

## Giochi della Chimica 1999

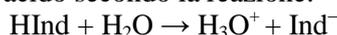
### Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Un composto chimico  $X_2Y_2O_7$  contiene il 36,08% di ossigeno e il 48,27% di Y. La sua formula è :  
 A)  $Mg_2As_2O_7$       B)  $K_2S_2O_7$       C)  $Na_2Cr_2O_7$       D)  $Zn_2P_2O_7$

#### 1. Soluzione

In 100 g di composto, le moli di O sono:  $36,08/16 = 2,255$  mol. Una mole di composto contiene 7 moli di O: la massa molare del composto è:  $(100/2,255) \cdot 7 = 310,4$  g/mol. Due moli di Y pesano il 48,27% di  $310,4 = 149,8$  g. La massa di una mole di Y è:  $149,8/2 = 74,9$  g/mol (As). La molecola è quindi:  $Mg_2As_2O_7$ . (Risposta A)

2. Un indicatore in acqua si comporta da acido secondo la reazione:



A 500 nm i coefficienti di assorbività molare  $\epsilon$  valgono  $2080 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (per HInd) e  $14200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (per  $Ind^-$ ). Una soluzione contenente l'indicatore (concentrazione molare  $C_M = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) tamponata a  $pH = 6,23$ , ha un'assorbanza  $A_{500} = 0,868$ . Il  $pK$  dell'indicatore vale:

- A) 6,23      B) 5,45      C) 7,21      D) 6,79

#### 2. Soluzione

Le assorbanze valgono:  $A_{HInd} = \epsilon_1 [HInd]$  e  $A_{Ind} = \epsilon_2 [Ind^-]$ .

Nella soluzione a  $pH$  6,23 vale:  $A_{HInd} + A_{Ind} = A$  quindi:  $\epsilon_1 [HInd] + \epsilon_2 [Ind^-] = A$

Chiamando  $x$  la concentrazione di HInd, e  $(1,84 \cdot 10^{-4} - x)$  la concentrazione di  $Ind^-$ , si può scrivere:

$$2080 x + 14200 (1,84 \cdot 10^{-4} - x) = 0,864$$

$$2080 x + 2,613 - 14200 x = 0,864 \quad -12120 x = -1,749 \quad \text{da cui: } x = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [HInd]$$

La concentrazione di  $Ind^-$  è:  $1,84 \cdot 10^{-4} - x = 1,84 \cdot 10^{-4} - 1,44 \cdot 10^{-4} = 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Il  $pH$  della soluzione tampone vale:  $pH = pK_a - \log [HInd]/[Ind^-]$

da cui:  $pK_a = pH + \log [HInd]/[Ind^-]$        $pK_a = 6,23 + \log 1,44/0,4 = 6,79$ . (Risposta D)

3. Il sistema periodico a lunghi periodi è una tabella in cui gli elementi sono:

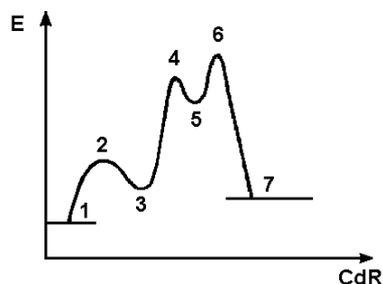
- A) ordinati secondo il numero atomico  
 B) ordinati secondo la loro appartenenza a famiglie chimiche (reattività chimica simile)  
 C) in un ordine che tiene conto soprattutto della regola dell'ottetto (struttura elettronica)  
 D) ordinati secondo la reattività e la configurazione elettronica

#### 3. Soluzione

Nella tavola periodica gli elementi sono ordinati secondo il loro numero atomico  $Z$ , ma questo unico criterio non è sufficiente per compilare la tabella. Si è scelto, quindi, di seguire anche la configurazione elettronica, andando a capo nella sequenza ogni volta che gli atomi cominciano a riempire un nuovo orbitale  $s$ . Così si sono formati  $n$  periodi che iniziano con il riempimento dell'orbitale  $ns$  e terminano quando si sono riempiti gli orbitali  $np$  con il gas nobile che ha l'ottetto completo.

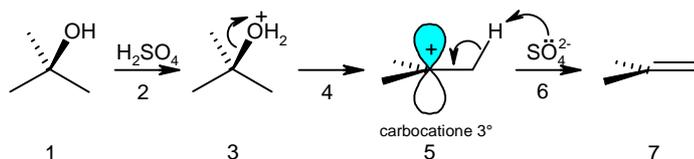
Questi due criteri (numero atomico e configurazione elettronica) non sono ancora stati sufficienti per realizzare una tavola periodica facilmente utilizzabile perchè il riempimento degli orbitali  $d$  e poi degli orbitali  $f$ , rendeva la tavola troppo larga. Si è scelto, quindi, di scorporare gli atomi che stanno riempiendo gli orbitali  $f$  (lantanidi e attinidi), che sono molto simili tra loro per reattività chimica, e di raggrupparli in due righe sotto la parte principale della tavola. In conclusione gli atomi sono ordinati secondo tre criteri: numero atomico, configurazione elettronica e reattività chimica. (Risposta D)

4. Nella curva "energia-coordinata di reazione" relativa alla reazione di disidratazione del 2-metil-2-propanolo, si indichi il livello energetico al quale si trova il carbocatione intermedio.



- A) 2  
 B) 3  
 C) 4  
 D) 5

#### 4. Soluzione



La reazione inizia con la protonazione dell'OH alcolico (2). L'intermedio protonato è nel punto 3 del grafico. La perdita di acqua (4) è il passaggio lento della reazione e porta alla formazione del carbocatione terziario che si trova nel punto 5.

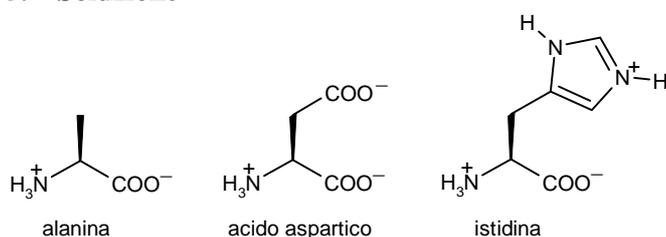
L'eliminazione di H<sup>+</sup>, nel passaggio 6, forma l'alkene finale.

(Risposta D)

5. Una miscela acquosa diluita di alanina (pHi = 6,02), acido aspartico (pHi = 2,77) e istidina (pHi = 7,59) viene tamponata a pH = 6,0 e sottoposta a separazione elettroforetica. I risultati della separazione sono acido aspartico verso:

- l'anodo, istidina e alanina verso il catodo
- l'anodo, istidina verso il catodo, alanina al punto iniziale
- il catodo, istidina verso l'anodo, alanina al punto iniziale
- l'anodo, istidina verso il catodo, alanina a metà strada verso il catodo

#### 5. Soluzione



Il punto isoelettrico è quel valore di pH al quale la carica complessiva della molecola è mediamente zero. A pH inferiori, nella molecola prevale la carica (+), a pH superiori prevale la carica (-). A pH 6,0, quindi: l'acido aspartico (PI = 2,77) è negativo (COO<sup>-</sup>) e va verso l'anodo (+); l'istidina (PI = 7,59) è positiva (R<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>) e va verso il catodo (-); l'alanina (PI = 6,02) ha carica zero e resta ferma.

(Risposta B)

6. Una titolazione richiede due successive letture della buretta. Se la deviazione standard per la lettura della buretta è ± 0,02 mL, la deviazione standard per il volume della titolazione è:

- ± 0,01 mL
- ± (0,0002)<sup>1/2</sup> mL
- ± 0,02 mL
- ± (0,0008)<sup>1/2</sup> mL

#### 6. Soluzione

La deviazione standard  $\delta$  di una misura X che si ottiene dalla somma di due misure ( $X = A + B$ ) è data dalla relazione:  $\delta_x^2 = \delta_A^2 + \delta_B^2$

$$\delta_x^2 = (0,02^2 + 0,02^2) = (0,0004 + 0,0004) = 0,0008 \quad \text{da cui: } \delta_x = \pm (0,0008)^{1/2} \text{ mL.} \quad (\text{Risposta D})$$

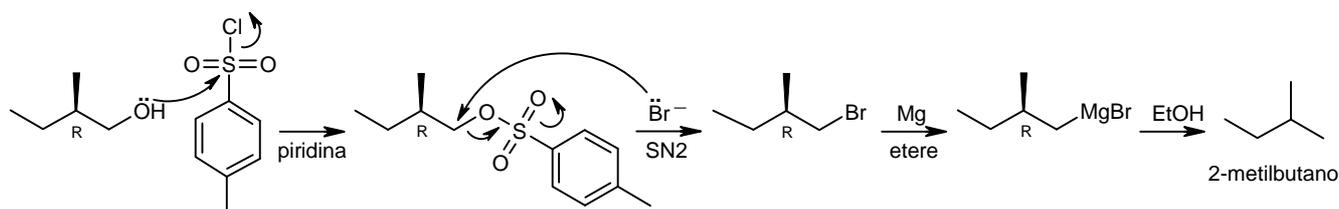
7. Si tratta il (2R)-2-metil-1-butanolo con p-toluensolfonilcloruro in presenza di piridina e successivamente con NaBr in etanolo. Il bromuro ottenuto viene fatto reagire con Mg in etere e quindi con etanolo. Pertanto il prodotto finale è:

- l'alcol di partenza
- il suo enantiomero
- un idrocarburo achirale
- un idrocarburo chirale

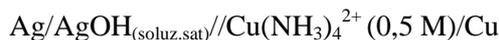
#### 7. Soluzione

La reazione di un alcol con p-toluensolfonilcloruro (cloruro di tosile) forma un estere e trasforma l'OH dell'alcol in un buon gruppo uscente che può essere sostituito da un bromo nella reazione SN2 successiva. La reazione con Mg in etere forma un reattivo di Grignard (magnesio-organico), una molecola nucleofila, ma molto basica che, se posta in etanolo, strappa l'H<sup>+</sup> all'alcol formando un alcano. Questo non è più chirale perchè ha 2 sostituenti identici (2 metili) legati al carbonio stereogenico.

(Risposta C)



8. La pila:



ha una f.e.m. di 324,7 mV ( $K_{\text{inst}} = 4,6 \cdot 10^{-14}$ ,  $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,342 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,800 \text{ V}$ ). Ciò vuol dire che:

- A) il  $\text{Cu}^{2+}$  si riduce liberando  $\text{NH}_3$  gassosa  
 B) la  $K_{\text{ps}}$  di  $\text{AgOH}$  vale  $2,0 \cdot 10^{-8}$   
 C) la soluzione ammoniacale ha pH = 11,0  
 D) si tratta di una pila a concentrazione perché nei due semielementi è presente  $\text{OH}^-$

### 8. Soluzione

Le risposte A, C, D sono palesemente errate, resta solo la risposta B. Proviamo a dimostrarla.

La dissociazione del sale rameico è:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$   $K_{\text{in}} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$

Chiamando  $x$  la  $[\text{Cu}^{2+}]$ , si ha:  $K_{\text{in}} = x \cdot (4x)^4 / 0,5$

quindi:  $256 x^5 = 0,5 K_{\text{in}}$   $x^5 = (0,5 \cdot 4,6 \cdot 10^{-14}) / 256$   $x = [\text{Cu}^{2+}] = 6,176 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Da  $[\text{Cu}^{2+}]$  possiamo calcolare  $E_{\text{Cu}}$  e quindi  $E_{\text{Ag}}$ :

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ + (0,059/2) \log[\text{Cu}^{2+}] \quad E_{\text{Cu}} = 0,342 + (0,059/2) \log 6,176 \cdot 10^{-4} = 0,2473 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Cu}} \quad \text{da cui:} \quad E_{\text{Ag}} = \Delta E + E_{\text{Cu}} = 0,3247 + 0,2473 = 0,572 \text{ V}.$$

Da  $E_{\text{Ag}}$  possiamo calcolare  $[\text{Ag}^+]$  e quindi  $K_{\text{ps}}$ :

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ + 0,059 \log[\text{Ag}^+] \quad \text{da cui:} \quad \log[\text{Ag}^+] = (E - E^\circ) / 0,059 = (0,572 - 0,800) / 0,059 \quad \log[\text{Ag}^+] = -3,864$$

Quindi:  $[\text{Ag}^+] = 1,368 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Nella reazione:  $\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$   $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] [\text{OH}^-] = [\text{Ag}^+]^2$

Da cui:  $K_{\text{ps}} = (1,368 \cdot 10^{-4})^2 = 1,9 \cdot 10^{-8}$ . (Risposta B)

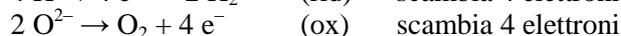
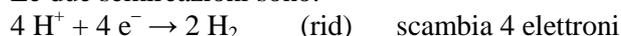
9. Sottoponendo ad elettrolisi per 25 minuti una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , si ottengono agli elettrodi (di Pt) complessivamente 1,2 L di gas (misurati in condizioni normali). L'intensità media della corrente usata è:

- A) 6,89 A                      B) 4,59 A                      C) 13,78 A                      D) 2,28 A

### 9. Soluzione

L'elettrolisi dell'acqua acidificata con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  produce la reazione:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$

Le due semireazioni sono:



Al passaggio nel circuito di 4 elettroni si formano 3 molecole di gas ( $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ ).

Le moli di gas prodotte nell'esperimento sono:  $n = PV/RT$   $n = (1 \cdot 1,2) / (0,0821 \cdot 273) = 0,05354 \text{ mol}$

Le moli di elettroni necessarie sono:  $0,05354 \cdot 4/3 = 0,07139 \text{ mol}$

Una mole di elettroni sono 96485 C, quindi la quantità di corrente è:  $0,07139 \cdot 96485 = 6887,7 \text{ C}$

Dato che  $A = C/s$  si ottiene:  $A = 6887,7 / (25 \cdot 60) = 4,59 \text{ A}$ . (Risposta B)

10. In polarimetria i valori di  $\alpha_D$  ed  $[\alpha]_D$  di una sostanza chirale:

- A) sono sempre uguali tra loro  
 B) sono uguali in certe condizioni di temperatura  
 C) sono sempre diversi  
 D) sono uguali nello stesso solvente

### 10. Soluzione

$\sigma_D$  è il potere rotatorio misurato con una lampada al sodio e obbedisce all'equazione:

$$\sigma_D = [\sigma]_D l c$$

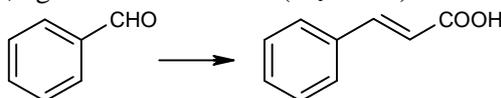
Dove  $[\sigma]_D$  è il valore di  $\sigma_D$  che si ottiene quando il cammino ottico  $l = 1 \text{ dm}$  e la concentrazione  $c = 1 \text{ g/mL}$ .

Anche se in queste condizioni  $[\sigma]_D$  e  $\sigma_D$  sono numericamente uguali, non lo sono dimensionalmente.

Quindi sono sempre diversi.

(Risposta C)

11. Nell'effettuare la preparazione dell'acido cinnamico ( $M_r = 149$ ) secondo la seguente reazione, un chimico usò 63,6 g di benzaldeide ( $M_r = 106$ ), 51,0 g di anidride acetica ( $M_r = 102$ ) ed un eccesso di acetato di potassio:

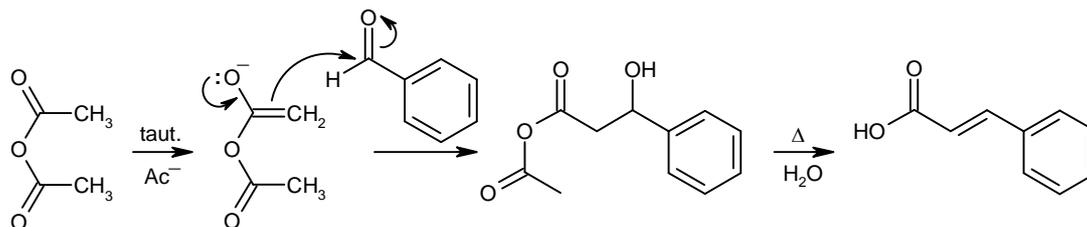


Indicare la massa di acido cinnamico che può avere prodotto:

- A) 119 g                      B) 89,6 g                      C) 74,5 g                      D) 44,7 g

**11. Soluzione**

La reazione è una condensazione aldolica mista tra anidride acetica e benzaldeide che si conclude con la disidratazione dell'alcol benzilico che forma un doppio legame coniugato con l'anello e col carbonile. L'idrolisi dell'anidride ottenuta libera l'acido cinnamico.



Le moli di anidride sono:  $51/102 = 0,5$  mol; le moli di benzaldeide sono in eccesso:  $63,6/106 = 0,6$  mol.

Se la resa è del 100%, si ottengono 0,5 mol di acido cinnamico:  $0,5 \cdot 149 = 74,5$  g. (Risposta C)

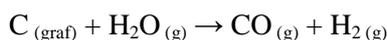
**12.** Indicare in quale dei seguenti gruppi NESSUNA particella è planare:

- A)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$                       B)  $\text{SF}_4$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PCl}_3$   
 C)  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$               D)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$

**12. Soluzione**

Nel gruppo A c'è una molecola planare:  $\text{C}_2\text{H}_4$ , etilene. Nel gruppo B la molecola planare è  $\text{CO}_3^{2-}$ , carbonato. Nel gruppo C la molecola planare è  $\text{CH}_2\text{CHCl}$ , cloroetilene. Nel gruppo 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  $\text{sp}^3$ . (Risposta D)

**13.** La reazione del gas d'acqua risulta termodinamicamente favorita:



- A) ad alta temperatura e pressione                      B) a bassa temperatura e alta pressione  
 C) a bassa temperatura e bassa pressione              D) ad alta temperatura e bassa pressione

**13. Soluzione**

Dato che da una mole di gas ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ) se ne ottengono due ( $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2_{(\text{g})}$ ), la reazione è favorita a bassa pressione. Inoltre, l'aumento di molecole gassose implica un aumento di entropia cioè  $\Delta S > 0$ . L'entropia favorevole rende più negativo il  $\Delta G$  ad alta temperatura perchè  $-\text{T}\Delta S$  è negativo:  $\Delta G = \Delta H - \text{T}\Delta S$ . (Risposta D)

**14.** Un gas assorbe una certa quantità di calore in due isoterme condotte a  $T_1$  e  $T_2$  con  $T_1 > T_2$  e  $n_1 = n_2$ . Si può affermare che:

- A)  $\Delta S$  è maggiore nell'isoterma condotta a  $T_1$   
 B)  $\Delta S$  è minore nell'isoterma condotta a  $T_1$   
 C)  $\Delta S$  è uguale nelle due isoterme  
 D)  $\Delta S$  è nullo se il calore viene scambiato reversibilmente

**14. Soluzione**

Se nelle due trasformazioni isoterme il gas assorbe lo stesso calore  $Q$ , la variazione di entropia  $\Delta S$  nelle due trasformazioni è:  $\Delta S_1 = Q/T_1$  e  $\Delta S_2 = Q/T_2$  da cui:  $Q = \Delta S_1 T_1 = \Delta S_2 T_2$   
 $\Delta S$  e  $T$  sono inversamente proporzionali: se  $T_1 > T_2$  allora  $\Delta S_1 < \Delta S_2$ . (Risposta B)

**15.** Lo zolfo liquido è molto viscoso a  $200^\circ\text{C}$  perché a questa temperatura:

- A) il liquido è costituito da lunghe catene di atomi di zolfo  
 B) si formano singoli atomi di zolfo  
 C) si formano forti legami tra molecole cicliche a 8 atomi  
 D) i cristalli rombici si trasformano in monoclini

**15. Soluzione**

Una grande densità non si può spiegare con singoli atomi di zolfo (B errata), nè con forti legami tra molecole cicliche che ci sarebbero anche a bassa  $T$  (C errata), nè con cristalli che in un liquido non esistono (D errata). Resta solo la risposta A. Probabilmente a  $200^\circ\text{C}$  le molecole cicliche a 8 atomi  $\text{S}_8$  si rompono e le catene lineari si interagiscono una con l'altra molto di più delle catene cicliche sviluppando legami di van der Waals più intensi che spiegano la maggiore densità. (Risposta A)

16. In unità SI la costante R dei gas vale:

- A)  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$   
 B)  $1,987 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 C)  $8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 D)  $0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

### 16. Soluzione

Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  si ottiene:  $R = PV/nT = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

(Risposta C)

Se i dati sono in L e atm si usa:  $R = PV/nT = 0,0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

17. Quando un acido debole monobasico (2,564 g) viene sciolto in acqua (38,560 g), il punto di congelamento della soluzione è  $T = -1,11 \text{ } ^\circ\text{C}$  [ $K_{cr} = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$  per l'acqua]. Una parte della soluzione (8,224 g) viene titolata con NaOH (0,1 M; 42,72 mL; indicatore fenoltaleina). Si può affermare che:

- A)  $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$   
 B)  $M = 100 \text{ g/mol}$   
 C)  $\alpha = 0,08$   
 D)  $\text{pH} = 4,86$  per la soluzione iniziale

### 17. Soluzione

Le moli di NaOH sono:  $n = M V = 0,1 \cdot 42,72 = 4,272 \text{ mmol}$ . Queste coincidono con le moli di HA in 8,224 g di soluzione. La massa totale della soluzione era:  $2,564 + 38,560 = 41,124 \text{ g}$ .

Le millimoli di HA totali (x) sono ottenibili dalla proporzione:  $x : 41,124 = 4,272 : 8,224$

Quindi:  $x = (41,124 \cdot 4,272) / 8,224 = 21,362 \text{ mmol}$  di HA totali.

La massa molare di HA è:  $MM = 2,564 / 0,021362 = 120 \text{ g/mol}$  (risposta B errata)

Le moli/kg di HA (mmol/g) sono:  $(21,362 / 38,560) = 0,554 \text{ mol/kg}$

Le moli realmente presenti in soluzione si ricavano dai dati crioscopici:

$\Delta T = K_{cr} m$  da cui:  $m = \Delta T / K_{cr} = 1,11 / 1,86 = 0,5968 \text{ mol/kg}$  (moli totali/kg)

La reazione di dissociazione è:  $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

Inizio (mol/kg)

C

0

0

Fine (mol/kg)

$C - \alpha C$

$\alpha C$

$\alpha C$

moli/kg totali:  $C + \alpha C = C(1 + \alpha) = 0,5968$

Sostituendo i dati si ottiene:  $0,554 (1 + \alpha) = 0,5968$

quindi:  $0,554 + 0,554 \alpha = 0,5968$

$0,554 \alpha = 0,0428$   $\alpha = 0,077 = 0,08$

(Risposta C)

$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] = (\alpha C)^2 / C(1 - \alpha) = 0,077^2 \cdot 0,554 / (1 - 0,077)$   $K_a = 3,56 \cdot 10^{-3}$  (A errata)

$[\text{H}^+] = \alpha C = (0,077 \cdot 0,554) = 4,27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   $\text{pH} = 1,37$  (D errata)

18. Una soluzione fisiologica è stata preparata con NaCl (9,00 g/L). Una soluzione isotonica ad essa, preparata con glucosio, ne contiene:

- A) 13,85 g/L  
 B) 9,00 g/L  
 C) 27,7 g/L  
 D) 55,4 g/L

### 18. Soluzione

Le moli di NaCl sono:  $9,00 / (23 + 35,45) = 0,154 \text{ mol}$ . Dato che NaCl si dissocia in  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , mentre il glucosio non si dissocia, le moli di glucosio devono essere il doppio:  $0,154 \cdot 2 = 0,308 \text{ mol}$ .

La massa molare del glucosio ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) è:  $6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16 = 180 \text{ g/mol}$ .

La massa di glucosio da sciogliere in un litro è:  $m = 180 \cdot 0,308 = 55,4 \text{ g}$ .

(Risposta D)

19. Nelle esplosioni nucleari si ha produzione di  $^{90}\text{Sr}$  che può essere assimilato dal tessuto osseo al posto del Ca. Questo isotopo emette raggi  $\beta$  di energia 0,55 MeV e presenta una semivita di 28,1 anni. Se un neonato ne assorbe 1,00  $\mu\text{g}$ , dopo 70 anni nelle sue ossa rimarranno:

- A) 0,00  $\mu\text{g}$       B) 0,36  $\mu\text{g}$       C) 0,09  $\mu\text{g}$       D) 0,18  $\mu\text{g}$

### 19. Soluzione

Il decadimento radioattivo segue la cinetica del primo ordine:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A) / t$

Dopo un tempo di dimezzamento si ha:  $A_0/A = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / 28,1 = 0,02467$

Dopo 70 anni si ha:  $\ln(A_0/A) = kt$  quindi:  $\ln(A_0/A) = 0,02467 \cdot 70 = 1,727$  da cui:  $(A_0/A) = 5,62$

Quindi, dopo 70 anni:  $A = A_0 / 5,62 = 1,00 / 5,62 = 0,18 \mu\text{g}$ .

(Risposta D)

20. Sull'etichetta di un reagente chimico è presente un simbolo di pericolo contrassegnato dalla frase: "Sostanza comburente". Esso indica una sostanza che:

- A) per effetto della fiamma può esplodere violentemente
- B) a contatto con l'aria, a temperatura normale e senza ulteriore apporto di energia, può riscaldarsi ed infiammarsi
- C) a contatto con altre sostanze, soprattutto se infiammabili, provoca una forte reazione esotermica
- D) pur non essendo corrosiva, può provocare una reazione infiammatoria a livello della pelle o delle mucose

### 20. Soluzione

Una combustione è una reazione di ossidoriduzione che avviene con grande sviluppo di calore al punto da produrre una fiamma. Il combustibile è la sostanza che si fa ossidare (ad es. carta), il comburente è l'ossidante (di solito l'ossigeno dell'aria). Anche altre molecole, fortemente ossidanti, possono fare da comburente e sostenere o esaltare una combustione. Un comburente, quindi, a contatto con altre sostanze, soprattutto se infiammabili, può provocare una forte reazione esotermica. (Risposta C)

21. D'inverno la temperatura ambiente è molto minore che in estate, quindi per evitare problemi di carburazione alle automobili, si produce benzina:

- A) con più benzene
- B) più volatile
- C) con N.O. (numero di ottani) inferiore
- D) con più cicloalcani

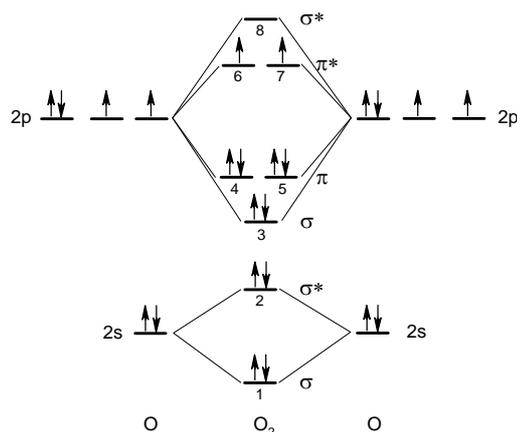
### 21. Soluzione

I carburatori nebulizzano la benzina per formare una miscela gassosa aria-benzina che è iniettata nella camera di scoppio del motore. D'inverno la temperatura è più bassa, 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, al suo potere antidetonante e a quale rapporto di compressione massimo si può operare.

22. Secondo la teoria degli orbitali molecolari l'ordine di legame in  $O_2^-$  è:

- A) 1/2
- B) 1
- C) 3/2
- D) 5/2

### 22. Soluzione



Per formare la molecola  $O_2$ , secondo la teoria MO, si devono mescolare gli orbitali atomici di partenza dei due atomi di ossigeno: quindi due orbitali 2s e sei orbitali 2p per un totale di 8 orbitali atomici. Da questi si formano 8 orbitali molecolari, 4 di legame e 4 di antilegame che sono illustrati qui a fianco e nei quali vanno posti i 6 + 6 elettroni dei due atomi di partenza.

Osserviamo in particolare quello che accade con gli orbitali 2p. Vi sono 4 + 4 elettroni in questi orbitali che riempiono dal basso gli orbitali molecolari. Nei tre orbitali di legame ( $\sigma_3$ ,  $\pi_4$ ,  $\pi_5$ ) si dispongono 6 elettroni che formano 3 legami. Restano 2 elettroni che si dispongono, spaiati, nei due orbitali  $\pi$  di antilegame ( $\pi_6^*$ ,  $\pi_7^*$ ) e formano 0,5 + 0,5 = 1 antilegame.

L'ordine di legame in  $O_2$  è: 3 legami – 1 antilegame = 2

Nella molecola  $O_2^-$  si deve introdurre un altro elettrone che si dispone in  $\pi_6^*$ . Nei due orbitali  $\pi$  di antilegame si vengono così a trovare 3 elettroni che formano 1 + 0,5 = 1,5 antilegame. L'ordine di legame di  $O_2^-$ , quindi, è: 3 legami – 1,5 antilegame = 1,5. (Risposta C)

23. Date le seguenti specie chimiche:

$BF_4^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $MoF_6$ ,  $PH_4^+$ ,  $COCl_2$ ,  $AsCl_5$ , si può affermare che:

- A)  $BF_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PH_4^+$  hanno una forma tetraedrica
- B)  $BF_4^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $COCl_2$  usano orbitali ibridi  $sp^3$
- C)  $SO_4^{2-}$ ,  $MoF_6$ ,  $AsCl_5$  hanno geometria bipiramidale trigonale
- D) solo in due specie ci sono orbitali ibridi  $sp^2$

**23. Soluzione**

La risposta esatta è la A, infatti,  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PH}_4^+$  sono molecole tetraedriche con ibridazione  $\text{sp}^3$  sull'atomo centrale (come  $\text{CH}_4$ ). Anche  $\text{SO}_4^{2-}$  è tetraedrica e lo zolfo fa sei legami e quindi va oltre l'ottetto elettronico. Lo zolfo, infatti, può usare anche gli orbitali 3d e così pone 4 elettroni nei 4 orbitali ibridi  $\text{sp}^3$  tetraedrici per legare con legami  $\sigma$  i quattro ossigeni. Con i due elettroni rimasti usa due orbitali 3d per formare due legami  $\pi$  con due dei quattro ossigeni. (Risposta A)

La risposta B è errata perchè  $\text{COCl}_2$  è planare col carbonio ibridato  $\text{sp}^2$ .

La risposta C è errata perchè  $\text{SO}_4^{2-}$  è tetraedrica.

La risposta D è errata perchè c'è una sola molecola con orbitali ibridi  $\text{sp}^2$ :  $\text{COCl}_2$ .

**24.** Nelle uova bollite a lungo compare intorno al tuorlo una colorazione verde o dorata dovuta alla formazione di:

- A) un gruppo amminoaldeidico
- B) antociani
- C) clorofilla
- D) FeS

**24. Soluzione**

Nelle uova bollite a lungo, il calore denatura le proteine. I citocromi, proteine della catena respiratoria, contengono un gruppo eme che al centro ha un atomo di ferro(II). Questo può formare FeS reagendo con lo zolfo di alcuni amminoacidi come cisteina e metionina. Il FeS in piccole quantità è verde come molti sali del  $\text{Fe}^{2+}$ . (Risposta D)

**25.** Due recipienti di ugual volume contengono rispettivamente 640 g di ossigeno e 80 g di idrogeno alla stessa temperatura. In tali condizioni, il rapporto tra le pressioni dell'ossigeno e dell'idrogeno è :

- A) 1:1
- B) 1:4
- C) 1:2
- D) 2:1

**25. Soluzione**

Le moli di  $\text{O}_2$  sono:  $640/32 = 20$  mol. Le moli di  $\text{H}_2$  sono:  $80/2 = 40$  mol. La pressione di un gas è:  $P = nRT/V$ .

Se T e V sono costanti, al raddoppiare di n, raddoppia P, quindi  $P_{\text{O}_2} : P_{\text{H}_2} = n_{\text{O}_2} : n_{\text{H}_2} = 1:2$ . (Risposta C)

**26.** Le macchie di vino rosso sulla stoffa diventano blu quando vengono trattate con sapone perché:

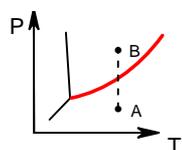
- A) lo ione citrato si è trasformato in ossalacetato e piruvato
- B) gli zuccheri presenti si riducono dando una reazione cromatica
- C) le enocianine funzionano come indicatori di pH
- D) glucosio e fruttosio danno composti gluconici di diverso colore complessando il sapone

**26. Soluzione**

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, il vino passa dal rosso al blu aggiungendo sapone (basico pH 9). In ambiente basico, la deprotonazione di un atomo di ossigeno o di azoto rende disponibili nuove coppie di elettroni  $\pi$  di non legame che aumentano la coniugazione in molecole con un vasto sistema aromatico. Questo abbassa l'energia di transizione  $n \rightarrow \pi^*$  e quindi abbassa la frequenza della luce assorbita. (Risposta C)

**27.** Lavorando con i compressori d'aria, anche a bassa pressione (circa  $10^6$  Pa) bisogna ogni tanto spurgare acqua di condensa. Questa si forma perché:

- A) la compressione porta sempre il vapore allo stato liquido
- B) la compressione porta la pressione parziale dell'acqua al di sopra della tensione di vapore
- C) il volume dell'aria diminuisce, e altrettanto succede alla solubilità del vapore
- D) l'aria compressa è calda; il successivo raffreddamento fa condensare il vapore

**27. Soluzione**

La compressione porta la pressione parziale del vapor d'acqua al di sopra della tensione di vapore (indicata dalla linea rossa in figura) e quindi il vapore condensa. (Risposta B)

La risposta A è errata perchè questo fenomeno non avviene sempre, ma solo nell'intervallo di temperature di esistenza del liquido, che è compreso tra la T del punto triplo e la T critica.

28. Se la pressione esercitata da un gas (0,20 g) racchiuso in un recipiente (0,26 L), è pari a 48,6 kPa a 27,0 °C, il gas è:

- A) Ar                      B) He                      C) Ne                      D) Xe

### 28. Soluzione

La pressione è:  $48,6 \cdot 10^3 / 1,013 \cdot 10^5 = 0,48$  atm. La temperatura è:  $27 + 273 = 300$  K

Il numero di moli del gas si ottiene dalla:  $n = PV/RT = (0,48 \cdot 0,26) / (0,0821 \cdot 300) = 5,07$  mmol.

La massa molare del gas è:  $200/5,07 = 39,4$  g/mol      quindi il gas è Ar ( $M_r = 39,9$ ).      (Risposta A)

29. Indicare le affermazioni corrette. Nello steam-cracking il vapore può servire a:

- 1) ridurre la temperatura
- 2) diminuire le pressioni parziali degli idrocarburi
- 3) spostare verso destra gli equilibri del cracking
- 4) fornire H per produrre idrocarburi più saturi
- 5) ridurre la formazione di acqua

- A) 1, 2, 3, 5              B) 2, 3, 4              C) 3, 4, 5              D) 2, 4, 5

### 29. Soluzione

L'affermazione 1 è errata, infatti, nello steam-cracking, la temperatura deve essere molto alta, quindi non si inietta vapor d'acqua per abbassarla, 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 del cracking (3) migliorando la resa 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 H<sub>2</sub>. La risposta B è la sola a non includere l'affermazione errata 5.      (Risposta B)

30. La protezione dalla corrosione delle reti di acciaio si realizzava una volta con la ramatura. Attualmente si realizza con la zincatura. Questo perché:

- A) solo lo zinco forma in superficie uno strato protettivo di idrossido cineticamente inerte
- B) lo zinco si comporta anche da anodo sacrificale
- C) il rame è un metallo nobile rispetto al ferro e quindi meno ossidabile
- D) il rame forma in superficie uno strato di malachite cineticamente inerte, ma la protezione è meno duratura

### 30. Soluzione

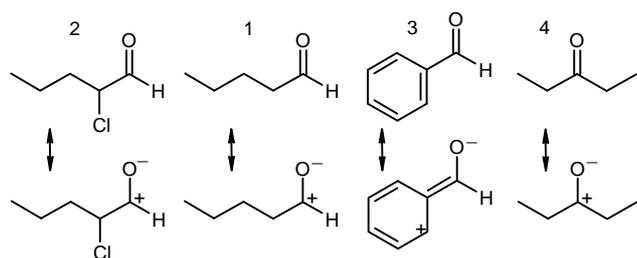
Lo zinco non è il solo metallo che forma in superficie uno strato protettivo cineticamente inerte, lo fanno anche il rame, l'alluminio, il titanio, il cromo, ecc. Sullo zinco si forma prima un idrossido compatto che previene un'ulteriore ossidazione del metallo, col tempo l'idrossido reagisce con la CO<sub>2</sub> dell'aria formando un carbonato molto robusto. Anche il rame forma dapprima l'ossido di rame(I) Cu<sub>2</sub>O, poi l'ossido di rame(II) CuO e col tempo, reagendo con la CO<sub>2</sub> e con l'acqua forma un carbonato e un idrossido misti.

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

31. L'ordine decrescente di reattività dei seguenti composti nell'addizione nucleofila è:

- 1) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CHO              2) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CHCl-CHO
  - 3) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO                                  4) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- A) 2 > 1 > 3 > 4      B) 4 > 3 > 1 > 2      C) 1 > 2 > 3 > 4      D) 2 > 3 > 1 > 4

### 31. Soluzione



Nelle reazioni di addizione nucleofila, le aldeidi sono più reattive dei chetoni perchè hanno un idrogeno legato al carbonile che non ostacola stericamente il composto finale più affollato attorno al carbonio sp<sup>3</sup>.

Inoltre il carbonile è più reattivo se ha una maggiore carica positiva sul carbonio. L'aldeide 2 è la più reattiva perchè in alfa ha un cloro elettronegativo. L'aldeide 1 è la seconda. Poi viene la benzaldeide 3 nella quale

l'anello dona elettroni al carbonile per risonanza. L'ordine è quindi: 2 > 1 > 3 > 4.

(Risposta A)



36. Anche senza fare calcoli, si può individuare quali dei seguenti quattro valori rappresenti il pH di una soluzione acquosa di HCl  $1,00 \cdot 10^{-7}$  M:

- A) 4,0
- B) 7,0
- C) 6,8
- D) 7,91

### 36. Soluzione

Il pH di un acido forte come HCl con  $C \gg 10^{-7}$  M, si calcola così:  $\text{pH} = -\log C$  dato che si può trascurare il contributo degli  $\text{H}^+$  dell'acqua. Quando, però, la concentrazione dell'acido è molto bassa si devono considerare anche gli  $\text{H}^+$  dell'autoprotolisi dell'acqua ( $10^{-7}$  M). Il calcolo esatto del pH richiede equazioni più complesse, ma sicuramente l'aggiunta di un acido all'acqua fa abbassare il pH, anche solo di poco, rispetto alla neutralità (pH 7). Il solo valore lievemente acido è 6,8. (Risposta C)

37. Indicare il miglior conduttore di elettricità.

- A) acqua pura
- B) una soluzione acquosa 3 M di KCl
- C) KCl fuso
- D) KCl in soluzione ideale ( $f = 1$ ;  $a = 1$ )

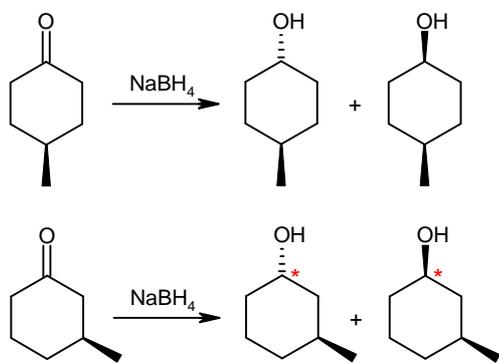
### 37. Soluzione

Una soluzione acquosa di KCl, per quanto concentrata, contiene ioni solvatati in acqua. Nel KCl fuso, invece, vi sono molti più ioni disponibili per la conduzione. (Risposta C)

38. Indicare quale dei seguenti chetoni, per riduzione ad alcol, può dare un solo stereoisomero.

- A) 4-metilcicloesano
- B) 3-metilcicloesano
- C) 2,5-dimetilcicloesano
- D) 2,3,5-trimetilcicloesano

### 38. Soluzione



La domanda è mal posta. Fa riferimento alla simmetria molecolare dell'isomero col metile in posizione 4, quindi limitiamo la discussione alle prime due molecole A e B.

Si chiede quale delle molecole date, per riduzione ad alcol, produce un solo stereoisomero, ma è evidente che entrambe le molecole producono due stereoisomeri, uno cis e l'altro trans.

La domanda avrebbe dovuto chiedere quale tra le quattro molecole proposte non produce un nuovo centro stereogenico nella molecola. Solo la molecola A produce due alcoli che, per questioni di simmetria, non sono chirali. Quindi non produce un nuovo centro stereogenico sul C1.

In tutte le altre tre molecole, invece, la simmetria manca e si forma

un nuovo centro stereogenico sul C1 (asterisco rosso).

(Risposta A?)

39. Se una soluzione di acido acetico ( $1,00 \cdot 10^{-3}$  M) ha una conduttanza molare a diluizione infinita pari a  $\Lambda_0 = \Lambda_\infty = 390,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , la sua conduttanza specifica  $\chi$  è:

- A)  $51,8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$
- B)  $518 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
- C)  $5,24 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$
- D)  $52,4 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

### 39. Soluzione

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 un'ipotetica cella di  $1 \text{ cm}^3$ . Il suo valore è molto basso soprattutto per soluzioni diluite e si misura in  $\text{S cm}^{-1}$  (risposte B e D errate, risposta A improbabile: troppo alta).

Ora aumentiamo le dimensioni di questa cella usando due lastre distanti 1 cm, ma tanto grandi da contenere la

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

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

Il rapporto tra  $\Lambda$  e  $\chi$  è dunque  $V_{\text{eq}}$  (in  $\text{cm}^3$ ) cioè il numero di  $\text{cm}^3$  che contiene una mole di sostanza.

Per una soluzione  $10^{-3} \text{ M}$  ci vogliono  $10^6 \text{ cm}^3 (V_{\text{eq}})$  per avere una mole e il rapporto è  $10^6$ .

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

La conduttanza molare a diluizione infinita  $\Lambda_0$  si misura in  $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Si suppone che a diluizione infinita la sostanza sia completamente dissociata. Vale la relazione  $\Lambda = \Lambda_0 \alpha$  ( $\alpha$  = grado di dissociazione).

La soluzione di acido acetico ( $10^{-3} \text{ M}$ ) 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  $\chi$ .

Combinando:  $\Lambda = \Lambda_0 \alpha$  e  $\Lambda = \chi 1000/C$  si ottiene:  $\chi 1000/C = \Lambda_0 \alpha$   $\chi = \Lambda_0 \alpha C/1000$

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

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. Indicare la soluzione acquosa con pH = 5.

- A)  $\text{CH}_3\text{COOK}$  0,18 M    B)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,18 M    C)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0,18 M    D)  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  0,18 M

#### 40. Soluzione

L'acetato A è basico (A errata); l'acetato d'ammonio C è neutro (C errata); l'acido cloroacetico D è molto più acido (D errata); resta solo l'ammonio B.

La reazione è:  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$   $K_a = [\text{NH}_3][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]$   $K_a = [\text{H}^+]^2/[\text{NH}_4^+]$   
 $[\text{H}^+]^2 = K_a C$   $[\text{H}^+] = (K_a C)^{1/2}$   $K_a = K_w/K_b = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,55 \cdot 10^{-10}$

Quindi:  $[\text{H}^+] = (5,55 \cdot 10^{-10} \cdot 0,18)^{1/2} = 1,0 \cdot 10^{-5}$   $\text{pH} = 5$ . (Risposta B)

41. Una base organica debole  $\text{R-NH}_2$  viene titolata con  $\text{HCl}$  0,1 M. Il pH della soluzione è 8,90 quando sono stati aggiunti i 2/3 del titolante necessario per raggiungere il punto di equivalenza. Il  $K_b$  della base è:

- A)  $3,97 \cdot 10^{-5}$     B)  $1,60 \cdot 10^{-5}$     C)  $2,09 \cdot 10^{-5}$     D)  $2,67 \cdot 10^{-5}$

#### 41. Soluzione

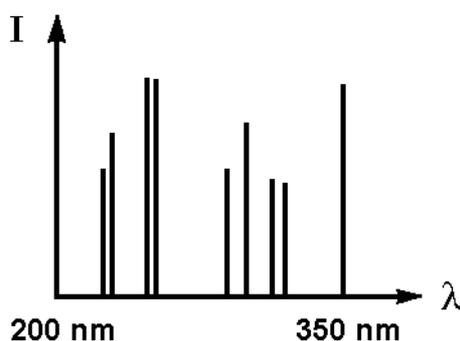
Durante la reazione si forma una soluzione tampone tra la base debole  $\text{R-NH}_2$  e il suo acido coniugato  $\text{R-NH}_3^+$ .

Il pH di una soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log(\text{acido}/\text{base})$  da cui  $\text{p}K_a = \text{pH} + \log(\text{acido}/\text{base})$

Quando si sono aggiunti 2/3 della quantità di  $\text{HCl}$ , resta 1/3 di base. Il rapporto acido/base è 2/1.

Quindi si ha:  $\text{p}K_a = 8,90 + \log 2 = 9,20$   $\text{p}K_b = 14 - 9,20 = 4,8$   $K_b = 1,58 \cdot 10^{-5}$ . (Risposta B)

42. Lo spettro riportato è relativo:



- A) all'assorbimento di una sostanza organica nell'UV  
 B) all'assorbimento di una sostanza organica nell'IR  
 C) all'emissione di una lampada per AA  
 D) all'emissione di una lampada a catodo cavo nel visibile

#### 42. Soluzione

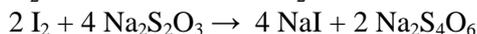
Tra 200 e 350 nm siamo nell'UV: (B e D errate). Le sostanze organiche hanno picchi di assorbimento larghi all'UV: (A errata). Questo è lo spettro di emissione di metalli di una lampada a catodo cavo per l'assorbimento atomico (AA). (Risposta C)

43. Per la determinazione del BOD di un'acqua, l'ossigeno è stato titolato seguendo il metodo di Winkler. La titolazione immediata dell'acqua (100,0 mL) ha richiesto 21,00 mL di tiosolfato (0,02503 M); la titolazione dopo 5 giorni ha richiesto 13,00 mL dello stesso tiosolfato. Il BOD<sub>20</sub> è :

- A) 16 mg/L                      B) 16,02 mg/L                      C) 10,67 mg/L                      D) 24,03 mg/L

#### 43. Soluzione

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:



Per ogni molecola di O<sub>2</sub> si consumano 4 molecole di Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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 le moli di tiosolfato sono: 8 · 0,02503 = 0,2002 mmol

Le moli di O<sub>2</sub> sono: 0,2002 / 4 = 0,05006 mmol. La massa di O<sub>2</sub> è: 0,05006 · 32 = 1,602 mg (per 100 mL di H<sub>2</sub>O)

La massa di O<sub>2</sub> per 1 L è: 16,02 mg/L (BOD<sub>5</sub>)

Dato che il BOD<sub>5</sub> rappresenta i 2/3 del BOD<sub>20</sub>: BOD<sub>20</sub> = 16,02 · 3/2 = 24,03 mg/L. (Risposta D)

44. In un gascromatogramma i parametri di van Deemter sono: A = 1,65 mm; B = 25,8 mL mm min<sup>-1</sup> e C = 0,0236 mm min mL<sup>-1</sup>. Il valore minimo dell'HETP è:

- A) 2,87 mm                      B) 2,26 mm                      C) 3,21 mm                      D) 27,47 mm

#### 44. Soluzione

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 la velocità 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).

Ponendo: B/v = C v si ottiene: v<sup>2</sup> = B/C                      v<sup>2</sup> = 25,8 / 0,0236                      v = 33,06 mL/min

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

45. Un composto A<sub>2</sub>B (M<sub>r</sub> = 150; B bivalente) presenta una conducibilità specifica molare limite di Λ<sub>0</sub> = Λ<sub>∞</sub> = 500 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, mentre una sua soluzione satura fa registrare una conducibilità χ = 2,13 μS cm<sup>-1</sup>. L'acqua distillata alla stessa temperatura ha una conducibilità χ = 5,5 · 10<sup>-8</sup> S cm<sup>-1</sup>. La K<sub>ps</sub> di A<sub>2</sub>B è :

- A) 3,1 · 10<sup>-16</sup>                      B) 2,07 · 10<sup>-6</sup>                      C) 3,1 · 10<sup>-4</sup>                      D) 2,28 · 10<sup>-13</sup>

#### 45. Soluzione

La conduttanza specifica χ è molto bassa e quindi non posso trascurare quella dell'acqua.

$$\chi_{(\text{sol})} = 2,13 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1} \quad \chi_{(\text{H}_2\text{O})} = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1} \quad \chi_{(\text{A}_2\text{B})} = \chi_{(\text{sol})} - \chi_{(\text{H}_2\text{O})} = 2,07 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

Ricordiamo le due relazioni:                      Λ = χ 1000/C                      Λ = Λ<sub>0</sub> σ

Coi sali poco solubili la soluzione è molto diluita quindi si suppone σ = 1 quindi: Λ = Λ<sub>0</sub> da cui:

Λ<sub>0</sub> = χ 1000/C                      dato che: Λ<sub>0</sub> = 500 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>                      si può calcolare C:

$$C = \chi 1000/\Lambda_0 \quad C = (2,07 \cdot 10^{-6} \cdot 1000)/500 \quad C = 4,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

con questo dato ora si può calcolare K<sub>ps</sub> per la reazione:                      A<sub>2</sub>B → 2 A<sup>+</sup> + B<sup>2-</sup>

$$K_{\text{ps}} = [\text{A}^+]^2 [\text{B}^{2-}] \quad K_{\text{ps}} = [2C]^2 [C] = 4C^3 \quad K_{\text{ps}} = 4 (4,15 \cdot 10^{-6})^3 = 2,86 \cdot 10^{-16}. \quad (\text{Risposta A})$$

46. Esaminando l'etichetta di un'acqua minerale, alla voce "sostanze disciolte" si legge:

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 99 ppm; Mg<sup>2+</sup> 6,6 ppm; Ca<sup>2+</sup> 32,8 ppm; Sr<sup>2+</sup> 0,3 ppm; Na<sup>+</sup> 6,2 ppm; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 24,5 ppm;

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 3,7 ppm; Cl<sup>-</sup> 7,6 ppm; K<sup>+</sup> 0,9 ppm; SiO<sub>2</sub> 7,4 ppm. Da questi dati si può dedurre che:

- A) la durezza dell'acqua è solo temporanea  
 B) la durezza dell'acqua è solo permanente  
 C) la durezza dell'acqua ha un valore di 10,9 °F  
 D) occorrono 2,93 mmol di EDTA per titolare 500 mL di acqua

**46. Soluzione**

La durezza dell'acqua è dovuta alla presenza di ioni calcio e magnesio. 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 e  $\text{CO}_2$  secondo la reazione  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

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

La durezza si misura in gradi francesi °F:  $1^\circ\text{F} = 10 \text{ mg/L di CaCO}_3$  cioè 10 ppm di  $\text{CaCO}_3$

Se la durezza dell'acqua fosse solo temporanea, tutti gli ioni calcio e magnesio dovrebbero diventare bicarbonati.

Le moli in 99 ppm di  $\text{HCO}_3^-$  (99 mg/L) sono:  $99/61 = 1,62 \text{ mmol/L}$

Le moli in 6,6 ppm di  $\text{Mg}^{2+}$  (6,6 mg/L) sono:  $6,6/24,3 = 0,272 \text{ mmol/L}$

Le moli in 32,8 ppm di  $\text{Ca}^{2+}$  (32,8 mg/L) sono:  $32,8/40 = 0,82 \text{ mmol/L}$

Gli ioni bicarbonato che servono per legare  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  sono:  $(0,272 + 0,82) \cdot 2 = 2,18 \text{ mmol/L}$ .

La quantità presente (1,62 mmol/L) è inferiore e quindi solo una parte di magnesio e calcio possono formare bicarbonati e dunque la durezza presente non è tutta temporanea, nè tutta permanente (A e B errate).

La durezza totale è data da magnesio e calcio che insieme sono  $0,272 + 0,82 = 1,09 \text{ mmol/L}$

Dato che  $\text{CaCO}_3$  ha  $M_r = 100$ , la massa di queste millimoli espresse come  $\text{CaCO}_3$  è:  $1,09 \cdot 100 = 109 \text{ mg/L}$

Quindi 109 ppm di  $\text{CaCO}_3$ , 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  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , e trascurando l'idrolisi dell' $\text{Al}^{3+}$ :

A) precipita solo  $\text{Al}(\text{OH})_3$

B) precipita solo  $\text{BaSO}_4$

C) precipitano ambedue i composti, prima  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e poi  $\text{BaSO}_4$

D) precipitano ambedue i composti, prima  $\text{BaSO}_4$  e poi  $\text{Al}(\text{OH})_3$

**47. Soluzione**

$K_{ps \text{ AlOH}} = 1,9 \cdot 10^{-33}$ ;  $K_{ps \text{ BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ; Il mescolamento dimezza la concentrazione dei due sali:  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  
 $[\text{Ba}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{OH}^-] = [\text{Al}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

La prima reazione è:  $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 7,5 \cdot 10^{-5} = 1,88 \cdot 10^{-9} > K_{ps}$  (precipita)

La seconda reazione è:  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$   $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 5 \cdot 10^{-5} \cdot (5 \cdot 10^{-5})^3 = 6,2 \cdot 10^{-18} > K_{ps}$  (precipita)

Dato che il prodotto delle concentrazioni ioniche per  $\text{BaSO}_4$  è solo di poco superiore alla  $K_{ps}$ , mentre per  $\text{Al}(\text{OH})_3$  il prodotto è miliardi di volte maggiore, prima precipita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e poi  $\text{BaSO}_4$ . (Risposta C)

**48.** Per ottenere il risultato più accurato della titolazione di  $\text{NaNO}_2$  (22,33 mmol contenute in un matraccio tarato da 250,00 mL) con  $\text{KMnO}_4$  0,1023 M in ambiente acido per acido solforico (5%) è meglio progettare l'analisi nel seguente modo:

A) prelevare un'aliquota da un decimo e dosare  $\text{KMnO}_4$  con una buretta da 50,00 mL

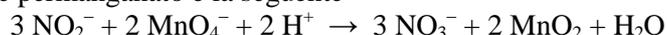
B) prelevare un'aliquota da un decimo e dosare  $\text{KMnO}_4$  con una buretta da 25,00 mL

C) prelevare 25,00 mL di  $\text{KMnO}_4$  e dosare il nitrito con una buretta da 25,00 mL

D) prelevare 25,00 mL di  $\text{KMnO}_4$  e dosare il nitrito con una buretta da 50,00 mL

**48. Soluzione**

La reazione redox tra nitrito e permanganato è la seguente



Il rapporto in moli è 2:3, quindi per ossidare 22,33 mmol di  $\text{NO}_2^-$  servono:  $22,33 \cdot 2/3 = 14,89 \text{ mmol di MnO}_4^-$

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

Casi A, B: nel bicchiere poniamo 25 mL di  $\text{NaNO}_2$  e titoliamo con permanganato.

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

Casi C, D: nel bicchiere poniamo 25 mL di  $\text{KMnO}_4$  e titoliamo con nitrito.

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

Nel caso D, utilizzando una buretta da 50 mL compio un errore % minore dato che la buretta viene utilizzata quasi per intero. Nel caso B invece si userebbe poco più della metà del contenuto di una buretta da 25 mL. (Risposta D)

**49.** Alla temperatura di  $20^\circ\text{C}$  la tensione di vapore della benzina è di circa  $10^4 \text{ Pa}$ . Perciò, ad ogni pieno di benzina (40 L), immettiamo in atmosfera ( $10^5 \text{ Pa}$ ):

A) 40 L di aria al 10% di benzina (circa 0,17 mol)

B) l'equivalente gassoso di 4 L di benzina liquida

C) 4 L di benzina gassosa (circa 1,7 mol)

D) 4 L di benzina gassosa (circa 0,17 mol)

**49. Soluzione**

Nei vapori interni al serbatoio, le moli di benzina sono proporzionali alla sua pressione parziale:

$$n_{\text{benzina}}/n_{\text{totali}} = 10^4/10^5 = 1/10. \quad \text{Il 10\% delle moli gassose nel serbatoio sono di benzina.}$$

Ad ogni pieno, 40 litri di benzina liquida entrano nel serbatoio e 40 litri di aria al 10% di benzina escono nell'ambiente. Le moli in 4 L di benzina gassosa sono:

$$n = PV/RT = (1 \cdot 4)/(0,0821 \cdot 293) = 0,17 \text{ mol.} \quad (\text{Risposta A})$$

**50.** Quando si prepara un caffè con la caffettiera *moka* si esegue un processo di:

- A) estrazione liquido-solido
- B) distillazione
- C) filtrazione
- D) estrazione in corrente di vapore

**50. Soluzione**

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.** Durante un test sul contenuto di vitamina B<sub>1</sub> di un preparato farmaceutico è stata letta erroneamente sullo spettrofotometro la scala della trasmittanza percentuale anziché quella dell'assorbanza. Due campioni hanno dato letture di T<sub>1</sub> = 83,2% e di T<sub>2</sub> = 50,7% alla λ di assorbimento massima.

Il rapporto fra le concentrazioni della vitamina B<sub>1</sub> nei due campioni è:

- A) C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> = 3,69
- B) C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> = 1,64
- C) C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> = 1,64
- D) C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> = 3,69

**51. Soluzione**

La trasmittanza è il rapporto tra luce trasmessa I e luce incidente I<sub>0</sub>:  $T = I/I_0$

Quindi la trasmittanza è un numero compreso tra 0 e 1. Quindi: T<sub>1</sub> = 0,832 e T<sub>2</sub> = 0,507

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:  $\frac{A_1}{A_2} = \frac{-\log T_1}{-\log T_2}$

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

**52.** Un campione analitico contenente Mg<sup>2+</sup> viene precipitato come MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> e calcinato fino a Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (200,0 mg). La massa di Mg<sup>2+</sup> è:

- A)  $200,0 \text{ mg} \cdot \frac{MM(Mg^{2+})}{MM(Mg_2P_2O_7)} \cdot \frac{2 \text{ mol}(Mg^{2+})}{1 \text{ mol}(Mg_2P_2O_7)}$
- B)  $200,0 \text{ mg} \cdot \frac{MM(Mg^{2+})}{MM(Mg_2P_2O_7)} \cdot 2$
- C)  $200,0 \text{ mg} \cdot \frac{MM(Mg^{2+})}{MM(Mg_2P_2O_7)} \cdot \frac{1}{2}$
- D) 20,9 mg

**52. Soluzione**

Per sapere quanti mg di magnesio Mg sono contenuti in 200 mg di Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, occorre dividere 200 mg per la massa molare di Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> per ottenere le mmoli di Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, poi moltiplicare per 2 perchè ci sono 2 mol di Mg ogni mole di Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Così si ottengono le mmoli di Mg.

Infine bisogna moltiplicare per la massa molare di Mg per ottenere la massa in mg di Mg:

$$200 \text{ mg} / MM(Mg_2P_2O_7) \cdot (2 \text{ mol}(Mg) / 1 \text{ mol}(Mg_2P_2O_7)) \cdot MM(Mg). \quad (\text{Risposta A})$$

53. Il valore della carica positiva che attira un elettrone appartenente ad un atomo:
- è uguale alla carica nucleare,  $Z$
  - dipende essenzialmente dalla distanza dell'elettrone dal nucleo, cioè dal numero quantico  $n$
  - dipende da  $Z$ , dall'effetto di schermo degli altri elettroni e dal numero quantico  $l$
  - è sempre uguale a +1 in quanto ad ogni elettrone corrisponde un protone nel nucleo

### 53. Soluzione

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 che viene sentito in modo diverso nei vari tipi di orbitali e quindi dipende dal numero quantico  $l$ . (Risposta X?)

54. In un esperimento, la velocità di decomposizione dell'ammoniaca ad azoto e idrogeno è risultata pari a  $v = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La velocità di formazione dell'idrogeno è :

- $v = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $v = 5,76 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $v = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $v = 9,60 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

### 54. Soluzione

La reazione è:  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

Mentre si decompongono 2 moli di  $\text{NH}_3$ , si formano 3 moli di  $\text{H}_2$

Quindi la velocità di formazione di  $\text{H}_2$   $v_{\text{form H}_2} = 3/2 v_{\text{dec NH}_3}$   $v_{\text{form H}_2} = 3/2 \cdot 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 $v = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . (Risposta C)

55. Se il quoziente di reazione  $Q_r$  è minore della  $K_{\text{eq}}$  della reazione, il sistema:

- ha raggiunto l'equilibrio termodinamico
- non è all'equilibrio ed evolve in modo che i prodotti diminuiscano
- non è all'equilibrio ed evolve in modo che i reagenti aumentino
- non è all'equilibrio ed evolve in modo che i prodotti aumentino

### 55. Soluzione

Se  $Q_r < K_{\text{eq}}$  il sistema non ha raggiunto l'equilibrio ed evolve in modo da far aumentare  $Q_r$  fino a farlo coincidere con  $K_{\text{eq}}$ . Dato 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  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  oppure  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . L'analisi ponderale di 3751 mg di esso fornisce 1071 mg di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Perciò:

- il composto analizzato è  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- il composto analizzato è  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- per rispondere bisogna analizzare anche l'acqua
- il composto analizzato contiene il 72,41% di Fe

### 56. Soluzione

Chiamiamo  $x$  il composto puro  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Chiamiamo  $y$  il secondo composto  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

La massa molare di ( $x$ ) è 198,9 g/mol, la % di ferro in  $x$  è:  $55,9/198,9 = 28,1 \%$

La massa molare di ( $y$ ) è 270,4 g/mol, la % di ferro in  $y$  è:  $55,9/270,4 = 20,7 \%$

La massa molare di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  è 231,7 g/mol,

Le moli di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sono:  $1071/231,7 = 4,62 \text{ mmol}$ . Le moli di Fe che contiene sono:  $4,62 \cdot 3 = 13,87 \text{ mmol}$

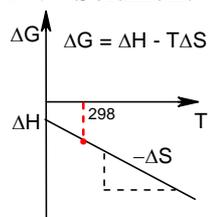
La massa di ferro nel campione è  $13,87 \cdot 55,9 = 775 \text{ mg}$  La % di ferro nel campione è  $775/3751 = 20,7 \%$

questo dato conferma che si tratta del composto  $y$ :  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . (Risposta B)

57. In condizioni per cui si ha:  $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = -124 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = +252 \text{ J K}^{-1}$ , il benzene non si decompone secondo la reazione:



- la reazione avviene spontaneamente solo se  $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} > 0$
- la velocità di reazione è bassa
- $\Delta S_{\text{reaz (tot)}} < 0$
- $\Delta S_{\text{reaz (sist)}} < 0$

**57. Soluzione**

La reazione di decomposizione del benzene:  $C_6H_{6(l)} \rightarrow 6 C_{(s)} + 3 H_{2(g)}$  ha un  $\Delta G^\circ$  negativo e un  $\Delta S^\circ$  positivo (e anche un  $\Delta H^\circ$  negativo) quindi è favorita dal punto di vista termodinamico a qualunque temperatura.  
La reazione non avviene perché è cineticamente sfavorita cioè ha un'energia di attivazione così alta che la rende troppo lenta per essere osservata.  
Però, se opportunamente innescata, per esempio con una fiamma, la reazione avviene in modo vivace: il benzene è infiammabile. (Risposta B)

**58.** Viene condotta l'elettrolisi di una soluzione di  $CdCl_2$  (0,800 M, pH = 0,00) in una cella con elettrodi di Ni. La densità di corrente a cui si opera è di 0,10 A/cm<sup>2</sup> e le sovratensioni per la scarica di  $H_2$  e di  $O_2$  sono pari a 0,890 V e 0,853 V. All'anodo e al catodo si depositano rispettivamente:

- A)  $Cl_2$  e Cd      B)  $Cl_2$  e  $H_2$       C)  $O_2$  e Cd      D)  $O_2$  e  $H_2$

**58. Soluzione**

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

$$E_{Cd} = -0,403 + (0,059/2) \log 0,8 \quad E_{Cd} = -0,406 \text{ V}$$

Il potenziale della coppia  $Cl_2/Cl^-$  è:  $E_{Cl} = E^\circ + (0,059/2) \log 1/[Cl^-]^2$

$$E_{Cl} = 1,36 + (0,059/2) \log 1/1,6^2 \quad E_{Cl} = +1,35 \text{ V}$$

In assenza di sovratensioni si riduce l'idrogeno (0,0 V) e non il cadmio (-0,406V) e si ossida l'ossigeno (+1,229 V) e non il cloro (+1,35 V).

Le sovratensioni rendono più difficile ridurre l'idrogeno così  $E^\circ (H^+/H_2)$  scende a:  $0 - 0,89 = -0,89 \text{ V}$  e rendono più difficile ossidare l'ossigeno così  $E^\circ (O_2/H_2O)$  sale a:  $1,229 + 0,853 = +2,082 \text{ V}$

Il potenziale di riduzione di  $H^+$  è sceso (-0,89 V) sotto a quello del cadmio (-0,406 V) quindi ora si riduce il Cd.

Il potenziale di riduzione di  $O_2$  è salito (+2,082 V) sopra quello del cloro (+1,35 V) quindi ora si ossida il cloro.

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

**59.** La reazione di riduzione degli ioni bromato ad opera degli ioni bromuro in soluzione acida è:



e segue la seguente equazione cinetica:

$$v = k \frac{[BrO_3^-][Br^-]}{[H_3O^+]^{-2}}$$

L'ordine di reazione è:

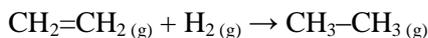
- A) 6      B) 0      C) 2      D) 4

**59. Soluzione**

La legge cinetica non è scritta nel modo più semplice. Andrebbe riscritta così:

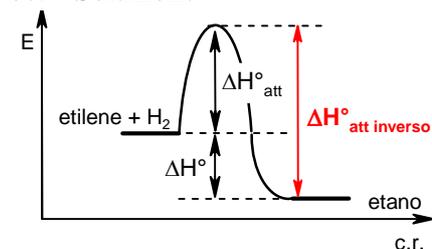
$v = k [BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2$ . L'ordine di reazione è la somma degli esponenti:  $1+1+2 = 4$ . (Risposta D)

**60.** Per la reazione



l'energia di attivazione è  $\Delta H^\circ_{att} = 187,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sapendo che  $\Delta H_f^\circ(\text{etano}) = -84,56 \text{ kJ mol}^{-1}$  e che  $\Delta H_f^\circ(\text{etilene}) = 52,32 \text{ kJ mol}^{-1}$ , l'energia di attivazione della reazione inversa è:

- A)  $-187,9 \text{ kJ mol}^{-1}$     B)  $154,8 \text{ kJ mol}^{-1}$     C)  $220,1 \text{ kJ mol}^{-1}$     D)  $324,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

**60. Soluzione**

Il  $\Delta H^\circ$  di attivazione della reazione inversa si ottiene, come si vede dalla figura:

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

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

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{form(etano)} - \Delta H^\circ_{form(etilene)} - \Delta H^\circ_{form(H_2)}$$

$$\Delta H^\circ = -84,56 - 52,32 - 0 = -136,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Quindi: } \Delta H^\circ_{att(inv)} = \Delta H^\circ_{att} - \Delta H^\circ = 187,9 + 136,9$$

$$\Delta H^\circ_{att(inv)} = 324,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

(Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato