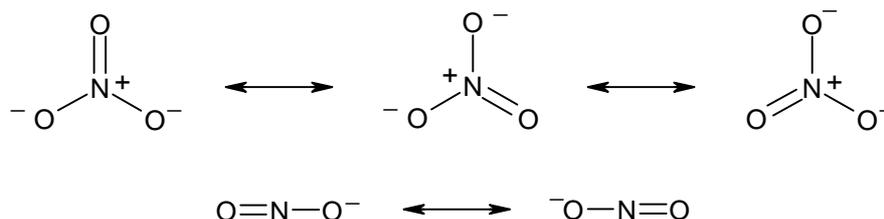


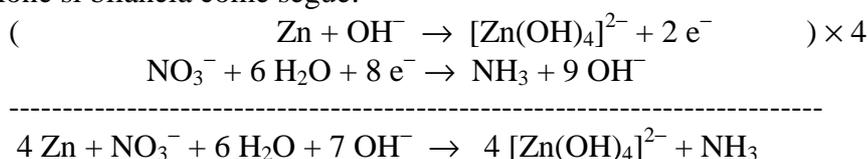
Problema 5 Nitrogen oxides and oxoanions

a) Le formule di risonanza per nitrato e nitrito sono:



Nel nitrito il legame N–O dovrebbe essere un po' più corto in quanto esso ha un maggior carattere di doppio legame.

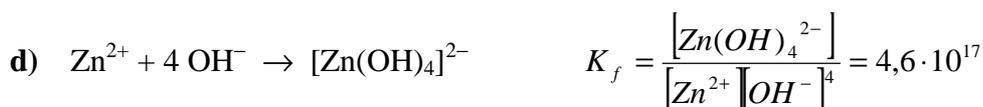
b) La reazione si bilancia come segue:



Le quantità di Zn^{2+} e di OH^- sono stechiometriche, quindi il problema si riduce a calcolare la solubilità dell'idrossido di zinco. Dato che lo ione OH^- è coinvolto nell'equilibrio di dissociazione dell'acqua, bisognerebbe tener conto anche di questo impostando un sistema. Tuttavia in prima approssimazione trascuriamo questo fatto. Al termine del calcolo bisognerà comunque verificare la bontà dell'approssimazione, cioè verificare che sia $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$. Detta S la solubilità dell'idrossido di zinco, avremo:

$$S \cdot (2S)^2 = 1,2 \cdot 10^{-17} \quad S = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{4}} = 1,44 \cdot 10^{-6}$$

Quindi la concentrazione di ioni idrossido sarà $[\text{OH}^-] = 2S = 2,88 \cdot 10^{-6}$ e quindi $\text{pOH} = 5,5$ e $\text{pH} = 8,5$. Si vede subito che l'approssimazione può considerarsi accettabile.



Anche in questo caso le moli di ioni zinco e ioni idrossido sono stechiometriche, pertanto si tratta di calcolare quanto dissociato è il complesso tetraidrossozincato in una soluzione 0,05 M. Anche in questo caso si trascurano inizialmente gli ioni idrossido derivanti dall'autodissociazione dell'acqua, riservandosi di verificare al termine l'accettabilità di tale approssimazione (ma possiamo già dire che sarà accettabile se già lo era al punto precedente) Dette x le moli di complesso dissociate, possiamo scrivere:

$$K_f = \frac{(0,05 - x)}{x \cdot (4x)^4}$$

Possiamo supporre che il complesso sia poco dissociato e che quindi sia $x \ll 0,05$. Ciò ci consente di trascurare x al numeratore (anche questa approssimazione andrà verificata a posteriori),

ottenendo: $x = \sqrt[5]{\frac{0,05}{4 \cdot 4,6 \cdot 10^{17}}} = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Quindi $[\text{OH}^-] = 4x = 4,88 \cdot 10^{-4}$ cioè $\text{pH} = 10,7$

e) Qui si tratta di seguire passo passo all'indietro il procedimento di analisi.

Le moli di NaOH usate nella titolazione sono: $n_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 32,1 \cdot 10^{-3} = 3,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Le moli di ammoniaca si determinano dalla differenza tra le moli di acido cloridrico presenti in partenza e le moli di acido cloridrico titolate con NaOH:

$$n_{\text{NH}_3} = (0,15 \text{ M} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}) - 3,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Queste corrispondono alle moli di NO_3^- presenti nei 10 mL di soluzione prelevati. Quindi le moli totali di NaNO_3 presenti nei 5 g di miscela sono: $n_{\text{NaNO}_3} = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ corrispondenti a

$$m_{\text{NaNO}_3} = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 85 \text{ g/mol} = 3,65 \text{ g.}$$

Quindi:

$$\%_{\text{NaNO}_3} = \frac{3,65}{5} \cdot 100 = 72,9\%$$

f) In questo punto l'esercizio non è chiaro. Non si capisce perchè venga data la densità della soluzione se poi viene detto che i sali sono stati sciolti in 100 ml di acqua. Sarebbe stato logico fornire la densità dell'acqua alla temperatura di lavoro. Ho quindi supposto che si intendesse dire che gli 1,5 g di miscela di $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3$ sono stati sciolti e portati al volume di 100 mL con acqua. Fatta questa premessa, la massa dei 100 mL di soluzione sarà: $m = 100 \text{ mL} \cdot 0,985 \text{ g/mL} = 98,5 \text{ g}$. Di questi, 97 g sono di solvente (acqua), mentre 1,5 sono di $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3$.

$$\text{massa di NaNO}_3 = 1,5 \cdot 0,729 = 1,094 \text{ g}$$

$$\text{massa di NaCl} = 1,5 - 1,094 = 0,406 \text{ g}$$

$$\text{moli totali di ioni presenti in soluzione} = 2 \cdot \frac{1,094}{85} + 2 \cdot \frac{0,406}{58,5} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{molalità della soluzione} = \frac{3,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,097 \text{ kg}} = 0,41 \text{ m}$$

$$\text{abbassamento crioscopico} = 1,86 \cdot 0,41 = 0,76 \text{ }^\circ\text{C}$$

Quindi la soluzione fonde a $-0,76 \text{ }^\circ\text{C}$.

g) Si vede subito che la reazione complessiva della cella è data dalla somma della prima semireazione (catodica) e dell'inversa della seconda semireazione (anodica). La forza elettromotrice della cella sarà quindi: $\Delta E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ = 1,56 \text{ V}$. Dalla relazione $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ si ricava il risultato chiesto:

$$\Delta G^\circ = 602 \text{ kJ/mol}$$

h) Dato il risultato ottenuto al punto precedente si tratta solamente di calcolare il numero di moli di idrazina:

$$n_{\text{N}_2\text{H}_4} = \frac{0,32 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 10^{-2} \text{ mol}$$

Pertanto:

$$w = -\Delta G^\circ \cdot n = 6,02 \text{ kJ}$$

Soluzione proposta da

Andrea Magro

ex allievo dell' ITIS Natta – Padova