

**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:  $K_{\text{eq}} = P_{(\text{CO}_2)}$

Dato che vale:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$ , in questo caso vale:  $\Delta G^\circ = -RT \ln P_{(\text{CO}_2)}$ . (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**

Dato che l'universo è un sistema isolato, non può scambiare con l'esterno né energia, né materia e quindi la sua energia totale è costante. (Risposta B)

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

- A) soluzioni molto viscoso
- 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, B, D. Dato che il processo è molto efficiente, si presta per lavorare su grandi volumi di soluzione. (Risposta B)

4. A proposito di una soluzione contenente 40 ppm di  $\text{Ca}^{2+}$  e 12 ppm di  $\text{Mg}^{2+}$  come bicarbonati, è corretto 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 come carbonati 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  $\text{CaCO}_3$ .

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

I milligrammi di  $\text{CaCO}_3$  sono:  $100 \cdot 1,5 = 150$  mg/L, quindi  $150/10 = 15$  °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

L'atmosfera all'interno della lattina è costituita da aria e  $\text{CO}_2$  sotto pressione, con una piccola percentuale di vapore d'acqua. All'apertura della lattina questo gas si espande rapidamente raffreddandosi e provocando la condensazione di una nebbiolina di 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

Nitrato e solfato sono anioni di acidi forti quindi sono neutri. L'acetato è una base debole (coniugato di un acido debole) e darebbe una soluzione debolmente basica, ma il suo catione è l'ammonio, un acido debole (coniugato di una base debole, ammoniaca) che darebbe una soluzione debolmente acida e così i due ioni si compensano.

Rimane la risposta B con il cianuro, base debole (coniugata di un acido debole, HCN). (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 alimentare la combustione con forte reazione esotermica

### 7. Soluzione

Per produrre una fiamma servono due ingredienti: una specie che da ossidare (combustibile) ed un ossidante (comburente). Quest'ultimo, in genere, è l'ossigeno dell'aria, ma esistono anche altre sostanze che possono fare da ossidanti (comburenti) e alimentare la combustione a contatto con sostanze combustibili. (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  $\text{pH} = 3,77$ . ( $\text{HCOOH}$  ha  $M_r = 46$  e  $K_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$  a  $25^\circ\text{C}$ ;  $\text{HCOONa}$  ha  $M_r = 68,0$ ):

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

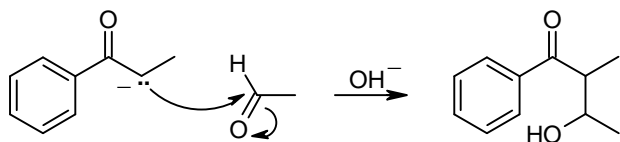
### 8. Soluzione

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

Il  $\text{pH}$  di una soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$  da cui:  $\log [\text{HA}]/[\text{A}^-] = \text{pK}_a - \text{pH} = 3,77 - 3,77 = 0$ . Quindi le concentrazioni di acido e base coniugata devono essere uguali  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$  e si devono aggiungere 0,2 mol di  $\text{HCOONa}$  cioè  $0,2 \cdot 68 = 13,6$  g. (Risposta D)

9. Indicare quale prodotto si forma da una condensazione aldolica tra propiofenone ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ) e acetaldeide:

- A)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
- B)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$
- C)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$
- D)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

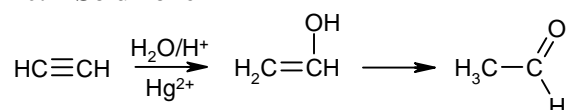
**9. Soluzione**

In un'addizione aldolica mista tra un chetone e un'aldeide aggiunta goccia a goccia, il carbonio in alfa del chetone perde un  $H^+$  e attacca (come carbanione) il carbonile dell'aldeide.

L'aldolo formato è la molecola D. (Risposta D)

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

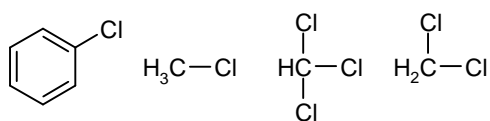
- A) acetone
- B) alcool vinilico che è in equilibrio con acetone
- C) acetaldeide
- D) acetato di etile

**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'alcool vinilico, ma questo non è stabile 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**

Ricordando che il cloroformio è triclorometano, non c'è bisogno di fare calcoli. (Risposta C)

**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 palesemente errata, basti pensare al tampone acido acetico/acetato ( $pK_a$  4,7) o ad un qualsiasi tampone che agisca in ambiente acido (come acido citrico/citrato). (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 vale  $4,6 \cdot 10^{-3}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $2,13 \cdot 10^{-1}$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 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, quindi un carbonio con 4 sostituenti si dice centro stereogenico perché potrebbe produrre 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 i centri sono simmetrici tra loro e una molecola simmetrica non è chirale. (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 una cinetica del I ordine. L'equazione cinetica del I ordine è:  $\ln(A^\circ/A) = k t$ .

Dopo un tempo di dimezzamento  $A^\circ = 2 A$  quindi si ha:  $\ln(2A/A) = k t_{1/2}$  quindi  $k = \ln 2/t_{1/2}$ .

$k = \ln 2/24 (3600 \cdot 24) = 3,34 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ . (Risposta C)

18. Mg (massa atomica:  $m_a = 24,305\text{ u}$ ) è un elemento formato da tre isotopi:  $^{24}\text{Mg}$  ( $m_a = 23,98\text{ u}$ ),  $^{25}\text{Mg}$  ( $m_a = 24,98\text{ u}$ ),  $^{26}\text{Mg}$  ( $m_a = 25,98\text{ u}$ ).

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 percentuali siano:  $^{24}\text{Mg}$  (x);  $^{25}\text{Mg}$  (0,1);  $^{26}\text{Mg}$  (0,9 - x); La percentuale x di  $^{24}\text{Mg}$  si ricava dalla relazione:

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

$$-2 x = -1,575 \quad x = 0,788 \text{ (79\%)}. \quad \text{(Risposta A)}$$

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  $\text{Au}$  si miscela ad una mole di  $\text{Ag}$  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:  $\Delta S = -n R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ .

$\Delta S = -2 R (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = 2 R \ln 2$  (per due moli). 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:

- A) quanto maggiori sono le forze intermolecolari e quanto minore è il covolume
- B) quanto minori sono le forze intermolecolari e quanto minore è il covolume
- C) quanto minori sono le forze intermolecolari e quanto maggiore è il covolume
- D) quanto maggiori sono le forze intermolecolari e quanto maggiore è il covolume

**21. Soluzione**

Un gas che si espande in modo adiabatico ( $Q = 0$ ) e compie un lavoro di volume si raffredda perché si ha:

$\Delta U = -W$  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 dovrebbe rimanere 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 di  $1,14 \text{ g mL}^{-1}$ . Calcolare il volume di composto che occorre bruciare per ottenere 6,40 g di  $\text{SO}_2$ .

- A) 1,52 mL
- B) 11,9 mL
- C) 4,22 mL
- D) 23,7 mL

**22. Soluzione**

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

$0,1 \cdot 32 = 3,2 \text{ g}$ . La massa di composto liquido è  $3,2/0,237 = 13,5 \text{ g}$  cioè:  $13,5/1,14 = 11,9 \text{ mL}$ . (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 camera d'aria conduce calore (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  $O_2$  alla pressione di  $4 \cdot 10^5$  Pa ha, dopo l'uso, una pressione di  $1 \cdot 10^5$  Pa. Perciò la quantità chimica di  $O_2$  consumato è pari a:

- 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  $100 - 25 = 75$  mol. (Risposta C)

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

- 1
- $2/3$
- $1/2$
- $3/4$

### 25. Soluzione

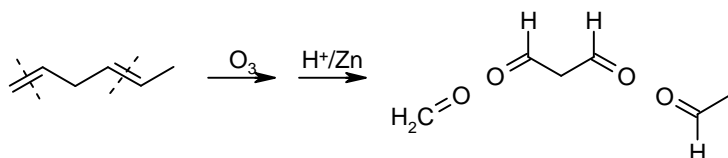
La tensione di vapore della soluzione è data dalle due pressioni parziali  $P_A$  e  $P_B$ :  $P_A = x_A p_A$  e  $P_B = x_B p_B$

$P_A = 0,5 \cdot 3,333 \cdot 10^4$  e  $P_B = 0,5 \cdot 6,666 \cdot 10^4$ , quindi:  $P_B = 2 P_A$  e  $P_{tot} = P_A + P_B = 3 P_A$ . La frazione molare di B in fase vapore è uguale al rapporto tra le pressioni:  $P_B/P_{tot} = 2 P_A/3 P_A = 2/3$ . (Risposta B)

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

- $CH_3CHO$ ,  $CH_2O$ ,  $OHCCH_2CHO$
- $CH_3CHO$ ,  $HCOOH$ ,  $HOCCH_2CHO$
- $CH_3COOH$ ,  $CO_2$ ,  $HOOC-CH_2-COOH$
- $CH_3CHO$ ,  $HOCCH_2CHO$ ,  $CO_2$

### 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. (Risposta A)

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

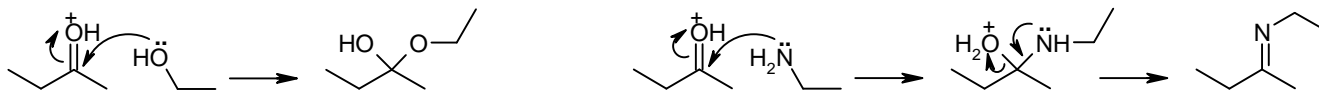
- di addizione nucleofila, perché il gruppo che attacca per primo il C è un nucleofilo
- di sostituzione nucleofila
- di addizione elettrofila perché chi attacca per primo il gruppo funzionale è  $H^+$ , un elettrofilo
- di addizione nucleofila seguita da eliminazione

**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 produce un semiacetale con un'addizione nucleofila (come nella risposta A). A destra è mostrata la reazione di un'ammina con un chetone che produce un'immina in due passaggi: un'addizione nucleofila seguita da un'eliminazione di acqua (come nella risposta D). (????????)

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

**28. Indicare le affermazioni ERRATE:**

- il valore dell'entalpia di formazione standard ( $\Delta H_{\text{form}}^\circ$  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
- si ha  $\Delta S = Q/T$  solo per processi reversibili
- si ha  $\Delta S_{\text{sist}} > 0$  per i processi spontanei dell'universo

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

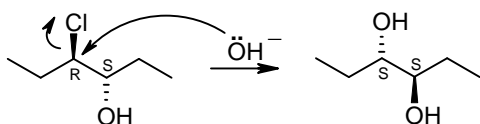
**28. Soluzione**

L'affermazione 2 è errata. Il trasferimento di energia termica da una sorgente fredda ad una calda non è spontaneo ed è necessario spendere del lavoro per realizzarlo. (Risposta D)

L'affermazione 4 è vera solo se consideriamo l'universo come sistema. Nei processi spontanei, infatti, deve essere  $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ , cioè  $\Delta S_{\text{sistema}}$  può anche essere negativo a patto di avere un  $\Delta S_{\text{ambiente}}$  positivo che lo compensi cioè  $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{ambiente}} + \Delta S_{\text{sistema}} > 0$ . Questo si traduce in:  $-\Delta G/T = -\Delta H/T + \Delta S > 0$  cioè:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ .

**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:

- un composto meso
- (3S,4R)-3,4-dicloroesano
- un enantiomero della coppia eritro
- (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  $B \rightarrow A$  e  $B \rightarrow C$  sono rispettivamente  $\Delta H_2$  e  $\Delta H_3$ , per la trasformazione  $A \rightarrow C$  la variazione di entalpia  $\Delta H_1$  è:

- $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$
- $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$
- $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$
- $\Delta H_1 = 2 \Delta H_2 + \Delta H_3$

**30. Soluzione**

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)

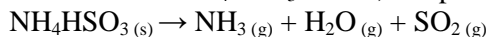
**31.** Indicare come si possono distinguere mediante spettroscopia IR i componenti della coppia di isomeri costituzionali: acido butanoico e propanoato di metile:

- l'estere assorbe nella zona sopra i  $3300 \text{ cm}^{-1}$
- l'acido presenta una forte banda tra  $2500$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  assente nell'estere
- l'acido presenta un assorbimento a  $1720 \text{ cm}^{-1}$  assente nell'estere
- 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 di un estere è lo stretching dell'OH dell'acido che si trova tra  $2500$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  ed ha una forma caratteristica irregolare e molto 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

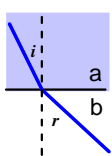
### 32. Soluzione

Se si parte solo da  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ , il numero di componenti indipendenti è 1 perché le quantità degli altri composti è governata dalla reazione. Le fasi sono 2 (solida e gassosa). La varianza (gradi di libertà) è data da  $v = C - F + 2$  cioè componenti indipendenti - fasi + 2 variabili termodinamiche (P e T) =  $1 - 2 + 2 = 1$ . (Risposta D)

33. Indicare, tra le seguenti affermazioni, quella ERRATA se riferita ad una radiazione monocromatica che passa da un mezzo *a*, in cui si propaga con velocità  $c_a$ , ad un mezzo *b*, in cui si propaga con velocità  $c_b > c_a$  (siano *i* ed *r* gli angoli di incidenza e rifrazione):

- A) il rapporto  $\sin i / \sin r$  risulta maggiore di 1
- B) se *r* risulta pari a  $90^\circ$ , allora *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. La luce passa dal mezzo *a* dove viaggia più lentamente (come il vetro) al mezzo *b* dove viaggia più velocemente (come l'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  $\sin i < \sin r$  cioè  $(\sin i / \sin r) < 1$ . (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

L'affermazione A è errata: tutte le proteine contengono azoto dato che gli aminoacidi sono legati tra loro con legame ammidico con il gruppo amminico di un aminoacido legato al carbossile dell'amminoacido precedente. L'affermazione B è errata: il gruppo fosfato lega con legame diestere RNA e DNA mentre nelle proteine il fosfato è presente solo occasionalmente infatti 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.

L'affermazione C è errata, infatti, nelle proteine, non sono presenti aminoacidi completi, ma i loro residui, nel realizzare il legame peptidico ogni aminoacido perde una molecola di acqua.

Resta l'affermazione D. 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 di una sostanza elementare (come  $\text{C}_{\text{grafite}}$ ,  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2$ ) vale zero. L'entalpia standard di formazione delle altre sostanze può essere positiva o negativa a seconda che la reazione di formazione sia endotermica o esotermica. (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  $\text{pH}$  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:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , o una miscela di essi, si dispone dei seguenti dati:

1. una prima aliquota di soluzione (50,00 mL) ha richiesto per essere titolata al viraggio della fenolftaleina 12,5 mL di una soluzione di  $\text{HCl}$  0,1000 M
2. una seconda aliquota (50,00 mL) ha richiesto per essere titolata al viraggio del metilarancio 44,50 mL di una soluzione di  $\text{HCl}$  0,1000 M.

Pertanto il campione contiene:

- A)  $\text{NaOH}$  e  $\text{NaHCO}_3$
- B)  $\text{NaHCO}_3$
- C)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- D)  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**37. Soluzione**

$\text{NaOH}$  è una base forte, carbonato e bicarbonato sono basi deboli con  $\text{pK}_a = 10,3$  e  $\text{pK}_a = 6,4$ .

$\text{NaOH}$  e bicarbonato, però, non possono essere presenti insieme perché reagiscono tra loro per dare carbonato.

La miscela, quindi, può essere composta di  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oppure di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ .

Titolando con indicatore fenolftaleina (viraggio intorno a  $\text{pH}$  8,5) si titolano solo  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

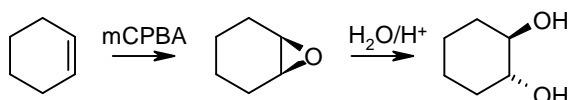
Titolando con indicatore metilarancio (viraggio a intorno  $\text{pH}$  4) si titolano  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ .

La differenza tra le due titolazioni ci dice che è presente bicarbonato. Quindi nella miscela non c'è  $\text{NaOH}$  e sono presenti solo  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (Risposta D)

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

- A)  $\text{OsO}_4$ , poi  $\text{OH}^-$
- B)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- C)  $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$ , poi  $\text{OH}^-$
- D)  $\text{KMnO}_4$  neutro

**38. Soluzione**



La via migliore per ottenere questo diolo trans è facendo reagire il cicloesene con un perossiacido (acido metacloroperossibenzoico mCPBA o acido perossiacetico) per ottenere l'epossido e poi facendo reagire questo con  $\text{H}_2\text{O}$  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 il doppio legame. Resta il reattivo C che propone una reazione con  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HCO}_2\text{H}$ .

$\text{H}_2\text{O}_2$  è un perossido e in teoria potrebbe produrre l'epossido che poi forma il diolo trans. (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:

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

**39. Soluzione**

Il diclorometano si infiamma più facilmente del cloroformio. (Risposta A)

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

- A) indurre il vomito
- B) far bere all'infornato acqua e zucchero
- C) somministrare latte di calce o magnesia
- D) far bere all'infornato molta acqua

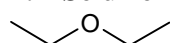
**40. Soluzione**

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**



La molecola in questione è dietilere (nomenclatura IUPAC radico-funzionale) o, secondo la moderna IUPAC sostitutiva, etossietano. 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:  $\Delta G < 0$  a P e T costanti.

(Risposta B)

43. Se la costante del prodotto di solubilità 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)  $2,44 \text{ g L}^{-1}$

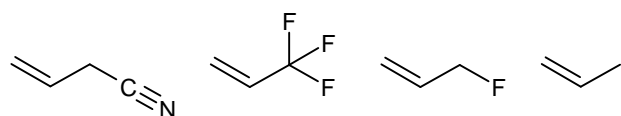
**43. Soluzione**

La reazione di dissociazione è:  $\text{SrCrO}_4 \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$   $K_{ps} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$ . Da cui:  $s = K_{ps}^{1/2}$   
 $s = (3,6 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 0,006 \text{ mol/L}$ . 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 quello con una maggiore densità elettronica sul doppio legame, quindi il propene (D) perché 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, dato che i calori 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 (A) produce acetone. La riduzione del propanale (B) dà 1-propanolo.

La reazione del bromuro di etilmagnesio con etanolo (D) produce metano e etossido.

Resta la reazione C: 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, acido acetico ed etilene hanno assorbimenti modesti, il naftalene, invece, assorbe nell'UV in modo più intenso grazie al suo sistema aromatico di 5 doppi legami coniugati. (Risposta D)

48. Quando la reazione:  $2 \text{NO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

è effettuata a T e V costanti, la sua  $K_p$  può essere calcolata da:

- A) la concentrazione iniziale di tutte le specie  
 B) le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie a parte una  
 C) la frazione molare di ciascuna specie all'equilibrio e la P totale del sistema  
 D) le concentrazioni iniziali e la 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:  $\text{Br}_{2(l)} \rightarrow \text{Br}_{2(g)}$      $K = a(\text{Br}_{2(g)})/a(\text{Br}_{2(l)}) = P_{\text{Br}_2}(\text{atm})$

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

Dalla relazione  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si ricava:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = -3166,2/(8,31 \cdot 298) = -1,279$

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

(Risposta A)

**50.** Calcolare il coefficiente di variazione CV (relative standard deviation) associato alla seguente serie di dati sperimentali relativa al tenore % di Mn contenuto 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:  $\bar{x} = (\sum x_i)/n = (1,35 + 1,30 + 1,34 + 1,32 + 1,39)/5 = 6,7/5 = 1,34$

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

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 °C. Perciò, in una soluzione 3,2 M della base, la concentrazione molare degli ioni  $H^+$  è, alla stessa T:

- A)  $4,0 \cdot 10^{-6}$  M  
 B)  $1,6 \cdot 10^{-11}$  M  
 C)  $5,0 \cdot 10^{-12}$  M  
 D)  $2,0 \cdot 10^{-3}$  M

**51. Soluzione**

Data la reazione di una base debole in acqua  $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$   $K_b = [BH^+][OH^-]/[B] = [OH^-]^2/[B]$

$$[OH^-] = (K_b \cdot [B])^{1/2} = (1,25 \cdot 10^{-6} \cdot 3,2) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M. } [H^+] = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ M.} \quad (\text{Risposta C})$$

**52.** Il pH di una soluzione acquosa di  $CH_3COOH$  0,1 M vale 2,87. Per aggiunta di 0,1 mol di  $CH_3COONa$  a 1 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**

Dato che vi sono uguali quantità di acido acetico e della sua base coniugata, si è formata una soluzione tampone.

Il pH di una soluzione tampone è:  $pH = pK_a - \log HA/A^-$ . L'acido acetico ha:  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$   $pK_a = -\log K_a = 4,74$

Dato che acido e base coniugata sono presenti in uguale quantità (e  $\log 1 = 0$ ) si ha  $pH = pK_a = 4,74$ . (Risposta B)

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

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

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

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

Le  $[OH^-]$  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 °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 °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)  $1 \cdot 10^{-6}$
- B)  $1 \cdot 10^{-3}$
- C)  $1 \cdot 10^{-4}$
- D)  $1 \cdot 10^{-5}$

**56. Soluzione**

La reazione è:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$

Moli iniziali 0,1

Moli finali 0,1(1-a) 0,1a 0,1a

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

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

- A)  $\Delta G^\circ$  è positivo e  $K > 1$
- B)  $\Delta G^\circ$  è positivo e  $K < 1$
- C)  $\Delta G^\circ$  è negativo e  $K > 1$
- D)  $\Delta G^\circ$  è negativo 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 L; 0,2 M) perché il pH della soluzione diventi 9,2.  $K_a(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$  a 25 °C:

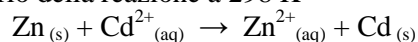
- A) 8 g
- B) 4 g
- C) 2 g
- D) 2,5 g

**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:  $(2 \cdot 0,2)/2 = 0,2$  mol. La massa è  $40 \cdot 0,2 = 8$  g. (Risposta A)

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



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

- 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 ( $-0,76 \text{ V}$ ) si ossida, e il cadmio ( $-0,40 \text{ V}$ ) si riduce.

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

Il  $\Delta E^{\circ}$  della reazione è:  $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 = -0,40 + 0,76 = 0,36 \text{ V}$ .

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

La K si ricava da:  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$  da cui si ha:  $\ln K = -\Delta G^{\circ}/RT = 69469/8,31 \cdot 298 = 28$

$K = e^{28} = 1,5 \cdot 10^{12}$ .

(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  $\text{H}_2$  che si formano per riduzione.

All'anodo si forma ossigeno secondo la reazione  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$ .

Questa reazione rende il pH più acido e quindi non può precipitare  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

(Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato