

## Giochi della Chimica 1999 Fase regionale – Classe C – Problemi risolti

1. Nella molecola  $X_2Y_2O_7$  la massa dei 7 atomi di ossigeno è  $7 \cdot 16 \text{ u} = 112 \text{ u}$ .

Dato che O è il 36,08 %, si può calcolare il peso molecolare di  $X_2Y_2O_7$   $PM = \frac{112 \cdot 100}{36,08} = 310,4 \text{ u}$ .

Dato che Y è il 48,27 % la massa totale di Y è  $\frac{310,4 \cdot 48,27}{100} = 149,8 \text{ u}$ .

Dato che la molecola  $X_2Y_2O_7$  contiene 2 Y, il peso atomico di Y è  $PA = 149,8/2 = 74,9 \text{ u}$  cioè si tratta di As. La molecola è quindi  $Mg_2As_2O_7$  (risposta A)

2. L'assorbanza è proporzionale alla concentrazione secondo l'equazione di Lambert-Beer  
 $A = \epsilon l C$ .

La soluzione contiene l'indicatore HInd in concentrazione molare  $CM = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Detta  $C_1$  la concentrazione di HInd e  $C_2$  la concentrazione di  $Ind^-$ , vale la

$$C_1 + C_2 = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$$

L'assorbanza totale è la somma delle assorbanze di HInd e  $Ind^-$ , quindi

$$A = \epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 \quad (\text{supponendo } l = 1 \text{ cm, ma nel problema è ininfluyente})$$

Sostituendo i valori si ottiene  $0,868 = 2080 C_1 + 14200 C_2$

Mettendo a sistema queste due equazioni si ottiene

$$C_1 = \text{HInd} = 14,4 \cdot 10^{-5} \quad C_2 = \text{Ind}^- = 4,01 \cdot 10^{-5}$$

Dalla dissociazione dell'acido debole  $\text{HInd} \Rightarrow \text{Ind}^- + \text{H}^+$  si ottiene

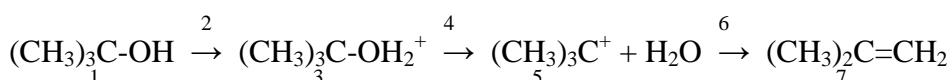
$$pH = pK_a - \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad \text{da cui si ricava il valore di } pK_a \quad pK_a = pH + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Sapendo che  $pH = 6,23$ , ottengo:  $pK_a = 6,23 + 0,56 = 6,79$  (risposta D)

3. Nella tavola periodica gli elementi sono elencati secondo il n° atomico Z crescente, ma se questo fosse l'unico criterio sarebbero semplicemente in fila. Gli elementi sono ordinati anche secondo la loro configurazione elettronica, e quindi sono ordinati in periodi che terminano con il gas nobile che ha configurazione elettronica  $ns, np$  per meglio mettere in evidenza la regola dell'ottetto. Se questi due (Z e conf. el.) fossero i soli criteri, però, avremo He sopra Be e avremo gli elementi del blocco f allineati al loro posto tra il blocco s e il blocco d con periodi lunghi composti dagli elementi  $ns, (n-2)f, (n-1)d, np$ .

Dato che gli elementi del blocco f hanno una reattività molto simile, si è scelto di raggrupparli nelle due righe in basso della tavola. In questo modo i criteri usati sono tre: Z, configurazione elettronica e reattività. (La risposta che più si avvicina è la D)

4. La reazione di disidratazione dell'alcol terzbutilico si può riassumere così

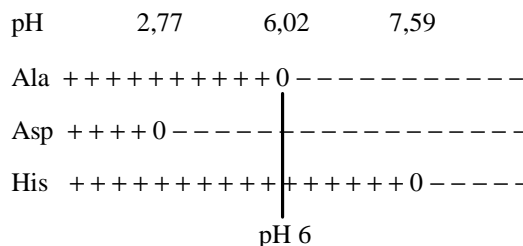


Lo stato di transizione 2 porta alla molecola di alcol protonata sull'OH, lo stato di transizione 4 porta alla formazione del carbocatione terziario, lo stato di transizione 6 porta alla formazione dell'alchene.

Quindi il carbocatione terziario si trova nella posizione 5 (Risposta D)

5. Gli amminoacidi in ambiente acido sono protonati e quindi hanno carica netta positiva, mentre in ambiente basico si deprotonano e hanno carica netta negativa.

Il cambio di carica netta avviene a cavallo del loro punto isoelettrico, cioè di quel pH al quale la loro carica netta è mediamente zero. Possiamo fare, per gli amminoacidi, un grafico simile a quello che si usa in matematica per lo studio del segno delle equazioni.



A pH 6 troviamo Ala con carica 0; Asp con carica (-);

His con carica (+).

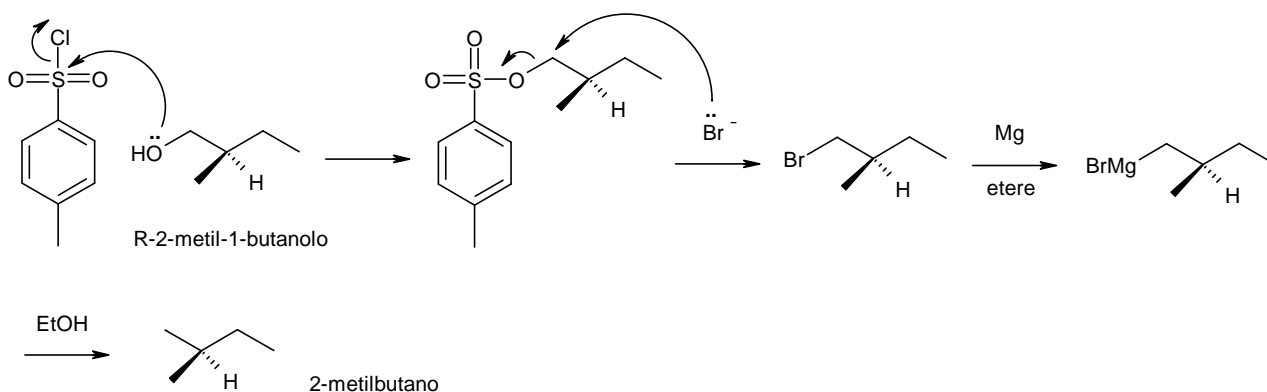
Quindi Asp va all'anodo, His va al catodo, Ala resta ferma (Risposta B)

6. La deviazione standard  $\delta$  di una misura X che si ottiene dalla somma di più misure

( $X = A + B$ ) è data dalla relazione:  $\delta_x^2 = \delta_A^2 + \delta_B^2$   
 $\delta_x^2 = (0,02^2 + 0,02^2) = (2 \cdot 10^{-2})^2 + (2 \cdot 10^{-2})^2 = 4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-4}$

$d_x = \pm\sqrt{8 \cdot 10^{-4}} \quad \delta_x = \pm(0,0008)^{1/2}$  (risposta D)

7. Si ottiene 2-metilbutano, un idrocarburo achirale (risposta D)

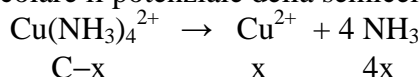


8. Data la pila  $\text{Ag} / \text{AgOH}_{(\text{sat})} // \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} (0,5 \text{ M}) / \text{Cu} \quad \Delta E = 0,3247 \text{ V}$

$E_1^\circ = 0,80 \text{ V} \quad E_2^\circ = 0,342 \text{ V}$

$K_{\text{PS}} = ? \quad K_{\text{inst}} = 4,6 \cdot 10^{-14}$

Conoscendo  $E_2^\circ$  e  $K_{\text{inst}}$  del rame, posso calcolare il potenziale della semicella del rame  $E_2$  nella quale avviene questa reazione



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \quad K = \frac{x(4x)^4}{C} \quad 256 x^5 = K C \quad x^5 = \frac{K C}{256} \quad x^5 = \frac{4,6 \cdot 10^{-14} \cdot 0,5}{256}$$

$x^5 = 8984 \cdot 10^{-20} \quad x = 6,176 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  concentrazione di  $\text{Cu}^{2+}$

Il potenziale  $E_2$  del rame risulta quindi

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \quad E_2 = 0,342 + \frac{0,059}{2} \log 6,176 \cdot 10^{-4} \quad E_2 = 0,247 \text{ V}$$

Ora si può calcolare il potenziale della semicella dell'argento  $E_1$ :

$\Delta E = E_1 - E_2 \quad E_1 = \Delta E + E_2 \quad E_1 = 0,3247 + 0,247 = 0,572 \text{ V} \quad E_1 = 0,572 \text{ V}$

Da  $E_1$  si può risalire alla concentrazione di  $\text{Ag}^+$ :

$$E_1 = E_1^\circ + 0,059 \log [\text{Ag}^+] \quad \log [\text{Ag}^+] = \frac{(E_1 - E_1^\circ)}{0,059} \quad \log [\text{Ag}^+] = \frac{0,572 - 0,80}{0,059} = -3,86$$

$[\text{Ag}^+] = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Da questo dato si può ricavare la  $K_{\text{PS}}$  dell'AgOH

$\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{OH}^- \quad K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] \quad K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+]^2 = (1,38 \cdot 10^{-4})^2 = 1,9 \cdot 10^{-8}$   
 (risposta B)

9. Dalla reazione di idrolisi dell'acqua  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$  si formano due volumi di idrogeno e uno di ossigeno. Se nel totale si formano 1,2 L si ottengono 0,8 L di  $\text{H}_2$  e 0,4 L di  $\text{O}_2$ .

Dall'equazione dei gas  $PV = nRT$  si ottengono le moli di  $\text{H}_2$ :  $n = PV / RT$   $P = 1 \text{ atm}$   $V = 0,8 \text{ L}$   
 $R = 0,0821$   $T = 273 \text{ K}$  sostituendo questi valori si ottiene  $n = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{(\text{H}_2)}$

Per ottenere una molecola di  $\text{H}_2$  servono 2 elettroni:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

quindi servono  $2 \cdot 3,57 \cdot 10^{-2} = 7,139 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  di elettroni per ottenere 0,8 L di  $\text{H}_2$ .

Per ricavare gli Ampere si utilizza la definizione di A  $A = C/s$

Per sapere quanti Coulomb sono necessari si utilizza il dato: 1 mol di elettroni = 96500 Coulomb

$C = 96500 \cdot n^\circ \text{ di moli}(\text{e}^-)$   $C = 96500 \cdot 7,139 \cdot 10^{-2} = 6889 \text{ C}$   $s = 25 \text{ min.} \cdot 60 = 1500 \text{ s}$

$A = C/s$   $A = 6889 / 1500 = 4,59 \text{ A}$  (Risposta B)

10. Il potere rotatorio misurato con una lampada al sodio  $\alpha_D$  obbedisce all'equazione

$$\alpha_D = [\alpha]_D l c$$

$[\alpha]_D$  è quel valore di  $\alpha_D$  che si ottiene quando il cammino ottico  $l = 1 \text{ dm}$  e  $c = 1 \text{ g/mL}$ .

Anche se in questo caso  $[\alpha]_D$  e  $\alpha_D$  possono essere numericamente uguali, non lo sono dimensionalmente.

Quindi sono sempre diversi (Risposta C)

11. La sintesi dell'acido cinnamico è una condensazione aldolica mista nella quale benzaldeide e anidride acetica reagiscono in rapporto 1:1. La quantità di acido cinnamico che si può ottenere è dettata dal reagente in difetto.

Le moli in 63,6 g di benzaldeide sono  $63,6 / 106 = 0,600 \text{ mol}$

Le moli in 51,0 g di anidride acetica sono  $51,0 / 102 = 0,500 \text{ mol}$

Quindi le moli di acido cinnamico possono essere al massimo 0,500 mol

L'acido cinnamico ha formula bruta  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$  quindi ha  $M = 149 \text{ u}$ .

La resa massima è  $149 \cdot 0,5 = 74,5 \text{ g}$  (Risposta C)

12. In A) l'etilene,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , è planare; in B) il carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , è planare; in C) il cloroetilene,  $\text{CH}_2\text{CHCl}$ , è planare; in D) nessuna molecola è planare, infatti l'acqua ossigenata,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , non è planare perchè può ruotare attorno al legame centrale O–O, la fosfina,  $\text{PH}_3$ , e l'ammoniaca,  $\text{NH}_3$ , hanno la stessa geometria piramidale con ibridazione  $sp^3$  (Risposta D)

13. Nella reazione del gas d'acqua:  $\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$

Non vengono forniti dati sul  $\Delta H$  di reazione. Osserviamo che il volume aumenta andando verso destra perchè da una molecola gassosa se ne formano due e per lo stesso motivo aumenta il disordine molecolare  $\Delta S$ .

La reazione risulta favorita da una pressione più bassa alla quale il sistema risponde spostandosi a destra in modo da aumentare la pressione.

La reazione è favorita anche da un aumento di temperatura che così rende ancora più favorevole il fattore  $-T\Delta S$ , un aumento di temperatura spinge la reazione dalla parte in cui si crea maggior disordine, in questo caso verso destra. Riassumendo, la reazione è favorita da alta temperatura e bassa pressione. (Risposta D)

14. Se in due trasformazioni isoterme viene assorbito lo stesso calore Q, la variazione di entropia  $\Delta S$  nelle due trasformazioni è  $\Delta S_1 = Q/T_1$  e  $\Delta S_2 = Q/T_2$  quindi è inversamente proporzionale alla temperatura. Se  $T_1 > T_2$  allora  $\Delta S_1 < \Delta S_2$  (Risposta B)

15. Se a  $200^\circ \text{C}$  lo zolfo ha un'alta densità, si deduce che vi sono intensi legami intercatena di Van der Waals che si possono realizzare solo tra molecole a lunga catena (Risposta A).

A temperatura più bassa queste molecole potrebbero essere cicliche e quindi formando meno legami di VdW sarebbero più fluide.

La grande densità non si può spiegare con singoli atomi di zolfo (B), nè con forti legami tra molecole cicliche che dovrebbero essere esistiti anche a bassa T (C), nè con cristalli che in un liquido non esistono (D).

**16.** La costante dei gas si ricava dalla relazione  $PV = nRT$  e si ottiene  $R = PV / nT$  quindi le dimensioni di R sono  $(\text{Pa m}^3) / (\text{mol K})$  anche se non si ricorda il valore 8,31. (Risposta C)  
Nella risposta D) è riportata la costante  $R = 0,0821$  che si utilizza con  $\text{L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  ma non è espressa nel Sistema Internazionale, inoltre contiene un errore: ha °C al posto di K.

**17.** Quando un acido debole monobasico ( $m = 2,564 \text{ g}$ ) viene sciolto in acqua ( $m = 38,560 \text{ g}$ ), il punto di congelamento della soluzione risulta  $T = -1,11 \text{ °C}$  [ $K_{\text{cr}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ °C (mol/kg)}^{-1}$ ].

Dall'abbassamento crioscopico si ricava la molalità  $m$  utilizzando la formula  $\Delta T = K_{\text{cr}} \cdot m$

$$m = \Delta T / K_{\text{cr}} \quad m = -1,11 / 1,86 \quad m = 0,597 \text{ mol/kg}$$

quindi si ricava il numero totale di moli generate dall'acido in acqua

$$m = \text{mol/kg} \quad \text{moli} = m \cdot \text{kg} \quad \text{moli} = 0,597 \cdot 38,56 \cdot 10^{-3} \quad \text{moli totali} = n_{(\text{tot})} = 2,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

l'acido si dissocia così  $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

le moli all'equilibrio sono  $\text{C}-x \rightarrow x + x$  in totale  $n_{(\text{tot})} = \text{C}-x + x + x$   $n_{(\text{tot})} = \text{C} + x$

Sappiamo quindi che  $n_{(\text{tot})} = \text{C} + x = 2,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Per conoscere C si esegue una titolazione con NaOH 0,1 M ( $V = 42,72 \text{ mL}$ ) su 8,224 g di soluzione

La soluzione di acido pesava  $2,564 \text{ g (acido)} + 38,560 \text{ g (H}_2\text{O)} = 41,124 \text{ g totali}$

La soluzione di acido titolata era di soli 8,224 g quindi  $8,224 \text{ g} / 41,124 \text{ g}$  cioè  $1/5$  del totale

Le moli di NaOH consumate sono  $n = M V$   $n = 0,1 \cdot 42,72 \cdot 10^{-3}$   $n = 4,272 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Le moli di acido totali sono 5 volte di più  $C = 5 n = 2,123 \cdot 10^{-2}$   $C = \text{HA}_{\text{tot}} = 2,123 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Applicando  $n_{(\text{tot})} = \text{C} + x$  si ricava  $x$  cioè  $\text{A}^-$

$$x = n_{(\text{tot})} - C \quad x = 2,30 \cdot 10^{-2} - 2,123 \cdot 10^{-2} = 0,177 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{A}^- = 0,177 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il grado di dissociazione  $\alpha$  è  $\alpha = \text{A}^- / \text{HA}_{\text{tot}}$   $\alpha = 0,177 \cdot 10^{-2} / 2,123 \cdot 10^{-2}$   $\alpha = 0,083$  (Risposta C)

La risposta A è errata infatti da  $[\text{H}^+]^2 = K_a \text{HA}$  si ottiene  $K_a = [\text{H}^+]^2 / \text{HA}$

dato che  $[\text{H}^+] = \text{A}^-$  si ottiene  $K_a = (1,77 \cdot 10^{-3})^2 / (2,123 \cdot 10^{-2} - 0,177 \cdot 10^{-2}) = 1,61 \cdot 10^{-4}$  (errato)

La risposta B è errata infatti  $\text{PM} = \text{g/mol}$   $\text{PM} = 2,564 \text{ g} / 2,123 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 121 \text{ g/mol}$  (errato)

La risposta D è errata infatti  $[\text{H}^+] = \text{A}^- = 0,177 \cdot 10^{-2}$   $\text{pH} = 2,75$  (errato)

**18.** La quantità chimica di NaCl si ottiene da  $\text{mol} = \text{g}/\text{PM}$   $\text{mol} = 9/58 = 0,155$

Le moli complessive generate in acqua di ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  sono il doppio cioè 0,31 mol

Una soluzione isotonica rispetto a questa contiene lo stesso numero di particelle cioè 0,31 mol

Dato che il glucosio non si dissocia la soluzione deve contenere 0,31 mol di glucosio

Quindi  $0,31 \cdot 180 = 55,8 \text{ g}$  di glucosio (Risposta D)

**19.** A questa domanda si può rispondere anche senza calcoli. Dato che il tempo di semivita è 28,1 anni, in 70 anni questo tempo è trascorso  $70/28,1 = 2,5$  volte quindi bisogna dimezzare due volte e mezzo la quantità di partenza.  $1 \rightarrow 0,5 \rightarrow 0,25 \rightarrow 0,125$  il valore cercato è compreso tra 0,25 e 0,125  $\mu\text{g}$

L'unico valore in questo intervallo è 0,18  $\mu\text{g}$  (Risposta D)

Dimezzare due volte e mezzo vuol dire moltiplicare per  $(1/2)^{2,5} = 0,178$  cioè fare  $m = m_0(1/2)^{(t/t_{1/2})}$

Se però vogliamo ricavare l'equazione partendo dalla legge cinetica del primo ordine del decadimento radioattivo, si procede così:

cinetica del primo ordine :  $v = k C$  che va riscritta come  $-\frac{dC}{dt} = k C$

Questa è un'equazione differenziale che si risolve separando le variabili e poi integrando

$$\text{Separando le variabili si ottiene } -\frac{dC}{C} = k dt \quad -\int \frac{dC}{C} = \int k dt$$

$$\text{Integrando tra } C_0 \text{ e } C \text{ e tra } 0 \text{ e } t \text{ si ottiene } -[\ln C]_{C_0}^C = k[t]_0^t$$

$$\text{Cioè } \ln C_0 - \ln C = k(t - 0) \text{ si ottiene l'equazione integrata: } \ln \frac{C_0}{C} = k t$$

sostituendo in questa equazione i dati del tempo di dimezzamento  $C_0/C = 2$  e  $t = t_{1/2}$  si ottiene

$$\ln 2 = k t_{1/2} \text{ quindi si ricava la costante cinetica } k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

con questo dato si può risolvere l'equazione per un tempo qualsiasi, per esempio per 70 anni

$$\ln \frac{C_0}{C} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} t \quad \ln \frac{C_0}{C} = \frac{\ln 2}{28.1} 70 \quad \ln \frac{C_0}{C} = 1,727 \quad \frac{C_0}{C} = 5,622$$

dato che  $C_0 = 1 \mu\text{g}$  si può ricavare  $C = C_0 / 5,622 = 0,178 \mu\text{g}$  (Risposta D)

**20.** Nella combustione tra benzina e ossigeno la benzina è il combustibile e l'ossigeno è il comburente, cioè combustibile è una sostanza che si può ossidare in modo violento sviluppando grandi quantità di calore e anche fiamme, comburente è la sostanza ossidante che a contatto con sostanze combustibili o infiammabili provoca una forte reazione esotermica. (Risposta C)

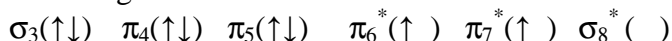
**21.** Nei carburatori la benzina viene nebulizzata per ottenere una miscela gassosa aria-benzina che viene iniettata nella camera di scoppio del motore. D'inverno le temperature sono più basse e quindi la benzina deve essere più volatile (risposta B).

Nelle altre tre risposte, più benzene, più cicloalcani, più Numero di Ottani, si fa riferimento a come la benzina brucia o a quale rapporto di compressione massimo si può operare.

**22.** In  $O_2$  gli orbitali molecolari generati dai due orbitali 2s pieni sono due e contengono 4 elettroni



Gli orbitali molecolari generati dai sei orbitali 2p sono sei e contengono otto elettroni



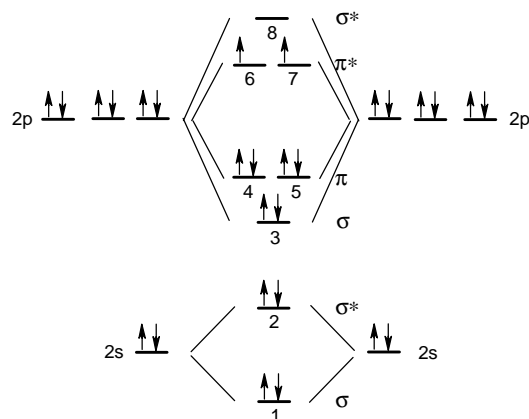
In totale si sono formati quattro legami 1, 3, 4, 5 e due antilegami 2, 6(mezzo), 7(mezzo)

L'ordine di legame si calcola così:

$$4 \text{ legami} - 2 \text{ antilegami} = 2 \text{ legami}$$

La molecola  $O_2^-$  deve ospitare un elettrone in più nell'orbitale  $\pi_6^*$  quindi gli antilegami diventano 2,5.

L'ordine di legame si calcola così:  $4 - 2,5 = 1,5$  legami quindi l'ordine di legame è  $3/2$  (risposta C)



**23.**  $BF_4^-$  e  $PH_4^+$  sono tetraedriche e hanno ibridazione  $sp^3$  sull'atomo centrale come il metano.  $SO_4^{2-}$  è anch'essa tetraedrica anche se lo zolfo fa sei legami e quindi va oltre l'ottetto elettronico. (Risposta A)

Lo zolfo, infatti, promuove due elettroni in orbitali 3d e così con gli orbitali 3s e 3p forma ibridi  $sp^3$  tetraedrici per legare con legami  $\sigma$  i quattro ossigeni. Con i due elettroni in orbitali 3d forma due legami  $\pi$  con due di questi ossigeni.

La risposta B è errata perchè  $COCl_2$  è ibridata  $sp^2$  planare

La risposta C è errata perchè  $SO_4^{2-}$  è tetraedrica

La risposta D è errata perchè c'è una sola molecola ibridata  $sp^2$ ,  $COCl_2$

**24.** Nelle uova bollite le proteine sono state denaturate dal calore. I citocromi, proteine della catena respiratoria, contengono un gruppo eme che contiene ferro(II). Questo può formare FeS reagendo con lo zolfo contenuto in alcuni amminoacidi come cisteina e metionina. Il FeS in piccole quantità è verde come molti sali del  $\text{Fe}^{2+}$ . (Risposta D)

**25.** Dalla equazione dei gas  $PV = nRT$  si ricava  $P = n RT/V$   
a T e V costanti,  $RT/V$  è costante, quindi P è proporzionale solo al numero di moli.

Le moli di ossigeno  $\text{O}_2$  sono  $n = 640 \text{ g} / 32 \text{ g/mol}$   $n = 20 \text{ mol}$

Le moli di ossigeno  $\text{H}_2$  sono  $n = 80 \text{ g} / 2 \text{ g/mol}$   $n = 40 \text{ mol}$

Il rapporto tra le moli è 1:2 e così quello tra le pressioni (Risposta C)

**26.** Nel vino come nel tè ci sono sostanze colorate che possono cambiare colore a seconda del pH e si comportano da indicatori. Il tè si schiarisce aggiungendo limone, la macchia di vino si scurisce aggiungendo sapone (basico pH 9). La protonazione di alcuni ossigeni o di alcuni azoti può sottrarre coppie di elettroni di non legame alla coniugazione in un vasto sistema aromatico. Questo altera l'energia degli orbitali coinvolti nelle transizioni elettroniche e quindi varia la lunghezza d'onda della luce assorbita. (Risposta C)

**27.** Il vapore compresso diventa soprassaturo e condensa. (Risposta A)

**28.** 0,20 g di un gas in  $V = 0,26 \text{ L}$  hanno  $P = 48,6 \text{ kPa}$  a  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Si applica la legge dei gas  $PV = nRT$   $n = \frac{PV}{RT}$   $P = \frac{48,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}}{1,01 \cdot 10^5} = 48,1 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$

Quindi:  $n = \frac{48,1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,26}{0,0821 \cdot 300} = 5,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

In quel recipiente sono contenute  $5,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  di un gas sconosciuto che pesa 0,20 g

$PM = \text{g/mol}$   $PM = 0,20 / 5,08 \cdot 10^{-3} = 39,4 \text{ g/mol}$  Quindi il gas sconosciuto è Ar (Risposta A)

**29.** Nello steam cracking la temperatura deve essere molto alta e quindi non si cerca di abbassarla iniettando vapor d'acqua (1): questo esclude la risposta A.

Il vapor d'acqua serve piuttosto per diminuire le pressioni parziali degli idrocarburi che si formano (2) e quindi per spostare a destra gli equilibri (3) migliorando la resa termodinamica della reazione. Solo la risposta B comprende le affermazioni 2 e 3.

L'affermazione 5 è priva di logica perchè dal cracking non si forma acqua e anzi l'acqua in generale è inerte verso le reazioni che avvengono. Al più reagisce col carbone prodotto da un cracking troppo spinto trasformandolo in CO e  $\text{H}_2$ .

La risposta B è la sola a non includere l'affermazione 5. (Risposta B)

**30.** Lo zinco non è il solo metallo che forma in superficie uno strato protettivo di idrossido cineticamente inerte, lo fanno anche il rame, l'alluminio, il titanio, il cromo, ecc.

Lo zinco, in più, ha l'importante caratteristica di fare da anodo sacrificale, cioè fino a quando c'è zinco, questo si ossida al posto del ferro perchè fornisce gli elettroni per mantenere ridotto il ferro.

**31.** Il carbonile è più reattivo nell'addizione nucleofila se è più positivo il carbonio del carbonile e se ci sarà poco ingombro sterico nel prodotto finale di addizione.

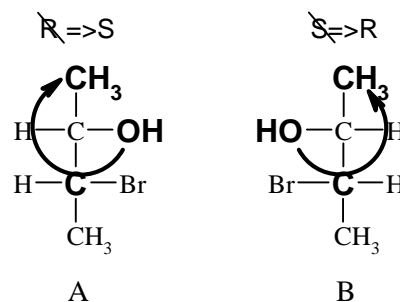
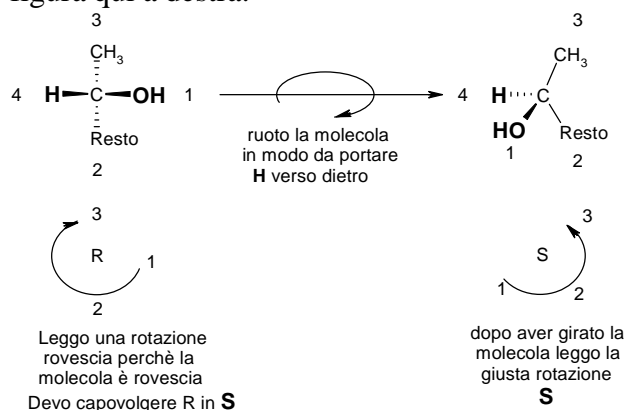
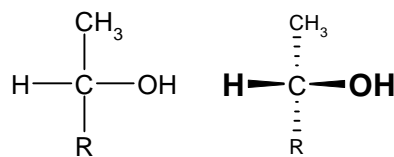
Il composto più reattivo perciò è (2) un'aldeide (poco ingombrata) con un cloro sul C2 (elettronegativo)

Il secondo è (1) un aldeide (poco ingombrata)

Il terzo è (3) benzaldeide che è meno reattiva delle normali aldeidi per l'effetto di risonanza che porta elettroni dall'anello verso il carbonio del carbonile riducendone la positività

Il peggiore di tutti è (4) un chetone (più ingombrato) e con due sostituenti elettron-donatori. La sequenza dal più reattivo al meno reattivo è quindi 2-1-3-4 (Risposta A)

32. Le molecole del problema 32 sono disegnate con proiezioni di Fischer che rappresentano la molecola con i legami disposti a croce, i legami verticali, per convenzione, sprofondano sotto il foglio, i legami orizzontali sporgono verso chi guarda come nella figura qui a destra.



Nelle proiezioni di Fischer spesso il carbonio stereogenico ha l'atomo leggero (in questo caso H) posto su un legame orizzontale, come nella figura qui sopra a sinistra.

Se vogliamo determinare la configurazione R/S stiamo guardando la molecola dal lato sbagliato (H dovrebbe essere diretto lontano da noi come il piantone dello sterzo di un volante). Per dare la configurazione R/S alla molecola possiamo comportarci in due modi:

- 1) leggere la rotazione sbagliata e poi capovolgere la lettura, oppure:
- 2) girare la molecola e poi leggere la giusta rotazione.

Il primo metodo è il più semplice.

Nel problema 32 si deve individuare la molecola (2R,3S). Essendo la configurazione R speculare della S, la molecola cercata deve avere centri stereogenici simmetrici tra loro, quindi si possono escludere le strutture C e D che hanno i gruppi pesanti da parti opposte.

Restano le strutture A e B (figura qui sopra a destra).

Il carbonio 2 deve essere R, quindi, cominciando dalla molecola A, leggo la rotazione sul C2 dal sostituito pesante verso il più leggero. I sostituenti in ordine di priorità sono OH, Resto della molecola, CH<sub>3</sub>, H.

Ruotando nel verso OH → Resto della molecola → CH<sub>3</sub> ruoto verso destra (R), capovolgo la lettura e ottengo S. Infatti l'atomo leggero H si trova verso chi guarda (mentre dovrebbe essere diretto lontano da chi guarda) quindi sto osservando la molecola dalla parte rovescia.

La molecola A è 2S quindi non è la molecola cercata

Nella molecola B la rotazione OH → Resto della molecola → CH<sub>3</sub>

è verso sinistra (S), capovolgo la lettura e ottengo R. Ho trovato **2R**, quello che cercavo.

Infine leggo il carbonio 3 della molecola B, la rotazione Br → Resto della molecola → CH<sub>3</sub> è verso destra (R), capovolgo e ottengo S. Ho trovato **2S** confermando così che la molecola B è (2R,3S). (Risposta B)

33. La reazione da considerare è  $\text{SO}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SO}_{3(g)}$  (1,5 mol → 1 mol)

Aggiungere N<sub>2</sub> ha l'effetto di aumentare il volume e quindi di diminuire le pressioni parziali dei reagenti. Se la reazione è all'equilibrio, per la legge di Le Chatelier, tende a reagire alla perturbazione spostandosi nella direzione che contrasta la perturbazione. Se diminuiamo la pressione, quindi, la reazione tende a spostarsi nella direzione che la fa aumentare, quindi da destra verso sinistra. (Risposta C)

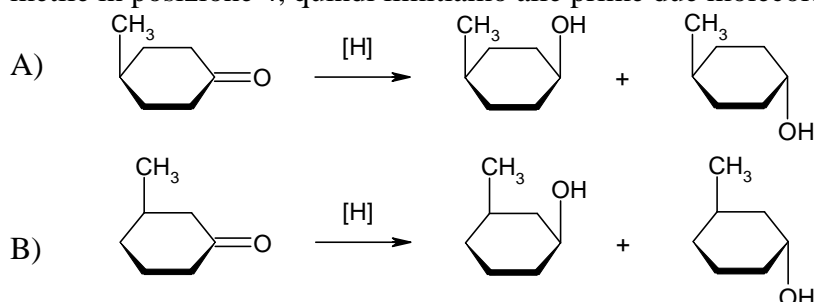
**34.** La regolazione ad azione integrale rispetto a quella proporzionale risponde con una correzione che si intensifica nel tempo e non smette di correggere il sistema fino a quando non intervengono variazioni in senso opposto. Il suo pregio maggiore è quello di riportare il sistema al suo valore nominale riducendo così in modo efficace lo scostamento dal valore originale o offset. (Risposta A)  
La regolazione derivativa, invece, dà risposte più intense e che anticipano i valori di scostamento a cui il sistema andrà incontro. Ambedue non sono in grado di ridurre le oscillazioni dei valori regolati

**35.** Secondo la definizione di Bronsted un acido e una base reagendo si scambiano  $H^+$ .  
Tra queste reazioni la sola che prevede uno scambio di  $H^+$  è quella tra acetilene e sodio amide nella quale la sodio amide basica strappa l' $H^+$  terminale dell'alchino leggermente acido per formare ammoniaca e acetiluro.  $H-C\equiv C-H + NH_2^- \rightarrow H-C\equiv C^- + NH_3$  (Risposta B)

**36.** Una soluzione di HCl  $10^{-7}$  M è appena un po' più acida della neutralità quindi pH = 6,8 (Risposta C)

**37.** Una soluzione di KCl per quanto concentrata contiene ioni solvatati in acqua. Molti più ioni sono disponibili per la conduzione nel KCl fuso. (Risposta C)

**38.** La domanda mi sembra mal posta. Fa riferimento alla simmetria molecolare dell'isomero col metile in posizione 4, quindi limitiamo alle prime due molecole la discussione.



Si chiede quale delle molecole date, sottoposta a riduzione, produce un solo stereoisomero, ma è evidente che tutte e due le reazioni producono due stereoisomeri, uno cis e l'altro trans.

Secondo me, quindi, la domanda sarebbe stata posta meglio chiedendo quale tra le quattro molecole proposte non produce un nuovo centro stereogenico nella molecola. Solo la molecola A produce un alcol che per questioni di simmetria, ha due sostituenti uguali sul C1 e quindi il C1 non è un centro stereogenico.

In tutte le altre tre molecole, invece si forma un nuovo centro stereogenico. (in questo senso Risposta A)

**39.** La conduttanza si misura in Siemens ed è data da  $C = \chi S / l$

Dove S è la superficie dell'elettrodo, l è la distanza tra gli elettrodi,  $\chi$  è la conduttanza specifica cioè la conduttanza misurata con la soluzione posta in una ipotetica cella di  $1 \text{ cm}^3$ . Il suo valore è molto basso soprattutto per soluzioni diluite e si misura in  $S \text{ cm}^{-1}$

Ora immaginiamo di aumentare le dimensioni di questa cella usando due lastre distanti 1 cm, ma così grandi in modo che contengano la quantità di soluzione che contiene una mole di sostanza.

In questa cella possiamo misurare la conducibilità molare  $\Lambda$  cioè la conducibilità realizzata da una mole di sostanza.

La conducibilità molare  $\Lambda$  è legata alla conduttanza specifica  $\chi$  dalla relazione

$$\Lambda = \chi V_{eq} \quad \text{si misura in } S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}, (V_{eq} \text{ in cm}^3)$$

Tra i due valori  $\chi$  e  $\Lambda$  c'è dunque lo stesso rapporto che c'è tra  $1 \text{ cm}^3$  e i  $\text{cm}^3$  necessari a contenere una mole di sostanza (il volume equivalente  $V_{eq}$ ). Per una soluzione 1 M ci vogliono  $1000 \text{ cm}^3$  ( $V_{eq}$ )

per contenere una mole quindi il loro rapporto è 1:1000, per una sostanza  $10^{-3}$  M ci vogliono  $10^6$   $\text{cm}^3$  ( $V_{\text{eq}}$ ) rapporto 1:10<sup>6</sup>.

Si può anche scrivere  $\Lambda = \chi \cdot 1000/C$  dove C è la concentrazione in mol/L

La conduttanza molare a diluizione infinita  $\Lambda_0$  si misura in  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Si suppone che a diluizione infinita la sostanza sia completamente dissociata.

Vale la relazione  $\Lambda = \Lambda_0 \alpha$  (infatti se  $\alpha = 1$   $\Lambda = \Lambda_0$ ) ( $\alpha =$  grado di dissociazione)

Nel problema 39 la soluzione di acido acetico ( $C = 10^{-3}$  M) ha una conduttanza molare a diluizione infinita  $\Lambda_0 = 390,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , si chiede di calcolare la sua conduttanza specifica  $\chi$ .

Applicando  $\Lambda = \Lambda_0 \alpha$  e  $\Lambda = \chi \cdot 1000/C$  si ottiene  $\chi = \Lambda \cdot 10^{-6}$   $\chi = \Lambda_0 \alpha \cdot 10^{-6}$

Dato che  $\alpha = A^-/C$   $A^- = \sqrt{K_a C}$   $a = \frac{\sqrt{K_a C}}{C}$   $a = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$   $a = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = 0,134$

Si può allora calcolare  $\chi$   $\chi = 390,7 \cdot 0,134 \cdot 10^{-6}$   $\chi = 5,24 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  (Risposta C)?

**40.** A questo problema si può rispondere senza eseguire calcoli. Si chiede quale sostanza in concentrazione 0,18 M produce pH 5. Una delle sostanze proposte è basica  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , un'altra è neutra perchè è il sale tra un acido debole e una base debole di uguale forza  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , un'altra è troppo acida  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ .

Resta solo una sostanza debolmente acida  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Risposta B)

Se si vuole calcolare il pH, si procede così:

$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$   $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$   $[\text{H}^+]^2 = K_a C$   $\text{H}^+ = \sqrt{K_a C}$

$\text{H}^+ = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,18}$   $\text{H}^+ = 0,995 \cdot 10^{-5}$   $\text{pH} = 5$  (Risposta B confermata)

**41.** Quando si sono aggiunti 2/3 del titolante è ancora presente 1/3 dell'ammina di partenza a fianco di 2/3 del sale d'ammonio prodotto dalla titolazione, quindi ammina e sale d'ammonio sono in rapporto 1:2.

$\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-NH}_3^+ + \text{OH}^-$   $K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_2]}$   $[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{R-NH}_2]}{[\text{R-NH}_3^+]}$

$\frac{[\text{R-NH}_2]}{[\text{R-NH}_3^+]} = \frac{1}{2}$   $[\text{OH}^-] = K_b \frac{1}{2}$   $K_b = 2 \text{ OH}^-$

In questo punto della titolazione  $\text{pH} = 8,90$  quindi  $\text{pOH} = 5,1$   $\text{OH}^- = 7,9 \cdot 10^{-6}$

$K_b = 2 \cdot 7,9 \cdot 10^{-6}$   $K_b = 1,58 \cdot 10^{-5}$  (Risposta B)

**42.** Lo spettro è tra 200 e 350 nm quindi è nell'UV ed è composto di righe. Si tratta dello spettro di emissione di una lampada a catodo cavo per assorbimento atomico (Risposta C).

Non può essere un normale spettro UV di una sostanza organica perchè avrebbe picchi molto più larghi.

**43.** Per determinare il BOD (richiesta biologica di ossigeno) si misura col metodo di Winkler (iodio, tiosolfato) l'ossigeno disciolto nel campione di acqua appena dopo il prelievo e si ripete la misura dopo 5 giorni sul campione conservato al buio. L'ossigeno consumato in questi 5 giorni è il BOD<sub>5</sub> e rappresenta i 2/3 di quello che si sarebbe consumato in 20 giorni, il BOD<sub>20</sub>.

Le reazioni coinvolte sono

$\text{O}_2 + 4 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-} + 2 \text{I}_2$  lo iodio così prodotto viene titolato con tiosolfato:

$2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{NaI}$

Per ogni molecola di  $\text{O}_2$  si consumano quindi 4 molecole di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Per la titolazione immediata si sono consumati 21 mL di tiosolfato 0,02503 M, per la titolazione dopo 5 giorni si sono consumati 13 mL. La differenza rappresenta l'ossigeno consumato dai processi biologici.

21 - 13 = 8 mL di tiosolfato quindi  $8 \cdot 0,02503 = 0,2002$  mmoli di tiosolfato

cioè  $0,2002 / 4 = 0,05006$  mmol di  $O_2$  quindi  $0,05006 \cdot 32 = 1,602$  mg di  $O_2$

Il campione analizzato era di 100 mL quindi ci sono 16,02 mg / L di  $O_2$  ( $BOD_5$ )

Dato che il  $BOD_5$  rappresenta i 2/3 del  $BOD_{20}$   $BOD_{20} = 16,02 \cdot 3/2 = 24,03$  mg/L (Risposta D)

**44.** L'equazione di Van Deemter dà l'altezza equivalente del piatto teorico HETP in gascromatografia e in HPLC:  $H = A + B/v + C v$

dove A è la diffusione vorticoso (costante), B è la diffusione longitudinale nella fase mobile (diminuisce aumentando la velocità v del flusso), C è la diffusione per trasferimento di massa alla fase stazionaria (aumenta con la velocità)

Quando l'altezza del piatto teorico è minima si ha la massima efficienza della colonna.

Osservando che B/v diminuisce con v mentre C v aumenta, il valore minimo della loro somma si ha quando sono uguali. (allo stesso risultato si arriva uguagliando a zero la derivata della loro somma)

$B/v = C v$  da cui  $v^2 = B/C$   $v^2 = 25,8 / 0,0236$   $v = 33,06$  mL/min

Calcolando H per questa velocità di flusso si ottiene  $H = 1,65 + 0,780 + 0,780$   $H = 3,21$  mm (Risposta C)

**45.** La conduttanza specifica  $\chi$  è molto bassa e quindi non posso trascurare quella dell'acqua.

$\chi_{(sol)} = 2,13 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$   $\chi_{(H_2O)} = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$   $\chi_{(A_2B)} = \chi_{(sol)} - \chi_{(H_2O)} = 2,07 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$

$\Lambda = \chi \cdot 1000 / C$   $\Lambda = \Lambda_o \alpha$

Coi sali poco solubili la soluzione è molto diluita quindi si suppone  $\alpha = 1$  quindi  $\Lambda = \Lambda_o$  da cui

$\Lambda_o = \chi \cdot 1000 / C$  dato che  $\Lambda_o = 500 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  si può calcolare C

$C = \chi \cdot 1000 / \Lambda_o$   $C = (2,07 \cdot 10^{-6} \cdot 1000) / 500$   $C = 4,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

con questo dato ora si può calcolare  $K_{PS}$

$A_2B \rightarrow 2 A^+ + B^{2-}$   $K_{PS} = [A^+]^2 [B^{2-}]$  dato che  $[A^+] = 2 C$   $[B^{2-}] = C$   $K_{PS} = [2 C]^2 [C]$   
 $K_{PS} = 4 C^3$   $K_{PS} = 4 (4,15 \cdot 10^{-6})^3$   $K_{PS} = 2,86 \cdot 10^{-16}$  (Risposta A)

**46.** La durezza dell'acqua è dovuta alla presenza di ioni calcio e magnesio. Questi ioni da una parte rendono l'acqua poco schiumosa perchè fanno precipitare i saponi e dall'altra la rendono inadatta all'uso in caldaie perchè formano precipitati di calcare.

La durezza totale dell'acqua si divide in temporanea e permanente. Quella temporanea è dovuta a bicarbonati di calcio e magnesio che per riscaldamento si trasformano in carbonati insolubili che precipitano e  $CO_2$  secondo la reazione  $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

La durezza permanente è dovuta ai sali di calcio e magnesio che non si possono eliminare dall'acqua nemmeno per prolungato riscaldamento.

La durezza si misura in gradi francesi °f.  $1 \text{ °f} = 10 \text{ mg / L di } CaCO_3$  cioè 10 ppm di  $CaCO_3$

Nel problema 46, si chiede se la durezza dell'acqua in esame sia solo temporanea.

Per questo tutti gli ioni calcio e magnesio dovrebbero poter diventare bicarbonati.

Si hanno 99 ppm di  $HCO_3^-$  cioè 99 mg/L quindi  $99/61 = 1,62$  mmol/L

Si hanno 6,6 ppm di  $Mg^{2+}$  cioè 6,6 mg/L quindi  $6,6/24,3 = 0,272$  mmol/L

Si hanno 32,8 ppm di  $Ca^{2+}$  quindi  $32,8/40 = 0,82$  mmol/L

La quantità di ioni bicarbonato che servirebbe per trasformare in bicarbonati  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  è

$(0,272 + 0,82) \cdot 2 = 2,18$  mmol/L La quantità presente (1,62 mmol/L) è inferiore e quindi solo una parte di magnesio e calcio possono essere trasformati in bicarbonati e dunque la durezza presente non è tutta temporanea, ma nemmeno tutta permanente. (Risposte A e B errate)

La durezza totale è data da Magnesio e Calcio che insieme sono  $0,272 + 0,82 = 1,09$  mmol/L

Dato che  $PM(CaCO_3) = 100$  u, queste millimoli espresse come  $CaCO_3$  sono  $1,09 \cdot 100 = 109$  mg/L

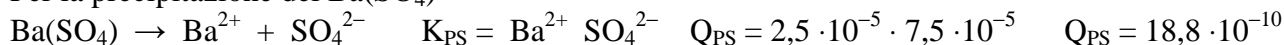
Quindi 109 ppm di  $CaCO_3$ , quindi 10,9 °f. (Risposta C)

47. Miscelando volumi uguali di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  e di  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ambedue  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , si ottiene una concentrazione dei due sali  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  $K_{\text{PS}}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$  e  $K_{\text{PS}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,9 \cdot 10^{-33}$ .

La concentrazione degli ioni in soluzione è

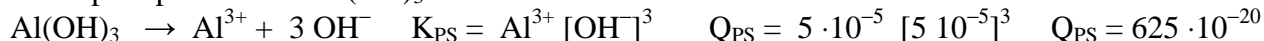
$$\text{Ba}^{2+} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{OH}^- = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{Al}^{3+} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{SO}_4^{2-} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Per la precipitazione del  $\text{Ba}(\text{SO}_4)$



Dato che  $Q_{\text{PS}}$  è leggermente maggiore di  $K_{\text{PS}}$  ( $1,1 \cdot 10^{-10}$ )  $\text{Ba}(\text{SO}_4)$  precipita

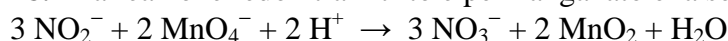
Per la precipitazione di  $\text{Al}(\text{OH})_3$



Dato che  $Q_{\text{PS}}$  è molto maggiore di  $K_{\text{PS}}$  ( $1,9 \cdot 10^{-33}$ )  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipita prima del  $\text{Ba}(\text{SO}_4)$

(Risposta C)

48. La reazione redox tra nitrito e permanganato è la seguente



Dato che il rapporto in moli è 3:2 per ossidare 22,33 mmoli di  $\text{NO}_2^-$  servono 14,89 mmoli di  $\text{MnO}_4^-$

Quindi per ossidare 250 mL di  $\text{NO}_2^-$  servono  $14,89/0,1023 = 145,6 \text{ mL}$  di  $\text{MnO}_4^-$

Caso 1) Nel bicchiere poniamo 25 mL di  $\text{KMnO}_4$  e titoliamo con nitrito

Il nitrito da aggiungere con la titolazione è  $x : 250 = 25 : 145,6$   $x = 42,95 \text{ mL}$  di  $\text{NaNO}_2$

Caso 2) Nel bicchiere poniamo 25 mL di  $\text{NaNO}_2$  e titoliamo col permanganato

Il permanganato da aggiungere con la titolazione è  $x : 145,6 = 25 : 250$   $x = 14,56 \text{ mL}$  di  $\text{KMnO}_4$

Nel primo caso utilizzando una buretta da 50 mL compio un errore % minore dato che la buretta viene utilizzata quasi per intero (Risposta D)

Nel secondo caso invece si userebbe poco più della metà del contenuto di una buretta da 25 mL.

49. Quando si fa il pieno di benzina si introducono nel serbatoio 40 L di benzina e quindi si espellono 40 L di aria che prima era contenuta nel serbatoio. Se questa è saturata di benzina le moli di benzina che contiene si calcolano con la legge dei gas  $n_b = P_b V/RT$   $n_{\text{tot}} = P V/RT$  da cui

$$\frac{n_b}{n_{\text{tot}}} = \frac{P_b}{P} \quad n_b = n_{\text{tot}} \frac{P_b}{P} \quad n_b = n_{\text{tot}} \frac{10^4}{10^5} \quad n_b = \frac{n_{\text{tot}}}{10} \quad n_{\text{tot}} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 40 \text{ L}}{0,0821 \cdot 293} \quad n_{\text{tot}} = 1,66 \text{ mol}$$

Quindi le moli di benzina sono  $n_b = n_{\text{tot}}/10$   $n_b = 1,66/10$   $n_b = 0,166 \text{ mol}$

Vengono espulsi 40 L di aria al 10 % di benzina cioè con 0,17 mol di benzina (Risposta A)

50. Quando si prepara un caffè con la caffettiera moka si fa bollire l'acqua del serbatoio e la si convoglia sotto pressione attraverso il filtro pieno di polvere di caffè. In questa estrazione liquido-solido l'acqua estrae la caffeina, gli aromi e le altre sostanze solubili presenti nella polvere del caffè. (Risposta A)

51. Se  $T_1\% = 83,2\%$  allora  $T_1 = 0,832$ , se  $T_2\% = 50,7\%$  allora  $T_2 = 0,507$

Per definizione, la trasmittanza è il rapporto tra la luce trasmessa e quella incidente,  $T = I / I_0$  quindi la trasmittanza è un numero compreso tra 0 e 1.

L'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione  $A = \epsilon l C$  quindi  $\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2}$ .

Dato che per definizione  $A = -\log T$  si può scrivere  $\frac{A_1}{A_2} = \frac{-\log T_1}{-\log T_2}$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{-\log 0,832}{-\log 0,507} \quad \frac{A_1}{A_2} = \frac{0,0799}{0,295} = \frac{C_1}{C_2} \quad \frac{C_1}{C_2} = 0,271 \quad \text{si ottiene} \quad \frac{C_2}{C_1} = 3,69 \quad (\text{Risposta D})$$

**52.** Per sapere quanti mg di magnesio Mg sono contenuti in 200 mg di  $Mg_2P_2O_7$ , occorre dividere 200 mg per la massa molare di  $Mg_2P_2O_7$  per ottenere le mmoli di  $Mg_2P_2O_7$ , poi moltiplicare per 2 perchè ci sono 2 mol di Mg ogni mole di  $Mg_2P_2O_7$ . Così si ottengono le mmoli di Mg. Infine bisogna moltiplicare per la massa atomica di Mg per ottenere la massa in mg di Mg:  
 $200 \text{ mg} / MM_{(Mg_2P_2O_7)} \cdot 2 \text{ mol Mg} / 1 \text{ mol } Mg_2P_2O_7 \cdot MA_{(Mg)}$  (Risposta A)

**53.** La carica sentita da un elettrone attorno ad un atomo dipende da Z, la carica positiva del nucleo, dalla distanza dal nucleo quindi dal numero quantico principale n, dall'effetto di schermo degli altri elettroni (Nessuna Risposta)

**54.** La reazione è  $2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$   
 Mentre si decompongono 2 moli di ammoniaca, si formano 3 moli di idrogeno  
 Quindi la velocità di formazione di  $H_2$   $v_{\text{form } H_2} = 3/2 v_{\text{dec } NH_3}$   $v_{\text{form } H_2} = 3/2 \cdot 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 $v = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Risposta C)

**55.** Se il quoziente di reazione è minore della K di equilibrio  $Q_r < K_{\text{eq}}$  il sistema non ha raggiunto l'equilibrio ed evolve in modo da far aumentare  $Q_r$  fino a farlo coincidere con  $K_{\text{eq}}$  quindi, visto che  $Q_r = \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]}$  il sistema evolve in modo da fare aumentare i prodotti (Risposta D)

**56.** Un composto puro può essere (x)  $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$  oppure (y)  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ .  
 La massa molecolare di (x) è 198,9 u, la % di ferro è  $55,9/198,9 = 28,1 \%$  (Fe in x)  
 La massa molecolare di (y) è 270,4 u, la % di ferro è  $55,9/270,4 = 20,7 \%$  (Fe in y)  
 L'analisi ponderale di 3751 mg del composto incognito fornisce 1071 mg di  $Fe_3O_4$ .  
 La massa molecolare di  $Fe_3O_4$  è 231,7 u quindi le moli di ferro sono:  
 $3 \cdot (1071/231,7) = 13,9$  mmoli di Fe. La massa di ferro nel campione è  $13,9 \cdot 55,9 = 777$  mg  
 quindi la % di ferro nel campione è  $777 / 3751 = 20,7 \%$  (Fe nel campione analizzato)  
 questo dato conferma che si tratta di (y) (Risposta B)

**57.** La reazione di decomposizione del benzene  $C_6H_{6(l)} \rightarrow 6 C_{(s)} + 3 H_{2(g)}$  presenta  $\Delta G^\circ$  negativo e quindi è favorita dal punto di vista termodinamico. Se la reazione non avviene è perchè è cineticamente sfavorita cioè ha un'energia di attivazione così alta che la rende troppo lenta per essere osservata. (Risposta B)

**58.** Il potenziale della coppia  $Cd^{2+}/Cd$  è:  $E_{Cd} = E^\circ + (0,059/2) \log [Cd^{2+}]$

$$E_{Cd} = -0,403 + (0,059/2) \log 0,8$$

$$E_{Cd} = -0,406 \text{ V}$$

Il potenziale della coppia  $Cl_2/Cl^-$  è:  $E_{Cl} = E^\circ + (0,059/2) \log [Cl^-]^2$

$$E_{Cl} = 1,36 + (0,059/2) \log 0,8^2$$

$$E_{Cl} = 1,35 \text{ V}$$

Le sovratensioni alterano il potenziale di  $H^+/H_2$  portandolo da 0 a  $-0,89$  V e di  $O_2/H_2O$  da 1,229 a 2,082 V

←-----	-----→					
sovratensione	sovratensione					
$H^+/H_2$	$Cd^{2+}/Cd$	$[H^+/H_2]$	$[O_2/H_2O]$	$Cl_2/Cl^-$	$O_2/H_2O$	E (Volt)
-0,89	-0,406	0	1,229	1,35	2,082	
	← rid			ox →		

Quindi all'anodo l'ossidazione produce  $Cl_2$ , al catodo la riduzione produce Cd (Risposta A)

59. La legge cinetica è scritta in modo ingannevole. Andrebbe riscritta così:  
 $v = k [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ . La somma degli esponenti è l'ordine di reazione  $1+1+2 = 4$   
(Risposta D)

60. Data la reazione:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$

sappiamo che:  $\Delta H^\circ_{\text{att}} = 187,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ_{\text{form(etano)}} = -84,56 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ_{\text{form(etilene)}} = 52,32 \text{ kJ mol}^{-1}$

si chiede il  $\Delta H^\circ$  di attivazione della reazione inversa.

Questo si ottiene così (come si vede dalla figura):

$$\Delta H^\circ_{\text{att(inv)}} = -\Delta H^\circ + \Delta H^\circ_{\text{att}}$$

$\Delta H^\circ$  si può calcolare partendo dai  $\Delta H^\circ_{\text{form}}$  di reagenti e prodotti

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{form(prodotti)}} - \Delta H^\circ_{\text{form(reagenti)}}$$

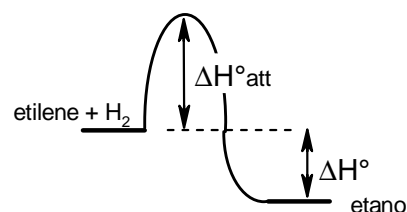
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{form(etano)}} - \Delta H^\circ_{\text{form(etilene)}}$$

$$\Delta H^\circ = -84,56 - 52,32 \quad \Delta H^\circ = -136,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Quindi si può calcolare l'energia di attivazione della reazione inversa:

$$\Delta H^\circ_{\text{att(inv)}} = -\Delta H^\circ + \Delta H^\circ_{\text{att}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{att(inv)}} = 136,9 + 187,9 \quad \Delta H^\circ_{\text{att(inv)}} = 324,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{Risposta D})$$



Problemi risolti da  
Prof. Mauro Tonellato