

**Giochi della Chimica 2009** (uguali a quelli del 2000)  
**Problemi risolti – Fase regionale – Classe C**

1. Si consideri l'equazione:



Supponendo che  $P(\text{CO}_2)$  sia la pressione all'equilibrio di  $\text{CO}_2$ , la variazione di energia libera standard di Gibbs alla temperatura  $T$  è:

- A)  $\Delta G^\circ = RT \ln P(\text{CO}_2)$     B)  $\Delta G^\circ = \ln P(\text{CO}_2)$     C)  $\Delta G^\circ = R \ln P(\text{CO}_2)$     D)  $\Delta G^\circ = -RT \ln P(\text{CO}_2)$

**1. Soluzione**

Dato che  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaO}$  sono solidi, la costante di equilibrio vale:  $K_{\text{eq}} = P(\text{CO}_2)$

Dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$  si ottiene:  $\Delta G^\circ = -RT \ln P(\text{CO}_2)$  (Risposta D)

2. L'energia totale dell'universo è:

- A) costante perché l'universo è un sistema aperto  
 B) costante perché l'universo è un sistema isolato  
 C) in continua diminuzione  
 D) variabile nel tempo

**2. Soluzione**

Per il principio di conservazione dell'energia (1° principio della termodinamica) in un sistema isolato (come l'universo) l'energia totale si conserva. (Risposta B)

3. Gli evaporatori a tubi verticali lunghi sono indicati per:

- A) soluzioni molto viscosi    B) grandi potenzialità    C) soluzioni incrostanti    D) grandi concentrazioni

**3. Soluzione**

Gli evaporatori a tubi verticali lunghi sono adatti per soluzioni diluite da concentrare in un unico passaggio facendole risalire all'interno di un fascio di tubi lunghi 6 o 7 metri scaldati esternamente da un flusso di vapore.

La soluzione da trattare deve essere diluita, non viscosa, non incrostante perché i tubi hanno un diametro ridotto di soli due o tre centimetri. Questo elimina le opzioni A, C, D. Dato che il processo è molto efficiente, si presta per lavorare su grandi volumi di soluzione. (Risposta B)

4. Per una soluzione contenente 40 ppm di  $\text{Ca}^{2+}$  e 12 ppm di  $\text{Mg}^{2+}$  come bicarbonati, si può affermare che:

- A) la durezza temporanea è 15 °F    B) la durezza permanente è 15 °F  
 C) la durezza temporanea è 52 °F    D) la durezza permanente è 52 °F

**4. Soluzione**

I bicarbonati di calcio e magnesio costituiscono la durezza temporanea perché possono essere eliminati facendoli precipitare per semplice ebollizione. Le moli complessive di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  vanno considerate tutte come  $\text{CaCO}_3$ . Un grado francese sono 10 mg/L di  $\text{CaCO}_3$  (1 mg in 100 mL)

40 ppm di  $\text{Ca}^{2+}$  sono 40 mg/L. Le moli di  $\text{Ca}^{2+}$  sono  $40/40 = 1$  mmol/L

12 ppm di  $\text{Mg}^{2+}$  sono 12 mg/L. Le moli di  $\text{Mg}^{2+}$  sono  $12/24 = 0,5$  mmol/L

Le millimoli totali sono 1,5 mmol da considerare tutte di  $\text{CaCO}_3$  che ha massa molare:  $40 + 12 + 48 = 100$  g/mol

La massa di  $\text{CaCO}_3$  è:  $100 \cdot 1,5 = 150$  mg/L, quindi:  $150/100 = 1,5$  mg/100 mL = 15 °F. (Risposta A)

5. Aprendo una lattina di bibita gassata, si forma, nelle immediate vicinanze dell'apertura, una "nebbiolina". Ciò è dovuto:

- A) alla  $\text{CO}_2$  che si libera e si rende evidente  
 B) all'espansione della  $\text{CO}_2$ , che produce un abbassamento della temperatura con condensazione del vapore d'acqua  
 C) all'espansione improvvisa del vapore d'acqua, che condensa  
 D) alla formazione di un aerosol della bibita, dovuto allo scuotimento della lattina e all'improvvisa apertura

**5. Soluzione**

Quando la  $\text{CO}_2$  gassosa si espande adiabaticamente all'apertura della lattina, produce un abbassamento di temperatura che fa condensare il vapore d'acqua. (Risposta B)

6. Indicare quale tra i seguenti sali dà una soluzione acquosa basica:

- A) acetato di ammonio    B) cianuro di potassio    C) nitrato di bario    D) solfato di rame

### 6. Soluzione

Il sale A è neutro perchè l'acetato è basico ( $K_b = 5,5 \cdot 10^{-10}$ ), ma l'ammonio è acido in ugual misura ( $K_a = 5,5 \cdot 10^{-10}$ ). I sali C e D contengono cationi e anioni neutri.

Il sale B è basico perchè  $K^+$  è neutro, ma  $CN^-$  è basico ( $K_b = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ).

(Risposta B)

7. Sull'etichetta del barattolo di una sostanza chimica compare un simbolo di pericolo CEE (UE) con l'indicazione: comburente. Ciò significa che la sostanza:

- A) per effetto di una fiamma può esplodere violentemente  
 B) a contatto con l'aria a temperatura ambiente può riscaldarsi e infiammarsi  
 C) provoca una reazione infiammatoria a contatto con la pelle  
 D) a contatto con sostanze infiammabili può alimentarne la combustione con forte reazione esotermica

### 7. Soluzione

In una reazione di combustione reagiscono due tipi di sostanze: un combustibile (che viene ossidato, ad esempio un idrocarburo) e un comburente (l'ossidante, ad esempio ossigeno  $O_2$ ). Una sostanza comburente, quindi, è un ossidante come  $O_2$  che può alimentare la combustione di sostanze infiammabili.

(Risposta D)

8. Indicare la massa di formiato sodico solido che bisogna aggiungere ad una soluzione di acido formico (1 L; 0,200 M) per preparare una soluzione tampone acido formico-formiato di sodio avente  $pH = 3,77$ .

( $M_r HCOONa = 68$ ;  $K_a HCOOH = 1,7 \cdot 10^{-4}$  a  $25^\circ C$ )

- A) 26,3 g    B) 37,5 g    C) 68,0 g    D) 13,6 g

### 8. Soluzione

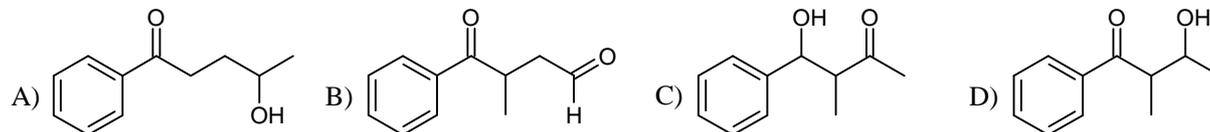
Il  $pK_a$  di  $HCOOH$  è:  $-\log K_a = -\log 1,7 \cdot 10^{-4} = 3,77$

Il  $pH$  di una soluzione tampone è:  $pH = pK_a - \log[HA]/[A^-]$  da cui:  $\log[HA]/[A^-] = pK_a - pH = 3,77 - 3,77 = 0$ .

Quindi le concentrazioni di acido e base coniugata devono essere uguali  $[HA] = [A^-]$  e si devono aggiungere 0,200 mol di  $HCOONa$  cioè  $0,200 \cdot 68 = 13,6$  g.

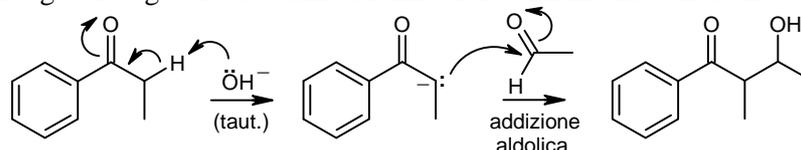
(Risposta D)

9. Indicare quale prodotto si forma da una condensazione aldolica tra propiofenone ( $C_6H_5COCH_2CH_3$ ) e acetaldeide:



### 9. Soluzione

L'addizione aldolica mista si realizza aggiungendo goccia a goccia l'aldeide (che deve subire l'attacco nucleofilo) ad una soluzione basica del chetone (che può fare l'attacco nucleofilo, ma non lo può subire). In soluzione si forma una certa quantità di enolato del chetone che non reagisce col chetone (reazione rallentata dall'ingombro sterico), ma con l'aldeide aggiunta goccia a goccia. Si forma 1-fenil-3-idrossi-2-metilbutan-1-one. (Risposta D)



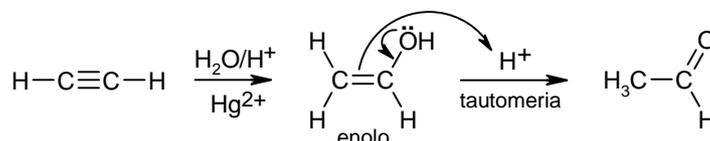
10. La reazione tra acetilene e acqua in presenza di un sale di mercurio(II) forma:

- A) acetone    B) alcool vinilico in equilibrio con acetone    C) acetaldeide    D) acetato di etile

### 10. Soluzione

L'addizione di acqua all'acetilene richiede la presenza di un catalizzatore  $Hg^{2+}$ . L'addizione di acqua spezza uno dei doppi legami e forma l'alcol vinilico (enolo), ma questo è instabile e per tautomeria cheto-enolica forma acetaldeide.

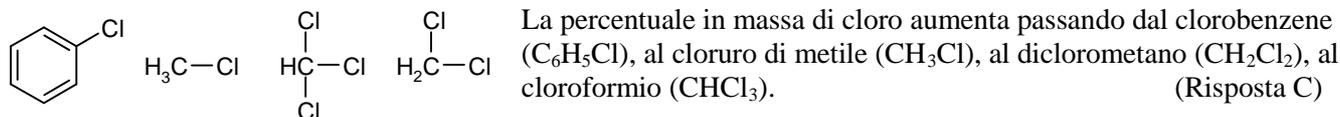
(Risposta C)



11. Tra i seguenti solventi organici, indicare quello che contiene una maggiore quantità relativa di cloro:

- A) clorobenzene
- B) cloruro di metile
- C) cloroformio
- D) diclorometano

### 11. Soluzione



12. Indicare le condizioni necessarie perché un tampone sia efficace:

1. che il rapporto tra le concentrazioni dell'acido e della base coniugata sia molto vicino a 1
  2. che le concentrazioni molari di acido e base coniugate siano vicine a 0,1 M
  3. che il tampone agisca nell'intervallo di  $pH = pK_a \pm 1$
  4. che la  $K_a$  dell'acido sia minore di  $10^{-7}$
- A) 1, 2, 4                      B) 1, 3, 4                      C) 1, 2, 3                      D) 2, 3, 4

### 12. Soluzione

La condizione 4 è errata, la  $pK_a$  dell'acido ci dice il pH ideale al quale agisce il tampone, se la  $K_a$  dovesse essere minore di  $10^{-7}$  ( $pK_a > 7$ ) non esisterebbero tamponi in ambiente acido. (Risposta C)

13. Nell'analisi volumetrica secondo Mohr si deve lavorare a un  $pH < 10$  per impedire:

- A) la precipitazione del titolante come  $AgOH$
- B) la precipitazione dei sali d'argento degli anioni interferenti
- C) l'adsorbimento del cromato d'argento sull' $AgCl$
- D) che lo ione  $CrO_4^{2-}$  si trasformi in ione  $Cr_2O_7^{2-}$  avendo il dicromato d'argento una solubilità troppo elevata

### 13. Soluzione

La determinazione dei cloruri col metodo di Mohr è poco usata perché il  $Cr(VI)$  è cancerogeno.

La reazione va condotta ad un pH quasi neutro perché in ambiente basico precipita  $AgOH$ , mentre in ambiente acido il cromato si trasforma in dicromato e  $Ag_2Cr_2O_7$  è troppo solubile. (Risposta A)

14. In una colonna di stripping:

- A) la portata dei vapori lungo la colonna rimane costante
- B) la concentrazione dei vapori rimane costante
- C) la portata dei liquidi lungo la colonna rimane costante
- D) l'aumento di portata dei vapori corrisponde alla diminuzione di portata dei liquidi

### 14. Soluzione

La colonna di stripping è usata per spogliare un liquido alto bollente da soluti volatili. Il liquido alto bollente preriscaldato entra dall'alto della colonna, mentre dal basso si introduce vapor d'acqua surriscaldato.

La portata di liquido in discesa lungo la colonna diminuisce per la perdita del componente volatile e questa diminuzione corrisponde all'aumento della portata del vapore in salita lungo la colonna per l'arrivo del componente volatile estratto. (Risposta D)

15. Se la costante di equilibrio di una reazione è  $K_{eq} = 4,6 \cdot 10^{-3}$  a  $25^\circ C$  e  $K_{eq} = 2,13 \cdot 10^{-1}$  a  $100^\circ C$ , è possibile affermare che la reazione è:

- A) endotermica
- B) esotermica
- C) endotermica solo se avviene con aumento di pressione
- D) esotermica solo se avviene con aumento di volume

### 15. Soluzione

La reazione è endotermica se la  $K$  di equilibrio di una reazione aumenta all'aumentare della temperatura.

Ad un aumento di temperatura l'equilibrio si sposta in modo da contrastare la perturbazione: se l'equilibrio si sposta a destra (aumenta  $K$ ) significa che la reazione verso destra si raffredda (è endotermica). (Risposta A)

16. L'espressione "atomo di carbonio chirale" è oggi sostituita dall'espressione "centro stereogenico" perché:

- A) la chiralità è una proprietà di atomi anche diversi dal carbonio
- B) l'atomo di carbonio chirale è solo quello presente in un anello
- C) la chiralità è una proprietà degli atomi e delle molecole
- D) la chiralità è una proprietà delle molecole e non degli atomi

### 16. Soluzione

La chiralità è una proprietà delle molecole e non degli atomi. Un carbonio con 4 sostituenti diversi è chiamato stereogenico perché potrebbe rendere una molecola chirale, ma la chiralità della molecola va poi verificata.

Le molecole meso, per esempio, hanno due o più centri stereogenici, ma non sono chirali perché questi centri sono simmetrici tra loro, mentre le molecole chirali non devono avere piani di simmetria. (Risposta D)

17. Se il tempo di semivita del decadimento del Torio-234 è di 24 giorni, il valore della costante cinetica di decadimento è:

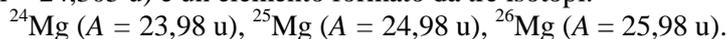
- A)  $k = 8,07 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
- B)  $k = 2,01 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- C)  $k = 3,34 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
- D)  $k = 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

### 17. Soluzione

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

Dopo un tempo di dimezzamento:  $A_0/A = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / t_{1/2}$  dove  $t_{1/2} = 24 \cdot 3600 \cdot 24 = 2,074 \cdot 10^6 \text{ s}$   
 $k = \ln 2 / 2,074 \cdot 10^6 = 3,34 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . (Risposta C)

18. Mg (massa atomica:  $A = 24,305 \text{ u}$ ) è un elemento formato da tre isotopi:



Sapendo che la percentuale dell'isotopo  $^{25}\text{Mg}$  è il 10%, la percentuale di  $^{24}\text{Mg}$  è:

- A) 79%
- B) 25%
- C) 45%
- D) 33%

### 18. Soluzione

Le tre frazioni sono:  $x$  ( $^{24}\text{Mg}$ );  $0,1$  ( $^{25}\text{Mg}$ );  $0,9-x$  ( $^{26}\text{Mg}$ ). La frazione  $x$  di  $^{24}\text{Mg}$  si ricava dalla relazione:

$$23,98x + 24,98 \cdot 0,1 + 25,98 \cdot (0,9 - x) = 24,305 \quad 23,98x - 25,98x = 24,305 - 2,498 - 23,382$$

$$2x = 1,575$$

$$x = 0,788 \text{ (79\%)}$$

(Risposta A)

19. Se una soluzione di  $\text{CuCl}_2$  è sottoposta a elettrolisi con catodo di platino e anodo d'argento, la reazione all'anodo è:

- A) formazione di  $\text{AgCl}$
- B) svolgimento di cloro
- C) svolgimento di ossigeno
- D) svolgimento di idrogeno

### 19. Soluzione

All'anodo avvengono ossidazioni (vocale-vocale) quindi non si può svolgere  $\text{H}_2$  (che si forma per riduzione di  $\text{H}^+$ ).

Si possono formare  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}_2$  o  $\text{O}_2$ . Il potenziale di  $\text{Ag}^+$  è  $E^\circ = 0,8 \text{ V}$ , quello di  $\text{Cl}_2$  è  $E^\circ = 1,36 \text{ V}$ , mentre quello di  $\text{O}_2$  è  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ . Quindi, all'anodo si forma  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AgCl}$ ), il più facile da ossidare ( $E^\circ$  minore). (Risposta A)

20. Quando una mole di Au si miscela ad una mole di Ag per formare una soluzione solida, il valore di  $\Delta S$  molare per il processo è:

- A)  $R \ln 1$
- B)  $-R \ln 2$
- C)  $R \ln 2$
- D) zero

### 20. Soluzione

Ricordiamo che l'entropia di mescolamento vale:  $\Delta S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ .

$$\Delta S = -2R(0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = 2R \ln 2 \text{ (per due moli)}. \text{ L'entropia molare è: } R \ln 2.$$

(Risposta C)

21. L'effetto Joule-Thomson in un gas reale, a parte poche eccezioni, è positivo. Esso è tanto maggiore:
- quanto maggiori sono le forze intermolecolari e quanto minore è il covolume
  - quanto minori sono le forze intermolecolari e quanto minore è il covolume
  - quanto minori sono le forze intermolecolari e quanto maggiore è il covolume
  - quanto maggiori sono le forze intermolecolari e quanto maggiore è il covolume

### 21. Soluzione

L'effetto Joule-Thomson è la variazione di temperatura che si verifica in un gas con un'espansione adiabatica che non compie lavoro.

Un gas ideale che si espande in modo adiabatico ( $Q = 0$ ), e compie un lavoro di volume, si raffredda perché si ha:  $\Delta U = W_{\text{subito}} < 0$  dato che non entra calore ( $Q = 0$ ) capace di compensare il lavoro speso.

Se, però, l'espansione adiabatica viene fatta senza compiere lavoro, la temperatura rimane invariata cioè  $\Delta U = 0$  (dato che:  $Q = 0$  e  $W = 0$ ).

Con i gas reali, però, la temperatura può sia diminuire che aumentare e questo è chiamato effetto Joule-Thomson. Questo effetto vale  $(\delta T/\delta P)_H$  cioè variazione di T al variare di P ad entalpia H costante.

L'effetto Joule-Thomson è positivo quando  $\delta T$  e  $\delta P$  hanno lo stesso segno: quindi se l'effetto è positivo, in una espansione ( $\delta P$  negativo) il gas si raffredda ( $\delta T$  negativo).

L'effetto positivo prevale a temperature più basse ed è causato dalle forze attrattive tra le molecole del gas: in un'espansione le molecole si allontanano e devono vincere le forze attrattive (aumentare la loro energia potenziale) a spese della loro energia cinetica e quindi T diminuisce.

L'effetto negativo prevale a temperature più alte ed è causato dalle forze repulsive tra le molecole del gas causate dal loro covolume cioè dal loro ingombro. A temperature più alte le molecole hanno più energia potenziale a causa della repulsione tra molecole. Un'espansione del gas provoca una trasformazione dell'energia potenziale in energia cinetica e si ha un aumento della T.

L'effetto Joule-Thomson è più positivo se le forze attrattive sono maggiori e il covolume è minore. (Risposta A)

22. La densità di un composto liquido contenente il 23,7% di zolfo è  $1,14 \text{ g mL}^{-1}$ . Calcolare il volume di composto che occorre bruciare per ottenere 6,40 g di  $\text{SO}_2$ .

- 1,52 mL
- 11,9 mL
- 4,22 mL
- 23,7 mL

### 22. Soluzione

La massa molare di  $\text{SO}_2$  è:  $32 + 32 = 64 \text{ g/mol}$ . Le moli di  $\text{SO}_2$  da ottenere sono:  $6,40/64 = 0,1 \text{ mol}$ .

La massa di zolfo in  $\text{SO}_2$  è:  $0,1 \cdot 32 = 3,2 \text{ g}$ . La massa di composto liquido che contiene questa quantità di zolfo è  $3,2/0,237 = 13,5 \text{ g}$ . Il volume di composto è:  $V = m/d$   $V = 13,5/1,14 = 11,9 \text{ mL}$ . (Risposta B)

23. Il riscaldamento che si produce gonfiando una camera d'aria di bicicletta è dovuto:

- alla produzione di calore per effetto di una trasformazione isobara, alla pressione atmosferica
- all'incapacità del materiale di cui è costituita la camera d'aria di condurre calore al fine di smaltirlo
- al fatto che, quale sistema chiuso, nella camera d'aria aumenta la temperatura, aumentando la pressione
- al fatto che la compressione del gas, avvenendo in tempi brevi, si verifica in maniera quasi adiabatica

### 23. Soluzione

La trasformazione non è isobara (A è errata).

La produzione di calore con dipende dalla conducibilità termica (B è errata)

Il sistema non è chiuso (C è errata)

La compressione dell'aria nella camera d'aria è veloce e quasi adiabatica, il lavoro di compressione subito dall'aria si traduce in un aumento di energia interna ( $\Delta U = -W$ ) e quindi di temperatura. (Risposta D)

24. Una bombola contenente 100 mol di  $\text{O}_2$  alla pressione di  $4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ha, dopo l'uso, una pressione di  $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . La quantità chimica di  $\text{O}_2$  consumata è di:

- 10 mol
- 40 mol
- 75 mol
- 2,4 kg

### 24. Soluzione

Per la legge dei gas  $PV = nRT$ , a parità di V e T, la pressione è proporzionale alle moli. Se la pressione diventa 1/4 ( $4 \rightarrow 1$ ) anche le moli diventano 1/4 ( $100 \rightarrow 25$ ) Le moli consumate sono  $100 - 25 = 75 \text{ mol}$ . (Risposta C)

25. Si consideri il liquido A avente una tensione di vapore di  $3,333 \cdot 10^4$  Pa a  $100^\circ\text{C}$  e un liquido B avente una tensione di vapore di  $6,666 \cdot 10^4$  Pa a  $100^\circ\text{C}$ . Se la frazione molare di B in una soluzione ideale binaria con A è 0,5, la frazione molare di B in fase vapore è:

- A) 1                      B) 2/3                      C) 1/2                      D) 3/4

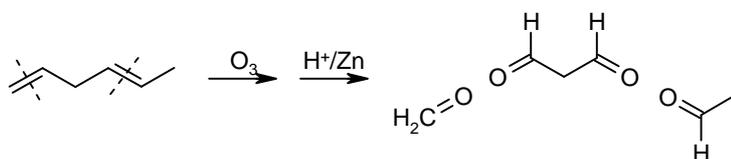
### 25. Soluzione

Le due pressioni parziali sono  $p_A = x_A P_A$  e  $p_B = x_B P_B$  quindi:  $p_A = 0,5 \cdot 3,333 \cdot 10^4$  e  $p_B = 0,5 \cdot 6,666 \cdot 10^4$ .  
cioè:  $p_B = 2p_A$  La tensione di vapore della soluzione  $P_{\text{tot}}$  è la somma delle pressioni parziali:  $P_{\text{tot}} = p_A + p_B = 3p_A$ .  
La frazione molare di B in fase vapore è uguale al rapporto tra le pressioni:  $p_B/P_{\text{tot}} = 2p_A/3p_A = 2/3$ . (Risposta B)

26. L'ozonolisi dell'1,4-esadiene, seguita da trattamento con Zn e  $\text{H}^+$ , fornisce:

- A)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OHCCH}_2\text{CHO}$   
B)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HOCCH}_2\text{CHO}$   
C)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$   
D)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{HOCCH}_2\text{CHO}$ ,  $\text{CO}_2$

### 26. Soluzione



La reazione di ozonolisi spezza la molecola a livello dei doppi legami C=C che vengono trasformati in doppi legami C=O.

Su tutti i punti di taglio si formano aldeidi dato che la reazione si conclude in modo moderatamente riducente (Zn). (Risposta A)

27. Le reazioni caratteristiche dei composti carbonilici, catalizzate dagli acidi, sono:

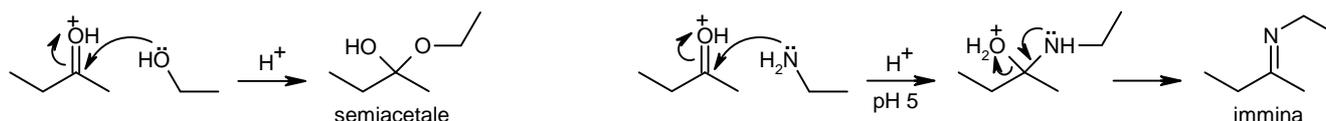
- A) di addizione nucleofila, perché il gruppo che attacca per primo il C è un nucleofilo  
B) di sostituzione nucleofila  
C) di addizione elettrofila perché chi attacca per primo il gruppo funzionale è  $\text{H}^+$ , un elettrofilo  
D) di addizione nucleofila seguita da eliminazione

### 27. Soluzione

Non esiste una risposta univoca a questa domanda come si vede nei due esempi mostrati qui sotto. A sinistra è mostrata la reazione di un chetone con un alcol che forma un semiacetale con un'addizione nucleofila (risposta A). A destra è mostrata la reazione di un chetone con un'ammina che forma un'immina in due passaggi: un'addizione nucleofila seguita da eliminazione di acqua (risposta D).

Entrambe le reazioni avvengono in catalisi acida, anche quella con l'ammina (pH 5).

(Risposte A, D?)



28. Indicare le affermazioni ERRATE:

- il valore dell'entalpia di formazione standard ( $\Delta H^\circ_{\text{form}}$  a una T definita) di una sostanza coincide con la sua entalpia standard alla stessa T
  - è possibile una trasformazione che abbia come unico effetto il trasferimento di energia termica da una sorgente fredda a una calda
  - $\Delta S = Q/T$  solo per processi reversibili
  - $\Delta S_{\text{sist.}} > 0$  per i processi spontanei dell'universo
- A) 1, 2                      B) 3                      C) 4                      D) 2

### 28. Soluzione

Le affermazioni 1 e 3 sono senz'altro vere.

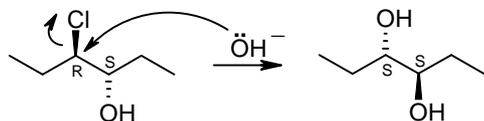
Il trasferimento di energia termica da una sorgente fredda ad una calda non è spontaneo ed è necessario spendere lavoro per realizzarlo, come accade in una macchina frigorifera (2 errata).

Nei processi spontanei si ha:  $\Delta S_{\text{univ.}} > 0$ . Dato che:  $\Delta S_{\text{univ.}} = \Delta S_{\text{amb.}} + \Delta S_{\text{sist.}} > 0$  si ha che  $\Delta S_{\text{sist.}}$  può anche essere negativo a patto di avere un  $\Delta S_{\text{amb.}}$  positivo che lo compensi (4 errata). (Risposta X?)

29. Se si fa reagire il (3S,4R)-4-cloro-3-esanolo con  $\text{OH}^-$  in condizioni che garantiscano una reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$ , si può ottenere:

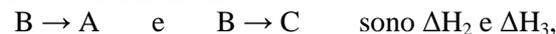
- A) un composto meso  
 B) (3S,4R)-3,4-dicloroesano  
 C) un enantiomero della coppia eritro  
 D) (3S,4S)-3,4-esandiolo

29. Soluzione



Come si vede in figura si forma (3S,4S)-3,4-esandiolo. (Risposta D)  
 Non è un composto meso perché non ha simmetrie interne essendo S,S (lo specchio di S è R). Non è un composto eritro perché non ha la testa diversa dalla coda e non ha centri stereogenici speculari essendo S,S.

30. Se le variazioni di entalpia per le trasformazioni



per la trasformazione



- A)  $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$   
 B)  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$   
 C)  $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$   
 D)  $\Delta H_1 = 2 \Delta H_2 + \Delta H_3$

30. Soluzione

La reazione  $A \rightarrow C$  si ottiene sommando  $A \rightarrow B$  (l'inverso della prima reazione) con  $B \rightarrow C$ .

Per la reazione  $A \rightarrow B$  si ha:  $-\Delta H_2$ , quindi per  $A \rightarrow C$  si ha:  $\Delta H_1 = -\Delta H_2 + \Delta H_3$ .

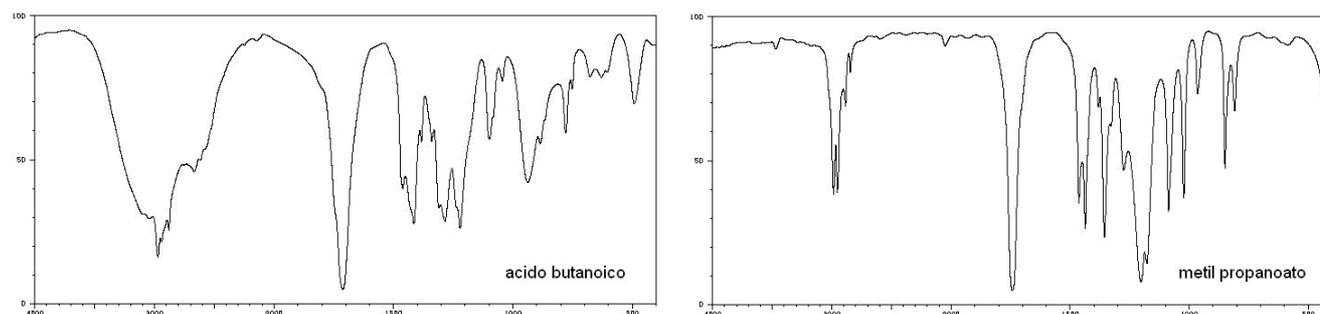
(Risposta A)

31. Indicare come si possono distinguere mediante spettroscopia IR i componenti della coppia di isomeri costituzionali: acido butanoico e propanoato di metile:

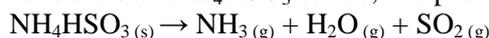
- A) l'estere assorbe nella zona sopra i  $3300 \text{ cm}^{-1}$   
 B) l'acido presenta una forte banda tra  $2500$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  assente nell'estere  
 C) l'acido presenta un assorbimento a  $1720 \text{ cm}^{-1}$  assente nell'estere  
 D) dall'intensità della banda del carbonile attorno a  $1740 \text{ cm}^{-1}$

31. Soluzione

La differenza più evidente tra lo spettro IR di un acido e quello di un estere è lo stretching dell'OH dell'acido (assente nell'estere) tra  $2500$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  che ha una forma caratteristica irregolare e allargata. (Risposta B)



32. Per un sistema inizialmente costituito dal sale  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  solido, che può scomporsi secondo la reazione:



il numero dei componenti indipendenti, il numero delle fasi e la varianza sono rispettivamente:

- A) 4, 2, 4                      B) 2, 2, 2                      C) 1, 2, 0                      D) 1, 2, 1

32. Soluzione

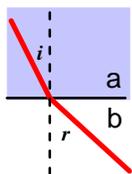
Se si parte solo da  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ , il numero di componenti indipendenti è 1 perché le quantità degli altri composti non è libera, ma è governata dalla reazione.

Le fasi sono 2 (solida e gassosa). La varianza (gradi di libertà) è data dalla formula:  $v = c - F + 2$

$v =$  componenti indipendenti - fasi + 2 (variabili termodinamiche P e T)     $v = 1 - 2 + 2 = 1$ . (Risposta D)

33. Indicare l'affermazione ERRATA riferita ad una radiazione monocromatica che passa da un mezzo  $a$ , in cui si propaga con velocità  $v_a$ , ad un mezzo  $b$ , in cui si propaga con velocità  $v_b > v_a$ .
- A) il rapporto  $\text{sen}i/\text{sen}r$  risulta maggiore di 1  
 B) se l'angolo di rifrazione  $r$  risulta pari a  $90^\circ$ , allora l'angolo di incidenza  $i$  si dice "angolo limite"  
 C) l'indice di rifrazione  $n_b$  è minore di  $n_a$   
 D) il rapporto tra le velocità di propagazione nei due mezzi è uguale al rapporto inverso tra gli indici di rifrazione

### 33. Soluzione



L'affermazione A è errata. Nella figura, la luce passa dal mezzo  $a$  dove viaggia più lentamente (ad es. vetro) al mezzo  $b$  dove viaggia più velocemente (ad es. aria). In questo passaggio il raggio di luce si piega allontanandosi dalla perpendicolare, per cui l'angolo  $i$  di incidenza è minore dell'angolo  $r$  di rifrazione ( $i < r$ ) e quindi  $\text{sen}i < \text{sen}r$  cioè  $(\text{sen}i/\text{sen}r) < 1$ . (Risposta A)

34. Indicare la sola affermazione corretta.

- A) alcune proteine non contengono azoto  
 B) nelle proteine è sempre contenuto fosforo  
 C) il peso molecolare di una proteina è uguale alla somma dei pesi molecolari degli aminoacidi che la costituiscono  
 D) tutte le proteine hanno una struttura secondaria

### 34. Soluzione

Le proteine sono costituite da aminoacidi che contengono un gruppo amminico, e quindi azoto (A errata)

Il gruppo fosfato si trova come diestere in RNA e DNA mentre nelle proteine il fosfato è presente solo occasionalmente. Viene aggiunto da enzimi chiamati chinasi al gruppo OH in catena laterale di aminoacidi come la serina per modificare lo stato di attivazione di alcune proteine (B errata).

Nelle proteine, non sono presenti aminoacidi completi, ma i loro residui. Nel realizzare il legame peptidico ogni aminoacido perde una molecola di acqua (C errata).

Le proteine hanno, oltre alla struttura primaria (la sequenza di aminoacidi), una struttura secondaria che descrive come la catena di aminoacidi si dispone nello spazio localmente. Le strutture secondarie più comuni sono ad alfa elica, beta pieghe e ad avvolgimento casuale. (Risposta D)

35. L'entalpia standard di formazione di una sostanza pura può essere:

- A) solo positiva  
 B) solo uguale a zero  
 C) solo negativa  
 D) positiva, negativa o nulla

### 35. Soluzione

L'entalpia standard di formazione è il calore liberato nella formazione di una sostanza a partire da sostanze elementari, quindi l'entalpia standard di formazione di una sostanza elementare ( $C_{\text{grafite}}$ ,  $O_2$  o  $H_2$ ) vale zero.

L'entalpia standard di formazione delle altre sostanze può essere positiva, negativa o nulla a seconda che la reazione di formazione sia endotermica, esotermica o atermica. (Risposta D)

36. Nell'analisi volumetrica secondo Volhard si deve lavorare a  $\text{pH} < 2$  per:

- A) impedire che lo ione  $\text{SCN}^-$  reagisca con il precipitato di  $\text{AgCl}$   
 B) impedire che lo ione  $\text{Fe}^{3+}$  precipiti come  $\text{Fe}(\text{OH})_3$   
 C) favorire la reazione tra il precipitato di  $\text{AgCl}$  e lo ione  $\text{SCN}^-$   
 D) impedire la precipitazione dei sali di argento degli ioni interferenti

### 36. Soluzione

Il punto di equivalenza è indicato dalla reazione di  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{SCN}^-$  che produce  $(\text{FeSCN})^{2+}$  rosso. Il pH deve essere minore di 2 per impedire che  $\text{Fe}^{3+}$  precipiti come idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . (Risposta B)

37. Per decidere se una soluzione acquosa contiene uno solo dei seguenti composti: NaOH, NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o una miscela di essi, si hanno i seguenti dati:

- una prima aliquota di soluzione (50,00 mL) ha richiesto per essere titolata al viraggio della fenolftaleina 12,5 mL di una soluzione di HCl 0,1000 M
- una seconda aliquota (50,00 mL) ha richiesto per essere titolata al viraggio del metilarancio 44,50 mL di una soluzione di HCl 0,1000 M.

Pertanto il campione contiene:

- NaOH e NaHCO<sub>3</sub>
- NaHCO<sub>3</sub>
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### 37. Soluzione

NaOH è una base forte, carbonato e bicarbonato sono basi deboli con  $pK_a = 10,3$  e  $pK_a = 6,4$ .

NaOH e bicarbonato, però, non possono essere presenti insieme perché reagiscono tra loro per dare carbonato.

La miscela, quindi, può essere composta di NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oppure di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>.

Titolando con indicatore fenolftaleina (viraggio intorno a pH 8,5) si titolano solo NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

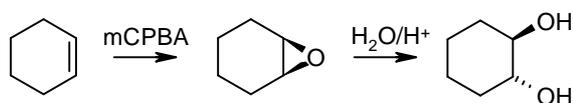
Titolando con indicatore metilarancio (viraggio a intorno pH 4) si titolano NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>.

La differenza tra le due titolazioni ci dice che è presente bicarbonato. Quindi nella miscela non c'è NaOH e sono presenti solo NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (Risposta D)

38. Indicare la via migliore per convertire il cicloesene in trans-cicloesano-1,2-diolo:

- OsO<sub>4</sub>, poi OH<sup>-</sup>
- K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H, poi OH<sup>-</sup>
- KMnO<sub>4</sub> neutro

### 38. Soluzione



La via migliore per trasformare il cicloesene in diolo trans è la reazione C con acido perossiacetico (o meglio con acido metacloroperossibenzoico mCPBA) per ottenere l'epossido e poi la reazione di questo con H<sub>2</sub>O in catalisi acida o basica.

I reattivi A e D convertono il cicloesene in diolo cis (e non trans) e sono da scartare.

Il reattivo B ossida gli alcoli e le aldeidi ma non ossida i doppi legami.

(Risposta C)

39. Il metano reagisce con cloro in presenza di luce ultravioletta, e forma uno dopo l'altro, i prodotti: monoclorometano, diclorometano, triclorometano (cloroformio), tetraclorometano (tetracloruro di carbonio). Se ad ogni passaggio successivo della reazione l'infiammabilità del prodotto diminuisce e aumenta la tossicità, si può affermare che:

- il diclorometano si infiamma più facilmente del cloroformio
- il metano non è infiammabile
- il cloroformio si infiamma più facilmente del monoclorometano
- il tetracloruro di carbonio è il prodotto meno tossico tra quelli elencati

### 39. Soluzione

Il diclorometano ha meno atomi di cloro e si infiamma più facilmente del cloroformio.

(Risposta A)

40. Nel caso di ingestione accidentale di acido muriatico (acido cloridrico commerciale) NON si deve:

- indurre il vomito
- far bere all'infortunato acqua e zucchero
- somministrare latte di calce o magnesia
- far bere all'infortunato molta acqua

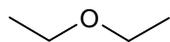
### 40. Soluzione

L'acido cloridrico non è del tutto incompatibile con lo stomaco dato che lo stomaco produce HCl ad ogni pasto per creare il pH ottimale per la digestione (pH 2 o 3). La cosa da non fare assolutamente è provocare il vomito che farebbe risalire l'acido lungo l'esofago, in gola e nel naso dove produrrebbe guasti peggiori. (Risposta A)

41. Indicare a quale categoria di composti organici appartiene il composto  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ .

- A) esteri                      B) anidridi                      C) eteri                      D) aldeidi

41. Soluzione



Questa molecola è dietilere (nomenclatura IUPAC radico-funzionale) o etossietano (nomenclatura IUPAC sostitutiva). Si tratta di un etere. (Risposta C)

42. In quali condizioni il segno della variazione dell'energia standard di Gibbs è un criterio di spontaneità termodinamica?

- A) quando l'entalpia è costante  
 B) quando sono costanti P e T  
 C) quando sono costanti T e V  
 D) quando la pressione è costante

42. Soluzione

Il criterio di spontaneità delle reazioni è:  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$  che diventa:  $\Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sis}} > 0$

La definizione di entalpia è:  $H = U + PV$  inoltre:  $U = Q + W$  quindi:  $H = Q + W + PV$

Differenziando:  $dH = dQ - PdV + PdV + VdP$  da cui:  $dH = dQ + VdP$

Se P è costante ( $dP = 0$ ):  $dH = dQ$  dato che vale:  $dS = dQ/T$  si ottiene  $dS_{\text{sis}} = dH/T$

poichè il calore che esce dal sistema entra nell'ambiente si ottiene:  $dS_{\text{amb}} = -dH/T$

Ora si può scrivere:  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sis}} = -\Delta H/T + \Delta S_{\text{sis}}$

Il criterio di spontaneità (a P costante) diventa ora:  $\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta H/T + \Delta S_{\text{sis}} > 0$  cioè:  $\Delta H - T\Delta S < 0$

La definizione di energia di Gibbs è:  $G = H - TS$  che differenziata diventa:  $dG = dH - TdS - SdT$

Se T è costante ( $dT = 0$ ) questa diventa:  $dG = dH - TdS$  e quindi:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Il criterio di spontaneità diventa quindi:  $\Delta G < 0$  a P e T costanti. (Risposta B)

43. Se la  $K_{\text{ps}}$  di  $\text{SrCrO}_4$  ( $M_r = 203,6$ ) a  $25^\circ\text{C}$  vale  $3,6 \cdot 10^{-5}$ , la solubilità del sale alla stessa T vale:

- A)  $6,00 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$     B)  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$     C)  $1,22 \text{ g L}^{-1}$     D)  $2,44 \text{ g L}^{-1}$

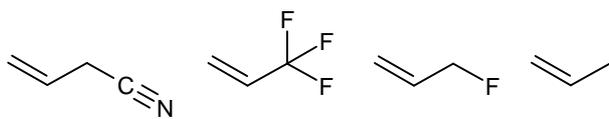
43. Soluzione

La reazione di dissociazione è:  $\text{SrCrO}_4 \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$   $K_{\text{ps}} = [\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$ . Da cui:  $s = K_{\text{ps}}^{1/2}$   
 $s = (3,6 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 0,006 \text{ mol/L}$ . Che corrisponde a una massa di:  $0,006 \cdot 203,6 = 1,22 \text{ g/L}$ . (Risposta C)

44. Indicare l'alchene che subisce più facilmente l'attacco elettrofilo:

- A)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$                       B)  $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$   
 C)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{F}$                       D)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$

44. Soluzione



L'alchene che subisce più facilmente l'attacco elettrofilo è il propene (D) cioè quello con una maggiore densità elettronica sul doppio legame. Le altre 3 molecole hanno sostituenti elettron-attrattori che sottraggono densità elettronica al doppio legame. (Risposta D)

45. Due corpi A (con temperatura maggiore  $T_A$ ) e B (con temperatura minore  $T_B$ ) di eguale massa e costituiti dalla stessa sostanza vengono messi a contatto. Se A + B si comportano come un sistema isolato, si può affermare che, a causa del trasferimento di calore:

- A)  $\Delta S_A > 0$      $\Delta S_B > 0$   
 B)  $|\Delta S_B| > |\Delta S_A|$   
 C)  $|\Delta S_A| = |\Delta S_B|$   
 D)  $\Delta S_A > 0$      $\Delta S_B < 0$

45. Soluzione

Il calore assorbito da B è uguale al calore ceduto da A:  $Q_B = -Q_A$ . La variazione di entropia è  $\Delta S = Q/T$ , quindi,  $\Delta S_A < 0$  e  $\Delta S_B > 0$  (A e D errati). Dato che  $Q_A$  e  $Q_B$  sono uguali in valore assoluto, la variazione maggiore di entropia (in valore assoluto) è quella che avviene a temperature minori, quindi:  $|\Delta S_B| > |\Delta S_A|$ . (Risposta B)

46. L'acido propanoico si può preparare per:  
 A) semplice addizione di acqua al propino  
 B) riduzione del propanale  
 C) ossidazione dell' 1-propanolo  
 D) reazione del bromuro di metilmagnesio con etanolo

#### 46. Soluzione

La semplice addizione di acqua al propino produce acetone (A errata).

La riduzione del propanale dà 1-propanolo (B errata).

La reazione del bromuro di metilmagnesio  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  con etanolo produce metano e etossido (D errata).

L'ossidazione dell' 1-propanolo dà acido propanoico.

(Risposta C)

47. Indicare il composto che può essere determinato quantitativamente con la maggiore sensibilità usando il suo spettro ultravioletto nella regione da 200 a 400 nm:

- A) metano                      B) acido acetico                      C) etilene                      D) naftalene

#### 47. Soluzione

Il metano non assorbe nell'UV. L'acido acetico ed l'etilene hanno assorbimenti modesti. Il naftalene, invece, assorbe nell'UV in modo intenso grazie al suo sistema aromatico di 5 doppi legami coniugati. (Risposta D)

48. Quando la reazione:  $2 \text{NO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$   
 avviene a T e V costanti, la  $K_p$  può essere calcolata:

- A) dalla concentrazione iniziale di tutte le specie  
 B) dalle concentrazioni di equilibrio di tutte le specie a parte una  
 C) dalla frazione molare di ciascuna specie all'equilibrio e dalla P totale del sistema  
 D) dalle concentrazioni iniziali e dalla P iniziale del sistema

#### 48. Soluzione

Per calcolare la  $K_p$  servono le pressioni parziali di tutte le specie all'equilibrio. Queste si possono calcolare a partire dalle frazioni molari e dalla P totale del sistema. (Risposta C)

49. Sapendo che per il bromo liquido si ha:  $\Delta H^\circ_{\text{form}} = 0,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $S^\circ_{\text{form}} = 152,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$ ,  
 mentre per il bromo gassoso si ha:  $\Delta H^\circ_{\text{form}} = 30,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $S^\circ_{\text{form}} = 245,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$ ,  
 indicare la tensione di vapore teorica del bromo a 25 °C.

- A) 28179 Pa                      B) 101325 Pa                      C) 101,325 Pa                      D) 1599864 Pa

#### 49. Soluzione

La reazione è:  $\text{Br}_{2(l)} \rightarrow \text{Br}_{2(g)}$   $K = a(\text{Br}_{2(g)})/a(\text{Br}_{2(l)}) = P(\text{Br}_2)(\text{in atm})$                       dato che:  $a(\text{Br}_{2(g)}) = 1$  se  $P = 1 \text{ atm}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = (30910 - 0) - 298 (245,3 - 152,2) = 3166,2 \text{ J/mol}$$

Dalla relazione  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si ricava:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = -3166,2/(8,314 \cdot 298)$                        $\ln K = -1,279$

$$K = e^{-1,279} = 0,2783 \text{ atm} = 0,2783 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 28192 \text{ Pa.} \quad (\text{Risposta A})$$

50. Calcolare il coefficiente di variazione CV (relative standard deviation) associato alla seguente serie di dati sperimentali relativa alla % di Mn contenuta in standard di acciaio:

$$x_1 = 1,35; x_2 = 1,30; x_3 = 1,34; x_4 = 1,32; x_5 = 1,39$$

- A) 3,32%  
 B) 5,06%  
 C) 1,26%  
 D) 2,53%

#### 50. Soluzione

Il valore medio è:  $\bar{x} = (\Sigma x_i)/n = (1,35 + 1,30 + 1,34 + 1,32 + 1,39)/5 = 6,7/5 = 1,34$

$$\text{La deviazione standard è: } s = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,01^2 + 0,04^2 + 0,00^2 + 0,02^2 + 0,05^2}{5-1}} = 0,034$$

La deviazione standard relativa è:  $s/\bar{x} = 0,034/1,34 = 2,53\%$ .

(Risposta D)

51. La costante di dissociazione di una base debole in acqua è  $1,25 \cdot 10^{-6}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Perciò, in una soluzione  $3,2\text{ M}$  della base, la concentrazione molare degli ioni  $\text{H}^+$  è, alla stessa  $T$ :
- A)  $4,0 \cdot 10^{-6}\text{ M}$       B)  $1,6 \cdot 10^{-11}\text{ M}$       C)  $5,0 \cdot 10^{-12}\text{ M}$       D)  $2,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$

### 51. Soluzione

La reazione di una base debole in acqua è:  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$  con  $K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$   
 $[\text{OH}^-] = (K_b C)^{1/2} = (1,25 \cdot 10^{-6} \cdot 3,2)^{1/2} = 2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ .       $[\text{H}^+] = 10^{-14}/(2 \cdot 10^{-3}) = 5,0 \cdot 10^{-12}\text{ M}$ .      (Risposta C)

52. Il pH di una soluzione acquosa  $0,1\text{ M}$  di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  vale  $2,87$ . Per aggiunta di  $0,1\text{ mol}$  di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  a  $1\text{ L}$  di tale soluzione, il pH risulta:
- A) invariato      B) vicino a  $4,74$       C) vicino a  $1,87$       D) vicino a  $11,13$

### 52. Soluzione

Vi sono uguali quantità di acido acetico e della sua base coniugata, quindi si è formata una soluzione tampone.

Il pH è:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{HA}/\text{A}^-$ . L'acido acetico ha:  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$        $\text{pK}_a = -\log K_a = 4,74$ .

Se non si conosce la  $K_a$  la si può ricavare dalla formula:  $[\text{H}^+] = (K_a C)^{1/2}$  da cui:  $K_a = [\text{H}^+]^2/C$

Dato che  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,87} = 1,35 \cdot 10^{-3}\text{ M}$  si ottiene:  $K_a = [1,35 \cdot 10^{-3}]^2/0,1 = 1,82 \cdot 10^{-5}$  (come da tabella)

Acido e base coniugata sono presenti in uguale quantità:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log 1 = \text{pK}_a = 4,74$ .      (Risposta B)

53. In una soluzione contenente  $\text{Cr}^{3+}$   $0,7\text{ M}$  e  $\text{Al}^{3+}$   $0,002\text{ M}$  si aggiunge lentamente  $\text{NaOH}$   $0,1\text{ M}$ ; sapendo che la  $K_{ps}$  di  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  vale  $7 \cdot 10^{-31}$  e che la  $K_{ps}$  di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  vale  $2 \cdot 10^{-33}$ , indicare se:

- A) precipita per primo l'idrossido di cromo  
 B) precipita per primo l'idrossido di alluminio  
 C) non si ha precipitazione  
 D) i due idrossidi precipitano contemporaneamente

### 53. Soluzione

La reazione per il cromo è:  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$        $K_{ps} = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

La  $[\text{OH}^-]$  a cui inizia la precipitazione è:  $[\text{OH}^-] = (K_{ps}/[\text{Cr}^{3+}])^{1/3} = (7 \cdot 10^{-31}/0,7)^{1/3} = 0,788 \cdot 10^{-10}\text{ M}$

La reazione per l'alluminio è:  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$        $K_{ps} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

La  $[\text{OH}^-]$  a cui inizia la precipitazione è:  $[\text{OH}^-] = (K_{ps}/[\text{Al}^{3+}])^{1/3} = (2 \cdot 10^{-33}/0,002)^{1/3} = 1,00 \cdot 10^{-10}\text{ M}$

Le  $[\text{OH}^-]$  a cui i due idrossidi precipitano sono molto vicine, quindi precipitano insieme.      (Risposta D)

54. Si vuole analizzare il calcio e l'alluminio in un campione di vetro mediante spettroscopia di assorbimento atomico. L'atomizzazione dei metalli avviene con fiamma aria-acetilene. In queste condizioni è possibile determinare:

- A) tutti e due i metalli      B) solo l'alluminio  
 C) solo il calcio      D) nessuno dei due metalli

### 54. Soluzione

La fiamma aria-acetilene genera una temperatura di circa  $2300^\circ\text{C}$  che è sufficiente per atomizzare un metallo alcalino-terroso come il calcio, ma non è sufficiente per atomizzare l'alluminio che a questa temperatura tende a formare ossidi refrattari. Per una corretta atomizzazione l'alluminio richiede temperature più elevate come i  $2800^\circ\text{C}$  di una fiamma protossido di azoto-acetilene.      (Risposta C)

55. Tra i parametri di qualità di una tecnica cromatografica riveste particolare importanza l'efficienza.

Dire quale delle seguenti affermazioni è FALSA:

- A) l'efficienza è la capacità del sistema cromatografico di mantenere compatta la banda di eluizione dell'analita  
 B) l'efficienza dipende essenzialmente dal grado di impaccamento e dalla granulometria della fase stazionaria  
 C) l'efficienza è tanto più elevata, quanto maggiore è il numero di piatti teorici del sistema cromatografico  
 D) il sistema è tanto più efficiente, quanto più i due soluti della soluzione in analisi hanno fattori di ritenzione diversi

### 55. Soluzione

L'affermazione D è errata, infatti la capacità di produrre tempi di ritenzione diversi per due soluti è chiamata selettività, mentre l'efficienza è la capacità di mantenere compatta la banda dei vari soluti.      (Risposta D)

56. Quando 0,1 mol di un acido HA vengono diluite a 1 L, l'acido mostra una ionizzazione dell'1%. Perciò la sua  $K_a$  vale:

- A)  $1,0 \cdot 10^{-6}$                       B)  $1,0 \cdot 10^{-3}$                       C)  $1,0 \cdot 10^{-4}$                       D)  $1,0 \cdot 10^{-5}$

### 56. Soluzione

La reazione è:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$                        $K_a = [H^+][OH^-]/[HA]$

Moli iniziali      0,1                      0                      0

Moli finali       $0,1(1-\alpha)$                        $0,1\alpha$                        $0,1\alpha$

$K_a = (0,1\alpha \cdot 0,1\alpha)/0,1(1-\alpha) = 0,1\alpha^2/1-\alpha$                        $K_a = 0,1 \cdot 0,01^2/1-0,01 = 1,01 \cdot 10^{-5}$ .                      (Risposta D)

57. Se per una particolare ossidoriduzione  $\Delta E^\circ$  è positivo, si può affermare che:

- A)  $\Delta G^\circ > 0$  e  $K > 1$   
 B)  $\Delta G^\circ > 0$  e  $K < 1$   
 C)  $\Delta G^\circ < 0$  e  $K > 1$   
 D)  $\Delta G^\circ < 0$  e  $K < 1$

### 57. Soluzione

Dato che:  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ , se  $\Delta E^\circ$  è positivo,  $\Delta G^\circ$  è negativo

Dato che:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ , se  $\Delta G^\circ$  è negativo,  $\ln K$  è positivo quindi:  $K > 1$ .

(Oppure: se  $\Delta E^\circ$  è positivo, la reazione è spontanea e ha  $\Delta G^\circ$  negativo e  $K > 1$ ).                      (Risposta C)

58. Indicare la massa di NaOH ( $M_r = 40$ ) che occorre aggiungere ad una soluzione di HCN (2,0 L; 0,20 M) perché il pH della soluzione diventi 9,2. ( $K_a(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$  a 25 °C).

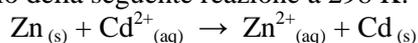
- A) 8 g                      B) 4 g                      C) 2 g                      D) 2,5 g

### 58. Soluzione

Il  $pK_a$  di HCN è:  $-\log K_a = -\log 7,2 \cdot 10^{-10} = 9,14$ . Il pH di una soluzione tampone è:  $pH = pK_a - \log(HA/A^-)$

Dato che  $pH = pK_a = 9,2$ ,  $\log(HA/A^-) = pK_a - pH = 0$  cioè  $HA = A^-$  Quindi le moli di NaOH da aggiungere sono metà delle moli di HCN:  $(0,2 \cdot 2,0)/2 = 0,2$  mol. La massa è  $40 \cdot 0,2 = 8$  g.                      (Risposta A)

59. Determinare la costante di equilibrio della seguente reazione a 298 K:



sapendo che, alla stessa temperatura:  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$  V e  $E^\circ(Cd^{2+}/Cd) = -0,40$  V.

- A)  $10^{12}$                       B)  $10^{-39}$                       C)  $10^{19}$                       D)  $10^{39}$

### 59. Soluzione

Una reazione è spontanea se la specie col potenziale più basso si ossida e quella col potenziale più alto si riduce. Quindi lo zinco (-0,76 V) si ossida, e il cadmio (-0,40 V) si riduce.

Questo è in accordo con la reazione data che quindi è spontanea e la sua  $K$  di equilibrio è maggiore di 1 (B errata).

Il  $\Delta E^\circ$  della reazione è:  $\Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 = -0,40 + 0,76 = 0,36$  V.

Il  $\Delta G^\circ$  vale:  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 0,36 = -69469$  J/mol.

La  $K$  si ricava da:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  da cui si ha:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = 69469/8,314 \cdot 298 = 28,04$

$K = e^{28,04} = 1,5 \cdot 10^{12}$ .                      (Risposta A)

60. Indicare la sostanza che si forma all'anodo di platino, durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di cloruro di alluminio.

- A) alluminio                      B) idrogeno                      C) ossigeno                      D) idrossido di alluminio

### 60. Soluzione

All'anodo avvengono ossidazioni (vocale-vocale) quindi non si può formare Al o  $H_2$  che si formano per riduzione.

All'anodo si forma ossigeno secondo la reazione:  $2 H_2O \rightarrow 4 H^+ + O_2 + 4 e^-$ .

Questa reazione rende il pH più acido e quindi non può precipitare  $Al(OH)_3$ .                      (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato