kcal/mol}$ . A temperatura ambiente lo iodio è più stabile allo stato solido. Per temperature superiori a 433 K, lo iodio è più stabile allo stato di vapore.

A 25 °C il potenziale standard di riduzione per il sistema redox:



è pari a 1.47 Volt,

e per il sistema :



è di 1.36 Volt.

Per la seguente reazione



Calcolare la costante di equilibrio e la direzione in cui procederà la reazione quando tutte le specie chimiche hanno attività unitaria.

**Risultato:**  $K=2 \cdot 10^9$ . In condizioni standard la reazione procederà verso i prodotti, (riduzione degli ioni  $ClO_3^-$ ).

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova di Chimica Fisica 13-09-2017**

E' stata analizzata la cinetica di crescita di un microorganismo in un opportuno terreno di coltura. I risultati sono:

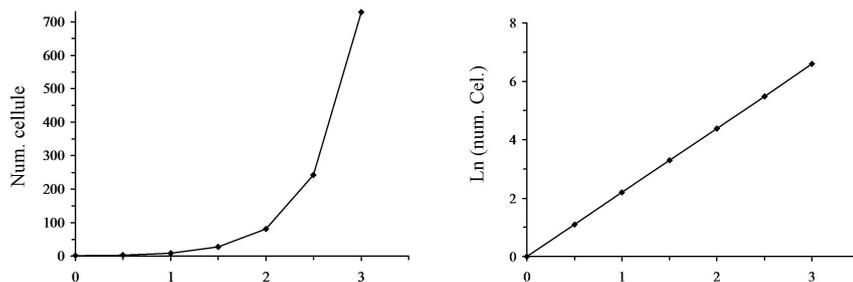
tempo /ore	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
num. cellule	1	3	9	27	81	243	729

Costruire il grafico tempo/numero cellule e il grafico tempo/ logaritmo(numero cellule).

Che tipo di legge cinetica seguono i dati?

Qual è la costante specifica di velocità per il processo in esame?

**Risultato:**



**I dati seguono una cinetica autocatalitica del primo ordine,  $v = d[A]/dt = k[A]$  con  $k = 2.2 \text{ ore}^{-1}$ .**

Un cubetto di ghiaccio di 20 gr alla temperatura di 0 °C viene posto in un bicchiere contenente 100 gr di acqua alla temperatura di 30 °C. Assumendo che non vi siano scambi di calore con l'ambiente, quale sarà la temperatura finale di equilibrio?

Come primo passo calcolare il calore necessario per la fusione del cubetto di ghiaccio.

L'entalpia di fusione del ghiaccio è 80 cal/g e la capacità termica dell'acqua è 1 cal/(°C·gr).

**Risultato:  $T_{\text{finale}} = 11.7^\circ\text{C}$**

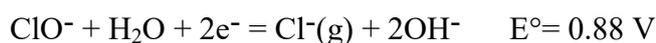
Tre moli di  $\text{NH}_3$  vengono introdotte in un contenitore, preventivamente svuotato dell'aria, di un litro a 500K. Quando si stabilisce l'equilibrio:  $\text{NH}_3(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$  sono ancora presenti due moli di  $\text{NH}_3$ .

(a) Qual è il valore numerico di  $K_{\text{eq}}$ ?

(b) In quale direzione la reazione avverrà spontaneamente se alla data temperatura e in un recipiente di un litro vengono messi insieme le seguenti quantità di sostanze: una mole di  $\text{NH}_3$ , una mole di  $\text{H}_2$ , e una mole di  $\text{N}_2$ ?

**Risultato:  $K_{\text{eq}}=26.3$ ; poiché il quoziente di reazione,  $Q$ , è maggiore di  $K$  la reazione procederà spontaneamente verso sinistra.**

L'ipoclorito di sodio  $\text{NaClO}$  è un forte agente ossidante e viene ampiamente utilizzato come disinfettante e antisettico.



Calcolare il potenziale di riduzione della coppia  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  a  $\text{pH}=5$ ,  $\text{pH}=7$  e  $\text{pH}=9$  assumendo che tutte le altre specie abbiano attività unitaria.

A quale pH l'ipoclorito esplica meglio la sua azione ossidante contro batteri, virus e funghi?

**Risultato:  $\text{pH}=5$   $E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = 1.41 \text{ V}$ ;  $\text{pH}=7$   $E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = 1.29 \text{ V}$ ;  $\text{pH}=9$   $E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = 1.18$ .**

**L'ipoclorito esplica meglio la funzione battericida a  $\text{pH}=5$  cioè quando ha il maggiore potenziale di riduzione.**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova di Chimica Fisica 06-09-2017**

L'enzima carbonato deidratasi o anidrasi carbonica catalizza l'idratazione della CO<sub>2</sub> nelle cellule del sangue per dare ione bicarbonato: CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>O(l) → HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) + H<sup>+</sup>(aq).

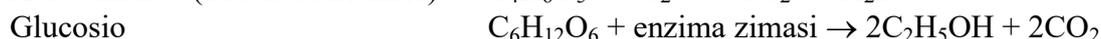
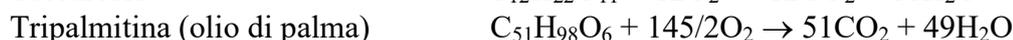
I seguenti dati sono stati ottenuti per la reazione misurata a pH 7.1 e a T=273.5 K. La concentrazione dell'enzima è stata stimata a circa 2.3 nM.

[CO <sub>2</sub> ] (mM)	1.25	2.50
velocità (mM/sec)	0.0278	0.05

Determinare v<sub>max</sub>, K<sub>M</sub> e k<sub>1</sub> costante di velocità catalitica cioè la costante relativa alla formazione del prodotto a partire dal complesso ES (v<sub>max</sub>=[E]<sub>0</sub>·k<sub>1</sub>). Stimare il valore dell'efficienza catalitica dell'enzima che è dato dal rapporto k<sub>1</sub>/K<sub>M</sub>.

**Risultato: K<sub>M</sub> = 9.9 mM; V<sub>max</sub> = 0.248 mM/sec; k<sub>1</sub>=107826 sec<sup>-1</sup>; η=10891 mM<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>.**

Le seguenti sostanze possono essere coinvolte nel metabolismo energetico.



Calcolare il quoziente respiratorio per le varie reazioni.

A parità di massa del reagente, costruire una scala qualitativa della quantità di energia che le cellule possono ricavare dalle suddette reazioni.

**Risultato:**

**QR(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>)=1 ; QR(C<sub>51</sub>H<sub>98</sub>O<sub>6</sub>)=0.7; QR(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)=1.33 ; QR(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)=∞, non definito.**

**Tripalmitina > saccarosio > acido malico > glucosio (respirazione anaerobica)**

Per la reazione in fase gassosa: 2 NO<sub>2</sub>(g) = N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g)

la costante di equilibrio vale:

K=45.45 a 50 °C e K= 2.778 a 100 °C.

Determinare la variazione di energia libera a queste temperature. Successivamente valutare l'entalpia e l'entropia associata al processo supponendo che si mantengono costanti variando la temperatura. In che direzione è spostato l'equilibrio a queste due temperature? A partire da quale temperatura l'equilibrio si sposta nell'altro senso della reazione?

**Risultato: ΔG°<sub>323</sub>=-10226 J/mol; ΔG°<sub>373</sub>=-3167 J/mol. A queste temperature predomina la specie N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. ΔH°=-55900 J/mol; ΔS°=141.4 J/mol K. Per temperature superiori a 396 K l'equilibrio si sposta verso sinistra e predominerà NO<sub>2</sub>.**

Scrivere le reazioni che avvengono agli elettrodi e la reazione complessiva della seguente pila:

(-) Pt, H<sub>2</sub> ( 1 atm ) | pH=12, || Sn<sup>2+</sup> = 0.1 M, Sn<sup>4+</sup> =0.1 M | Pt (+)

Sapendo che E° della coppia Sn<sup>4+</sup>|Sn<sup>2+</sup> vale 0.15 V, calcolare la f.e.m. a 25 °C.

**Risultato: H<sub>2</sub> + Sn<sup>4+</sup> → 2H<sup>+</sup> + Sn<sup>2+</sup>; E=0.86 V.**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova di Chimica Fisica 24-07-2017**

Una reazione del primo ordine avviene per il 38.5% in 8 minuti.

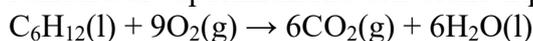
Calcolare il valore della costante di velocità.

Quanto tempo impiegherà la reazione per raggiungere il 95% del completamento?

Quali sono le velocità di reazione a questi due tempi?

**Risultato:**  $k = 0.061 \text{ min}^{-1}$ ; **49 min**;  $v_8 = 0.038 \text{ M/min}$ ;  $v_{49} = 0.00305 \text{ M/min}$ .

Stimare la variazione di entalpia standard a 298 K della reazione di combustione del cicloesano liquido utilizzando le seguenti entalpie medie di legame, ottenuti in fase gassosa, e le entalpie standard di vaporizzazione dell'esano liquido e dell'acqua liquida (kJ/mol).



$\Delta H^\circ_{\text{vap}}$  32 (cicloesano)

$\Delta H^\circ_{\text{vap}}$  41 (acqua)

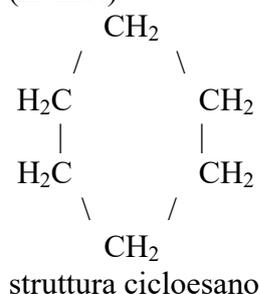
C-C 348

C-H 412

O=O 497

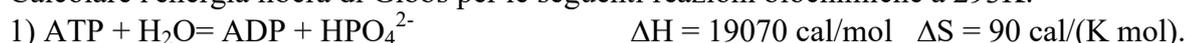
C=O 743

O-H 463



**Risultato:**  $\Delta H = -3181 \text{ kJ/mol}$ .

Calcolare l'energia libera di Gibbs per le seguenti reazioni biochimiche a 293K:



Saranno entrambe spontanee in condizioni standard e alla temperatura data?

L'innalzamento della temperatura a 310 K (temperatura corporea) come modifica l'energia libera di Gibbs? In particolare, l'innalzamento della temperatura renderà più probabili che queste due reazioni avvengano spontaneamente o no?

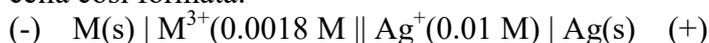
**Risultato:**

$\Delta G_{293}(1) = -7300 \text{ cal/mol}$ ;  $\Delta G_{293}(2) = +3400 \text{ cal/mol}$ ;

$\Delta G_{310}(1) = -8830 \text{ cal/mol}$ ;  $\Delta G_{310}(2) = +3359 \text{ cal/mol}$ .

**L'innalzamento della temperatura rende più probabili entrambi le reazioni.**

Trovare il potenziale standard di riduzione per la coppia  $\text{M}^{3+}/\text{M}$  ( $\text{M}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{M}$ ) sapendo che la cella così formata:



ha una forza elettromotrice di 0.42 V. Si tenga conto che  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V}$ .

**Risultato:**  $E^\circ_{\text{M}^{3+}/\text{M}} = 0.32 \text{ V}$ .

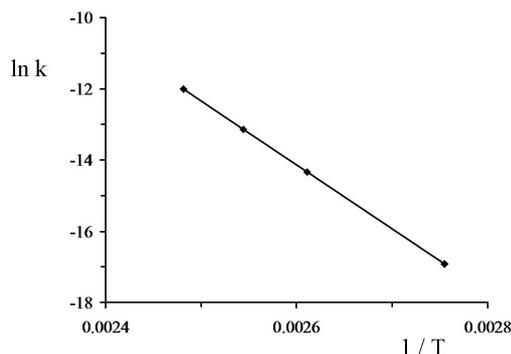
**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova in Itinere di Chimica Fisica 24-07-2017**

La costante specifica di velocità per la bromurazione del propanone in funzione della temperatura è riportata nella seguente tabella. Costruire un opportuno grafico ( $\ln k$  vs.  $1/T$ ) che mostri la validità della legge di Arrhenius e valutare l'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale A.

$k \cdot 10^6$  ( $s^{-1}$ )    0.0453    0.593    1.97    6.13

T ( $^{\circ}C$ )            90            110        120        130

**Risultato:**  $E_a = 148569 \text{ J/mol}$ ;  $A = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .



Un contenitore per cubetti di ghiaccio viene riempito con acqua a  $22.0^{\circ}C$  per formare 18 cubetti di ghiaccio ciascuno dei quali ha una massa di 30 g. Il contenitore è posto in un freezer che usa  $CF_2Cl_2$  come gas refrigerante. Il calore di vaporizzazione di  $CF_2Cl_2$  è pari a 158 kJ/kg. Quanta massa di  $CF_2Cl_2$  deve essere vaporizzata nel ciclo di refrigerazione per convertire tutta l'acqua a  $22.0^{\circ}C$  a ghiaccio a  $-5.0^{\circ}C$ . La capacità termica dell'acqua e del ghiaccio sono rispettivamente  $4.18 \text{ J/(g } ^{\circ}C)$  e  $2.08 \text{ J/(g } ^{\circ}C)$ , e l'entalpia di fusione del ghiaccio è pari a  $333 \text{ J/g}$ .

**Risultato:**  $q_{H_2O} = -235094 \text{ J}$ ; **1.5 Kg.**

Stimare la temperatura a partire dalla quale sarà favorita la formazione dei prodotti per la seguente reazione:

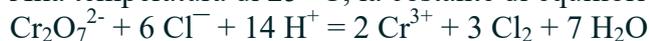


A questa temperatura come cambierà la costante di equilibrio? Come cambierà il rapporto delle concentrazioni dei prodotti e dei reagenti?

Si assuma che  $\Delta H^{\circ}$  e  $\Delta S^{\circ}$  si mantengono costanti e non cambiano con la temperatura.

**Risultato:**  $T = 691 \text{ K}$ ; per  $T < 691 \text{ K}$ ,  $K_{eq} < 1$ , i reagenti sono in quantità maggiore dei prodotti; per  $T = 691 \text{ K}$ ,  $K = 1$ , prodotti e reagenti sono uguali; per  $T > 691 \text{ K}$ ,  $K > 1$ , i prodotti predominano.

Alla temperatura di  $25^{\circ}C$ , la costante di equilibrio della reazione:



vale  $10^{-3}$ .

Determinare, a  $25^{\circ}C$ , la forza elettromotrice della pila:



**Risultato:**  $E = -0.262 \text{ V}$

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova in Itinere di Chimica Fisica 24-07-2017**

In uno studio su una inibizione competitiva,  $[I] = 3 \mu\text{M}$ , si trova che la velocità massima è pari a  $200 \mu\text{M}/\text{min}$ . La velocità iniziale di  $100 \mu\text{M}/\text{min}$  si raggiunge con una concentrazione di substrato pari a  $1000 \mu\text{M}$  in assenza di inibitore e con  $3000 \mu\text{M}$  in presenza dell'inibitore.

Determinare  $K_M$  e  $K_M^{\text{app}}$ .

Usando la seguente equazione:  $K_M^{\text{app}} = K_M (1 + [I]/K_i)$ , determinare la costante di dissociazione del complesso enzima-inibitore ( $K_i$ ,  $EI = E + I$ ).

**Risultato:**  $v_{\text{max}} = v_{\text{max}}^{\text{app}} = 200 \mu\text{M}/\text{min}$ ;  $K_M = 1000 \mu\text{M}$ ;  $K_M^{\text{app}} = 3000 \mu\text{M}$ ;  $K_i = 1.5$ .

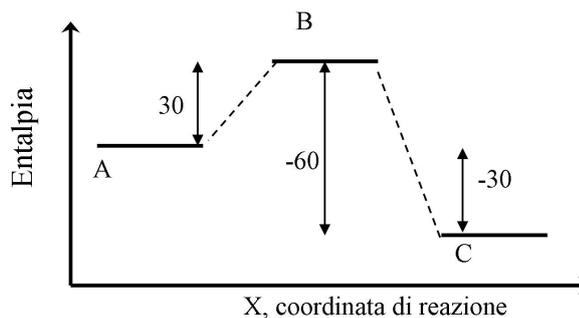
Si considerino le seguenti reazioni consecutive



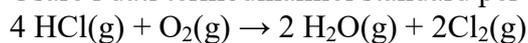
Calcolare la variazione di entalpia per la reazione  $A \rightarrow C$ .

Disegnare un diagramma dell'entalpia per le sostanze A, B, e C e mostrare come la legge di Hess è applicata.

**Risultato:**  $\Delta H = -30 \text{ kJ/mol}$ .



Usare i dati termodinamici standard per calcolare il  $\Delta G$  non-standard a 298 K per la reazione:



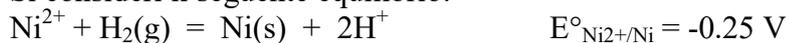
assumendo che tutti i gas hanno una pressione di 22 mm Hg.

$$\Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -228 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = -95 \text{ kJ/mol}$$

**Risultato:**  $\Delta G = -56189 \text{ J/mol}$

Si consideri il seguente equilibrio:



In che direzione procederà la reazione quando tutte le specie sono in condizioni standard ?

In che direzione procederà la reazione quando il pH viene portato a 3 ?

In che direzione procederà la reazione quando il pH viene portato a 7 ?

**Risultato:**  $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$  in c.s. la reazione procederà verso sinistra;

A pH=3  $E = -0.073 \text{ V}$  la reazione procederà verso sinistra

A pH=7  $E = 0.163 \text{ V}$  la reazione procederà verso destra

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova in Itinere di Chimica Fisica 24-07-2017**

La decomposizione dell'ammoniaca su una superficie di platino a 1129 K avviene secondo la reazione:



Usare i seguenti dati cinetici per valutare l'ordine di reazione e la relativa costante specifica di velocità.

[NH <sub>3</sub> ]/M	2100	1800	1470	1230	860	570	340
t/s	0	200	400	600	800	1000	1200

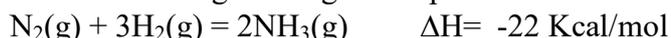
Suggerire una spiegazione, a livello molecolare, del perché la reazione segue l'ordine trovato.

**Risultato: Ordine zero;  $k=1.5 \text{ M / s}$ . La reazione è un processo catalitico eterogeneo, il reagente è in fase gassosa mentre il catalizzatore (Pt) è solido. L'ammoniaca si lega facilmente sulla superficie del Pt saturandola, mentre la decomposizione (stadio determinante della reazione) è lenta. La velocità complessiva non dipende dalla quantità di NH<sub>3</sub> presente.**

Quando 6.5 gr di NaOH (PM=40) solido vengono sciolti in 100 gr di acqua in un calorimetro a tazza, la temperatura cresce da 21.6 °C a 37.8 °C. Calcolare il  $\Delta H$  (in kJ/mol NaOH) per il processo di solubilizzazione. Si assuma che capacità termica della soluzione formata non si discosti molto da quella dell'acqua pura, 4.18 J/(g K)

**Risultato:  $\Delta H= -42 \text{ kJ/mol}$**

L'azoto e l'idrogeno reagiscono per dare ammoniaca secondo la reazione:



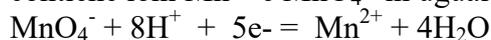
Se si ha una miscela dei tre gas in equilibrio qual è l'effetto sulla concentrazione di NH<sub>3</sub>:

- per un aumento della pressione totale;
- per un aumento della temperatura;
- per una aggiunta di H<sub>2</sub>?

Motivare le risposte.

- Risultato: a) aumenta la concentrazione di NH<sub>3</sub>;  
b) reazione esotermica, diminuisce la concentrazione di NH<sub>3</sub>;  
c) aumenta la concentrazione di NH<sub>3</sub>.**

Qual è la variazione del potenziale ossido-riduzione, se il pH aumenta da 1 a 4 in una soluzione che contiene ioni Mn<sup>2+</sup> e MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> in uguale concentrazione.



In seguito alla variazione di pH lo ione permanganato aumenta o riduce la sua capacità ossidante.

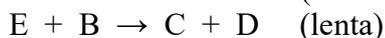
$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.52 \text{ V}$$

**Risultato:**

**pH=1  $E=1.43 \text{ V}$ ; pH=4  $E=1.14 \text{ V}$ . L'aumento di pH riduce la capacità ossidante di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.**

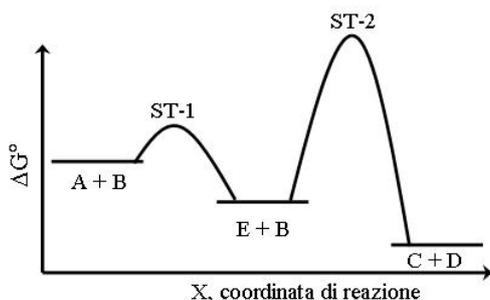
**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova in Itinere di Chimica Fisica 19-07-2017**

Due reagenti A e B danno i prodotti C e D in una reazione esoergonica con il seguente meccanismo:



Disegnare un grafico di energia potenziale per queste reazioni identificando la posizione dei reagenti, intermedio, gli stati di transizione e i prodotti.

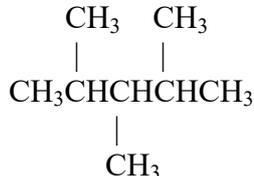
Identificare lo stato di transizione che determina la velocità della reazione.



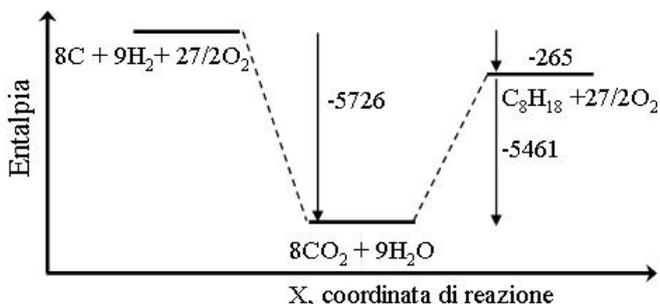
**Risultato:**

La benzina è principalmente composta da idrocarburi di otto atomi di carbonio detti ottani. Uno degli ottani che brucia in maniera più "pulita" è un composto chiamato 2,3,4-trimetilpentano,  $C_8H_{18}(l)$ . La combustione completa di una mole di questo composto rilascia 5461 kJ di calore. Scrivere l'equazione di combustione completa e determinare l'entalpia di formazione a partire dagli elementi puri. Si tenga conto che la combustione di una mole di grafite e idrogeno rilasciano rispettivamente 394 e 286 kJ di calore.

Disegnare un grafico dell'entalpia per le sostanze e mostrare come la legge di Hess è applicata.



**Risultato:**  $\Delta H_f(C_8H_{18}, l) = -265 \text{ kJ/mol}$ .



Per la reazione:



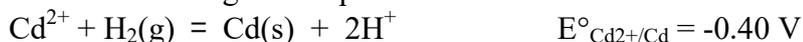
calcolare la temperatura (in K) alla quale il segno di  $\Delta G^\circ$  cambia da positivo a negativo.

A questa temperatura come cambierà la costante di equilibrio? Come cambierà il rapporto delle concentrazioni dei prodotti e dei reagenti?

Si assuma che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  si mantengono costanti e non cambiano con la temperatura.

**Risultato:**  $T=976 \text{ K}$ ; per  $T < 976 \text{ K}$ ,  $K_{eq} < 1$ , i reagenti sono in quantità maggiore dei prodotti; per  $T = 976 \text{ K}$ ,  $K=1$ , prodotti e reagenti sono uguali; per  $T > 976 \text{ K}$ ,  $K > 1$ , i prodotti predominano.

Si consideri il seguente equilibrio:



In che direzione procederà la reazione quando i reagenti sono in condizioni standard?

In che direzione procederà la reazione quando il pH viene portato a 7?

**Risultato:** in condizioni standard,  $E^\circ_{H^+/H_2} > E^\circ_{Cd^{2+}/Cd}$ , la reazione procederà verso sinistra, a  $pH=7$   $E=0.13 \text{ V}$  verso destra.

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova di Chimica Fisica 21-06-2017**

La velocità della reazione  $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$  dipende solo dalla concentrazione del biossido di azoto.

In uno studio cinetico sono stati ottenuti i seguenti dati:

tempo (min)	$[\text{NO}_2]$ (M)
0	0.500
20	0.444
50	0.381
75	0.340
150	0.250
300	0.174

Determinare la legge della velocità.

Determinare il valore della costante specifica della reazione.

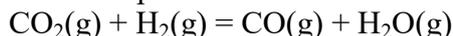
Calcolare la concentrazione di  $\text{NO}_2$  dopo 400 minuti dall'inizio della reazione.

**Risultato: Ordine 2:  $k = 0.0125 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $[\text{NO}_2]_{400} = 0.143 \text{ M}$ .**

L'ammoniaca liquida bolle a  $-33^\circ\text{C}$  e a questa temperatura la densità è  $0.81 \text{ g/ml}$ . Sapendo che il  $\Delta H^\circ_{\text{form}}[\text{NH}_3(\text{g})] = -46 \text{ kJ/mol}$  e l'entalpia di vaporizzazione dell'ammoniaca ( $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ ) è pari a  $23 \text{ kJ/mol}$ , calcolare la variazione di entalpia quando un litro di ammoniaca liquida è bruciata in aria per dare  $\text{N}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\Delta H^\circ_{\text{form}}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -242 \text{ kJ/mol}$ .

**Risultato:  $\text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ ;  $\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{3}{4}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ;  $\Delta H = -13994 \text{ kJ}$**

Si calcoli per via termodinamica la costante a  $25^\circ\text{C}$  dell'equilibrio :



utilizzando i seguenti dati (in  $\text{kJ/mol}$ ):

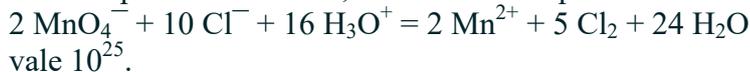
$$\Delta G^\circ_{\text{form}}(\text{CO}) = -137; \Delta G_{\text{form}}(\text{H}_2\text{O}) = -228.6 \text{ kJ}; \Delta G_{\text{form}}(\text{CO}_2) = -394.4.$$

All'equilibrio si hanno più reagenti o prodotti?

Un aumento della pressione totale del recipiente in cui la reazione avviene sposterà l'equilibrio verso i prodotti, verso i reagenti oppure non influenzerà la composizione della miscela?

**Risultato:  $K = 9 \cdot 10^{-6}$ ; dato che  $K < 1$  all'equilibrio si hanno più reagenti;  $P_{\text{tot}}$  non influenza la composizione dell'equilibrio.**

Alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ , la costante di equilibrio della reazione:



Determinare, a  $25^\circ\text{C}$ , la forza elettromotrice della pila:



**Risultato:  $E^\circ_r = 0.15 \text{ V}$ ;  $E = 0.15 - 0.06 = 0.09 \text{ V}$ .**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova in itinere di Chimica Fisica 01-06-2017**

Sono stati effettuati una serie di esperimenti volti a determinare la costante di dissociazione del complesso enzima-inibitore ( $K_i$ ,  $EI = E + I$ ) per tre inibitori competitivi. La tabella mostra i valori numerici ottenuti di  $K_i$ :

Inibitore	$K_i$
A	$5 \cdot 10^{-6}$
B	$1 \cdot 10^{-6}$
C	$0.2 \cdot 10^{-6}$

- a) Quale inibitore ha una maggiore affinità per l'enzima libero ?  
b) Se in ciascun esperimento viene usata la stessa concentrazione di inibitore (ad esempio  $10^{-5}$  M), quale inibitore darà il più basso valore di  $K_M^{app}$  ?

Si tenga conto che:  $K_M^{app} = K_M (1 + [I]/K_i)$

- c) In quale di questi casi il processo enzimatico avverrà più velocemente?

Motivare le risposte.

**Risultato: a) inibitore C, dato che il suo complesso EI ha una minore tendenza a dissociarsi;**  
**b) applicando la formula si trova che l'inibitore A darà la  $K_M^{app}$  minore;**  
**c) inibitore A, dato che ha il valore più basso di  $K_M^{app}$ . e che la velocità del processo enzimatico è inversamente proporzionale a  $K_M^{app}$ .**

La canfora ( $C_{10}H_{16}O$ ,  $PM=152.2$ ) ha una energia di combustione di  $-5903$  kJ/mol. Quando un campione di canfora di massa  $0.1204$  g è bruciato in un calorimetro a bomba, la temperatura aumenta di  $2.28^\circ C$ . Calcolare la capacità termica del calorimetro.

**Risultato: Ccalorimetro=2045 kJ/°C.**

Usando le seguenti energie libere standard di formazione calcolare la costante di dissociazione ( $K_a$ ) dell'acido formico a  $298$  K.

Composto	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)
$H_2CO_2(aq)$	$-372.3$
$H^+(aq)$	$0.0$
$HCO_2^-(aq)$	$-351.0$

Considerando la natura delle specie chimiche, un aumento della temperatura favorirà o sfavorirà la dissociazione dell'acido? Motivare la risposta.

**Risultato:  $K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$ ; Nella dissociazione di un acido, da una molecola si formano due molecole quindi  $\Delta S_r > 0$ . Se  $\Delta S_r > 0$  un aumento di temperatura favorisce sempre la spontaneità del processo.**

Per ciascuna delle seguenti coppie ox-rid, indicare qual è il migliore agente riducente.

- (a)  $Ag(s)$  o  $Sn(s)$ ,  $E^\circ_{Ag+/Ag} = 0.80$  V  $E^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14$  V  
(b)  $Br^-(aq)$  o  $Cl^-(aq)$ ,  $E^\circ_{Br_2/Br^-} = 1.06$  V  $E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 1.36$  V  
(c)  $Zn(s)$  o  $Co(s)$ ,  $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$  V  $E^\circ_{Co^{2+}/Co} = -0.28$  V  
(d)  $Au(s)$  o  $I^-(aq)$ ,  $E^\circ_{Au^{3+}/Au} = 1.42$  V  $E^\circ_{I_2/I^-} = 0.54$  V

Motivare le risposte.

**Risposta: Si ossida l'elemento con  $E^\circ_{ox/rid}$  più basso:  $Sn(s)$ ,  $Br^-(aq)$ ,  $Zn(s)$  e  $I^-(aq)$ .**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Prova Scritta di Chimica Fisica 27-04-2017**

Ad un paziente affetto da un'infezione della vescica viene somministrata per via endovena una dose di 400 mg di antibiotico. Effettuando un prelievo dopo un minuto si trova che la concentrazione del farmaco nel plasma è pari a 0.1 mg/ml. Qual è il volume del plasma del paziente (detto anche volume di distribuzione)?

Dopo un'ora viene effettuato un secondo prelievo e la concentrazione del farmaco nel plasma è 0.07 mg/ml, determinare la costante di eliminazione e il tempo di semivita ( $t_{1/2}$ ).

**Risposta:**

$$\text{concentrazione} = \frac{\text{quantità}}{\text{volume}}; \quad Vd = \frac{400\text{mg}}{0.1\text{mg/ml}} = 4000\text{ml} = 4\text{litri};$$

$$\ln \frac{0.07\text{ mg/ml}}{0.1\text{ mg/ml}} = -k_{\text{eliminazione}} \cdot 1\text{ ora}; \quad k_{\text{eliminazione}} = 0.36\text{ ore}^{-1}; \quad t_{1/2} = 1.9\text{ ore}$$

Quando due moli  $\text{SO}_2(\text{g})$  reagiscono completamente con una mole  $\text{O}_2(\text{g})$  per formare  $\text{SO}_3(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$  e a pressione costante (1 atm), viene rilasciata 198 kJ di energia come calore. Calcolare  $\Delta H$  e  $\Delta U$  per questo processo.

**Risposta:**  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -198\text{ kJ}$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gas}} \cdot RT; \quad -198\text{ kJ} = \Delta U - 1\text{ mol} \cdot 0.00831\text{ kJ/(mol K)} \cdot 298\text{ K}; \quad \Delta U = -195.5\text{ kJ}$$

Usando le energie libere standard di formazione a 298 K

$$\Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -228.6\text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = -95.3\text{ kJ/mol}$$

calcolare il  $\Delta G_r$  non-standard per la reazione:  $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$

assumendo che tutti i gas siano ad una pressione parziale di 0.03 atm.

La reazione è all'equilibrio? Se non è all'equilibrio in che direzione procederà?

**Risposta:**  $\Delta G_r^\circ = -76\text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$ ;  $\Delta G_r = -67.3\text{ kJ/mol}$ .

**Poiché il  $\Delta G_r$  non è zero, la reazione non è all'equilibrio e procederà verso la formazione dei prodotti**

Per la seguente pila stabilire qual è il catodo e l'anodo.



Inoltre, calcolarne la forza elettromotrice.

Se il volume della soluzione anodica è uguale a quello della soluzione catodica, quale sarà la concentrazione delle due soluzioni quando la pila si scarica?

**Risposta:** Calcolare separatamente i potenziali dei semielementi:

$$E_{\text{sinistra}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + (0.059/2) \log[\text{Hg}^{2+}] = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + (0.059/2) \log(0.1) = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - 0.03;$$

$$E_{\text{destra}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - 0.15.$$

$E_{\text{sinistra}} > E_{\text{destra}}$  = quindi l'elettrodo di sinistra sarà il catodo mentre l'elettrodo di destra sarà l'anodo.

$$E_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - 0.03 - E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + 0.15 = 0.12\text{ V.}$$

Quando la pila si scaricherà si avrà che:  $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{sinistra}} = [\text{Hg}^{2+}]_{\text{destra}} = 0.050005\text{ M}$