

## Tema di Chimica

*Nota 1: Per i valori dei pesi atomici fai riferimento alla tavola periodica allegata.*

*Nota 2: Riporta sempre i calcoli laddove richiesto sul foglio risposte.*

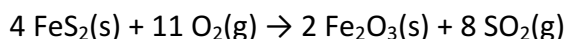
*Nota 3: È una prova lunga, ma non ti devi scoraggiare: lo è per tutti! Cerca di dare il massimo!*

### Domande

**D1.** Una bombola contiene 10 L di ossigeno. Se se ne preleva 1 L per effettuare una reazione, il volume di gas residuo diventa di:

- A) 9 L      B) 10 L      C) 5 L      D) nessuna delle precedenti

**D2.** Indicare la quantità di  $\text{SO}_2(\text{g})$  che si ottiene mettendo a reagire 2,4 mol di  $\text{FeS}_2$  con 4,4 mol di  $\text{O}_2$ , secondo la reazione:



- A) 6,8 mol      B) 4,8 mol      C) 4,0 mol      D) 3,2 mol

**D3.** Per determinare la purezza di un campione solido di  $\text{NaCl}$  impuro per  $\text{HCl}$  quali tecniche si potrebbero usare: (segna una o più risposte che ritieni valide)

- A) filtrazione      B) distillazione      C) titolazione acido-base  
D) estrazione del sale con un solvente organico

**D4.** Quali affermazioni sono vere per una sostanza pura: (segna una o più risposte che ritieni valide)

- A) bolle a  $100^\circ\text{C}$       B) contiene atomi tutti uguali  
C) ha un punto di fusione preciso      D) è solida a temperatura ambiente

**D5.** Quale delle seguenti soluzioni è meno concentrata?

- A) contiene 1 mol di soluto in 1,5 L      B) contiene 2 mmol di soluto in 1 mL  
C) contiene 3 mol di soluto in 3000 mL      D) contiene 50 mmol di soluto in 1 L

**D6.** Il grado di acidità di una soluzione formata da 1 g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 100 mL non varia se si aggiungono:

- A) 100 mL di acqua distillata      B) 10 mL di una soluzione di 0,1 g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
C) 1 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato      D) 1 mL di  $\text{HCl}$  concentrato

**D7.** Quale dei seguenti composti contiene la maggiore percentuale in massa di metalli?

- A)  $\text{Co}_3\text{S}_4$       B)  $\text{AuCl}_4\text{Na}$       C)  $\text{SiH}_4$       D)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$       E)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

## Problema 1

L'agenzia per la protezione ambientale sta svolgendo una campagna di analisi della qualità delle acque di tre acquedotti X Y e Z. Oggi si sta concentrando sui metalli pesanti e procede a quantificare il **piombo**, il cui limite massimo consentito nelle acque potabili è di **10 µg/L**.

Come prima cosa, è necessario preparare degli standard di riferimento e calibrare lo strumento.

Si prepara una **soluzione A** sciogliendo 1,0 g di acetato di piombo triidrato  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in acqua distillata fino ad un volume totale di 1000 mL.

Una **soluzione B** viene preparata diluendo 1,0 mL di soluzione A con acqua distillata fino a raggiungere 500 mL.

Infine, si preparano **12 soluzioni standard** diluendo un numero crescente di mL di soluzione B con acqua distillata in modo da arrivare a 1 L. Le quantità di soluzione B utilizzate sono riportate nella **tabella 1.1**.

Le 12 soluzioni standard (S1-12) e i campioni di acque da analizzare (tre per ogni acquedotto, X1-3, Y1-3 e Z1-3) vengono introdotti uno ad uno in uno spettrometro per assorbimento atomico il quale restituisce i valori di un segnale (numero puro) riportati in **tabella 1.1**. Si lavora vicino al limite di sensibilità strumentale, pertanto i dati non sono molto puliti.

Campione (standard)	mL sol. B in 1 L	Conc. Pb (µg/L)	Segnale
S1	1		3,0
S2	2		0,4
S3	3		4,7
S4	4		2,7
S5	6		8,9
S6	8		8,3
S7	10		9,4
S8	12		16,7
S9	15		14,4
S10	20		22,6
S11	25		23,5
S12	30		35,4

Campione	Segnale
X1	20,2
X2	15,5
X3	23,9
Y1	12,1
Y2	8,7
Y3	6,3
Z1	2,4
Z2	0,7
Z3	3,3

Tabella 1.1 – risultati delle misure

**P1.1.** Qual è la concentrazione del Pb nelle soluzioni A e B? Rispondi sul foglio risposte, riportando i tuoi calcoli.

**P1.2.** Quali sono le concentrazioni del Pb nelle 12 soluzioni standard? Riempi le caselle apposite nella tabella 1.1 sul foglio risposte.

**P1.3.** Traccia sull'apposito riquadro sul foglio risposte un grafico del segnale strumentale in funzione della concentrazione di Pb.

**P1.4.** Traccia la retta che a tuo avviso approssima al meglio l'andamento dei valori misurati riportati nel grafico. Determinane il coefficiente angolare e l'intercetta.

**P1.5.** Traccia le due rette che a tuo avviso delimitano al meglio la fascia di incertezza delle misure.

**P1.6.** Sfrutta il grafico per determinare la concentrazione di Pb nell'acqua dei tre acquedotti. Descrivi sinteticamente il procedimento seguito.

**P1.7.** Tenendo presente l'incertezza delle misure, sei in grado di stabilire per ciascun acquedotto se la concentrazione di piombo è sotto o sopra la soglia limite con un buon livello di confidenza?

**P1.8.** Indipendentemente da quanto osservato al punto precedente, che accorgimento suggeriresti per aumentare il grado di confidenza delle misure? Scegli la risposta corretta.

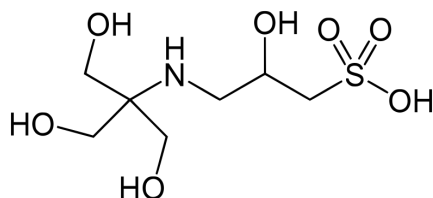
- A) Concentrare i campioni di acqua di acquedotto e usare standard più concentrati
- B) Diluire i campioni di acqua di acquedotto e usare standard più diluiti
- C) Concentrare i campioni di acqua di acquedotto e usare standard più diluiti
- D) Diluire i campioni di acqua di acquedotto e usare standard più concentrati

## Problema 2

Una soluzione tampone è una soluzione acquosa capace di variare di poco il suo pH anche se viene sensibilmente diluita o vi sono aggiunte piccole quantità di acidi o di basi.

Il modo più semplice per ottenere una soluzione tampone consiste nel dissolvere un acido e la sua base coniugata in opportune proporzioni. La scelta di quale coppia acido/base utilizzare dipende dall'intervallo di pH entro cui si vuole operare.

Si vuole preparare una soluzione tampone basata sulla sostanza in **Figura 2.1**, denominata TAPSO (un acido debole), e la sua base coniugata sotto forma di sale sodico NaTAPSO.



**Figura 2.1** – Struttura di TAPSO, acido 3-[N-Tris(idrossimetil)metilammino]-2-idrossipropansolfonico. Nel NaTAPSO l'idrogeno acido, legato all'ossigeno vicino allo zolfo, è sostituito dal sodio.

Il grafico di **Figura 2.2** riporta la relazione tra il pH finale della soluzione e le frazioni molari<sup>1</sup> di acido (TAPSO) e base (NaTAPSO) utilizzate. Per esempio, una soluzione ottenuta da 0,825 mol di acido e 0,175 mol di base in 1 litro avrà pH neutro e una concentrazione totale di 1 M. La relazione riportata sul grafico è pressoché indipendente dalla concentrazione totale e quindi vale, per esempio, sia per soluzioni 1 M che per soluzioni 1 mM.

**P2.1.** Quali sono le formule brute di TAPSO e NaTAPSO e i loro pesi molecolari?

**P2.2.** Quante moli e quanti grammi di TAPSO e NaTAPSO devono essere sciolti in acqua per ottenere 1 L di una soluzione 50 mM con pH 7.4?

D'ora in avanti chiameremo **T1** la soluzione preparata al punto P2.2.

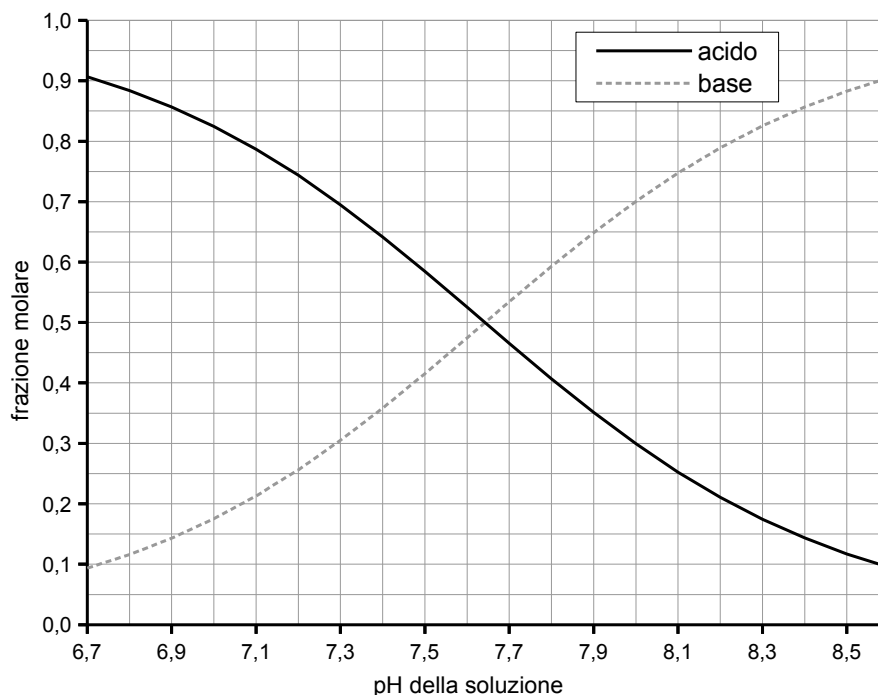
Se si aggiunge una molecola di un acido forte come HCl alla soluzione tampone, questa di fatto converte una molecola di NaTAPSO in TAPSO (più una molecola di NaCl); viceversa, se si aggiunge

<sup>1</sup> In questo caso, la frazione molare è intesa come la frazione di moli di acido (o base) sul totale delle moli di acido+base.

una molecola di base forte come NaOH, questa converte una molecola di TAPSO in NaTAPSO (più una molecola di acqua).

**P2.3.** Qual è la quantità massima di HCl 0.2 M che può essere aggiunta a 1 L di soluzione T1 senza che il pH vari di più di 0.2 unità?

**P2.4.** Che pH raggiunge 1 L di soluzione T1 se vi si aggiunge 1 g di NaOH?



**Figura 2.2** – relazione tra pH e frazioni molari di acido (TAPSO) e base (NaTAPSO).

**P2.5.** Per rispondere ai due punti precedenti è necessario tenere conto delle variazioni di volume dovute alle aggiunte di acido/base forti? Giustifica brevemente la tua risposta.

**P2.6.** Che valori di pH ti aspetteresti di raggiungere aggiungendo le stesse quantità di HCl e NaOH dei punti P2.3 e P2.4 ad 1 L di acqua pura? Rispondi inserendo, sul foglio risposte, "HCl" o "NaOH" nelle caselle sotto ai valori di pH che ritieni corretti.

pH	<4	4-6	ca. 7	8-10	>10
HCl/NaOH?					

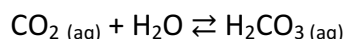
**P2.7.** In quali situazioni pensi che possa risultare utile una soluzione tampone? Segna tutte le risposte che ritieni corrette.

- A) Taratura di pH-metri
- B) Preparazione di terreni per colture cellulari
- C) Conservazione di enzimi
- D) Solubilizzazione di idrocarburi
- E) Protezione di metalli dall'ossidazione

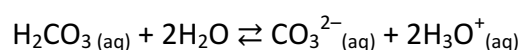
### Problema 3

L'idrossido di bario  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  è solubile in acqua, mentre il carbonato  $\text{BaCO}_3$  è praticamente insolubile in acqua. Soluzioni di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  possono quindi essere utilizzate per quantificare l'anidride carbonica presente in un gas fatto gorgogliare al loro interno.

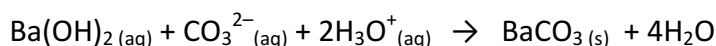
L'anidride carbonica  $\text{CO}_2$  è un gas particolarmente solubile in acqua, soprattutto perché, una volta in soluzione, è in grado di reagire con l'acqua stessa formando acido carbonico



L'acido carbonico, a sua volta, essendo un acido debole, in acqua dissocia in (piccola) parte formando ione bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$ , che a sua volta dissocia in (piccola) parte formando carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ . Possiamo schematizzare l'equilibrio complessivo delle due dissociazioni con:



La reazione di precipitazione del carbonato di bario è infine la seguente:



**P3.1.** Bilancia la seguente reazione complessiva tra  $\text{CO}_2$  e  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in acqua:



*Inserisci i coefficienti stechiometrici negli spazi prima delle formule e aggiungi eventuali molecole d'acqua negli spazi rimanenti. Queste ultime, se presenti, dovranno comparire o solo tra i prodotti o solo tra i reagenti.*

**P3.2.** Come mai, anche se la  $\text{CO}_2$  in acqua dissocia solo in piccola parte formando carbonato, il bario è in grado di precipitarla nella sua totalità sotto forma di carbonato?

- A) Perché la reazione di precipitazione è endotermica.
- B) Perché la reazione di precipitazione è esotermica.
- C) Perché la precipitazione del carbonato e la neutralizzazione di idrossido e idronio rimuovono prodotti e spostano tutti gli equilibri verso destra.
- D) Perché lo ione bario catalizza la dissoluzione dell'anidride carbonica.
- E) Perché la  $\text{CO}_2$ , che viene fatta gorgogliare, è in grado di formare i carbonati in modo più efficiente in fase gassosa.

**P3.3.** Volendo utilizzare questa reazione di precipitazione per quantificare il gas presente in un'acqua minerale, non possiamo aggiungere direttamente l'idrossido di bario ad un suo campione. Perché?

- A) Non siamo in grado di pesare con precisione un'acqua minerale frizzante.
- B) Nelle acque minerali sono presenti anche carbonati e/o bicarbonati derivanti dai minerali disciolti, come quelli che costituiscono il calcare.
- C) La  $\text{CO}_2$  per reagire con il bario deve trovarsi in fase gassosa.
- D) I sali di bario sono tossici.

**P3.4.** Appurato quanto detto in P3.3., come potresti fare per far gorgogliare *tutta* la  $\text{CO}_2$  libera presente in un campione d'acqua minerale attraverso una soluzione di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ? Spiega sinteticamente e schematizza con un disegno l'apparato sperimentale.

Nella tabella 3.1 sono riportati i risultati ottenuti analizzando 3 campioni di acque minerali diverse.

campione	Volume acqua minerale in mL	BaCO <sub>3</sub> ottenuto in g	CO <sub>2</sub> in g nel campione	Concentrazione CO <sub>2</sub> in g/L
X	750	5,2		
Y	300	2,5		
Z	450	3,1		

Tabella 3.1 – risultati delle misure

**P3.5.** Sul foglio risposte, completa la tabella 3.1 di sopra. Quale acqua minerale è più frizzante?

La reazione dell'idrossido di bario con l'anidride carbonica può essere sfruttata anche per altre misure. Nella figura 3.1 è rappresentato un apparato sperimentale. Le beute sono tutte tappate e comunicanti con dei tubi, come rappresentato. I recipienti B e D contengono soluzioni di idrossido di bario; il recipiente C contiene dei piccoli animali (due chioccioline). La beuta A infine contiene una soluzione – per adesso – ignota.

Dell'aria viene fatta circolare forzatamente attraverso l'apparato, aspirando con una pompa dal tubo uscente dalla beuta D. La soluzione nel recipiente B rimane limpida.

**P3.6.** Che cosa accadrà alla soluzione nel recipiente D dopo un certo tempo? Giustifica la tua risposta.

**P3.7.** Quale può essere la funzione della soluzione presente nel recipiente A e perché si rende necessaria?

**P3.8.** Che sostanza potrebbe essere stata posta inizialmente nel recipiente A per assolvere al suo scopo?

A) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq)    B) HCl (aq)    C) NaCl (aq)    D) NaOH (aq)    E) benzene

**P3.9.** Quale processo biologico può essere studiato quantitativamente con l'apparato di fig. 3.1?

A) Respirazione    B) Traspirazione    C) Ossidazione    D) Evaporazione    E) Ipertensione

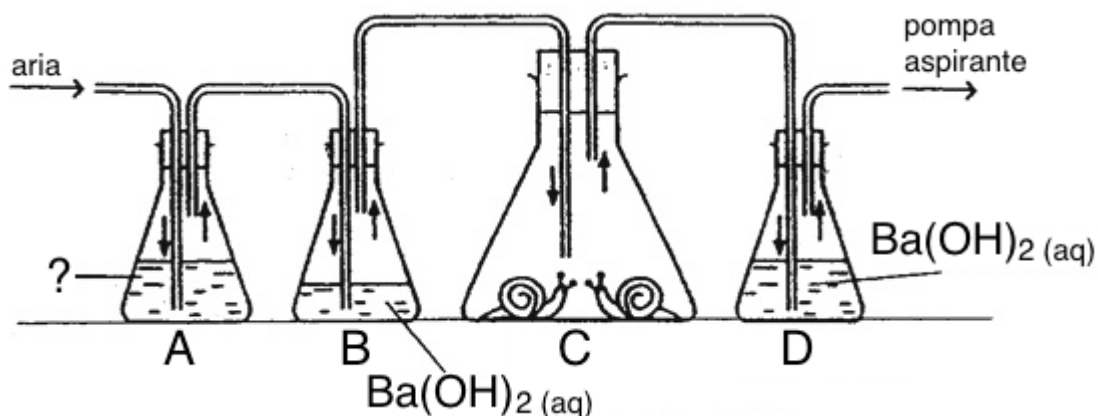


Figura 3.1 – schema di apparato sperimentale

## Problema 4

(in parte tratto dalla finale di Padova 2015)

### Breve introduzione alla spettrometria

#### 1. La legge di Lambert-Beer

Se utilizziamo un fascio di luce monocromatica (in cui tutta la luce ha la stessa lunghezza d'onda  $\lambda$ ) e gli facciamo attraversare un campione colorato di spessore  $l$ , la sua intensità in uscita,  $I$ , risulterà attenuata rispetto al caso di un campione perfettamente trasparente, per il quale l'intensità della luce emergente sarà  $I_0$ . Dunque  $I < I_0$ .

La relazione tra  $I$  e  $I_0$  può essere scritta nella forma

$$-\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon Cl$$

dove  $C$  è la **concentrazione** (solitamente in mol/L) e  $\epsilon$  è il **coefficiente di estinzione molare** della sostanza colorata e dipende dalla lunghezza d'onda  $\lambda$  della luce impiegata (unità di misura generalmente usata:  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Lo spessore  $l$ , indicato come **lunghezza di cammino ottico**, è generalmente uguale a 1 cm.

L'espressione  $\epsilon Cl$  si definisce **assorbanza (Abs)** e viene misurata mediante uno strumento detto **spettrofotometro**. La comodità dell'espressione dell'assorbanza è data dal fatto che, mantenendo fissa la lunghezza d'onda  $\lambda$  (e quindi il valore di  $\epsilon$ ) e il cammino ottico  $l$ , il suo valore è **direttamente proporzionale** alla concentrazione  $C$ .

Inoltre, se la soluzione contiene due o più sostanze in grado di assorbire luce, il valore dell'assorbanza sarà dato dalla somma delle assorbanze delle singole componenti:

$$\text{Abs}_{\text{miscela}} = \text{Abs}_1 + \text{Abs}_2 + \text{Abs}_3 + \dots = \epsilon_1 C_1 l + \epsilon_2 C_2 l + \epsilon_3 C_3 l + \dots$$

Se una sostanza colorata viene aggiunta a una soluzione con una assorbanza di fondo (dovuta per esempio ad altre sostanze colorate o alla diffusione della luce), il campione avrà assorbanza:

$$\text{Abs}_{\text{campione}} = \text{Abs}_{\text{sostanza colorata}} + \text{Abs}_{\text{fondo}}$$

Un campione, detto **bianco**, identico al precedente salvo che per l'assenza di molecole della "sostanza colorata" avrà invece assorbanza uguale a quella del fondo:

$$\text{Abs}_{\text{bianco}} = \text{Abs}_{\text{fondo}}$$

#### 2. Spettro di assorbimento

$\epsilon$  è una funzione della variabile  $\lambda$ ; il suo grafico al variare di  $\lambda$  rappresenta lo spettro di assorbimento della sostanza colorata. È facile vedere come tanto più grande è il valore di  $\epsilon$ , tanto più la luce viene attenuata, e tanto più elevato risulta quindi il valore dell'assorbanza.

### 3. Colore

Una sostanza colorata assorbe più luce (con valori di  $\epsilon$  *grandi*) in certe zone dello spettro che in altre (con valori di  $\epsilon$  *piccoli*) e da questo, in base ai principi della sintesi sottrattiva dei colori, deriva il colore che noi percepiamo.

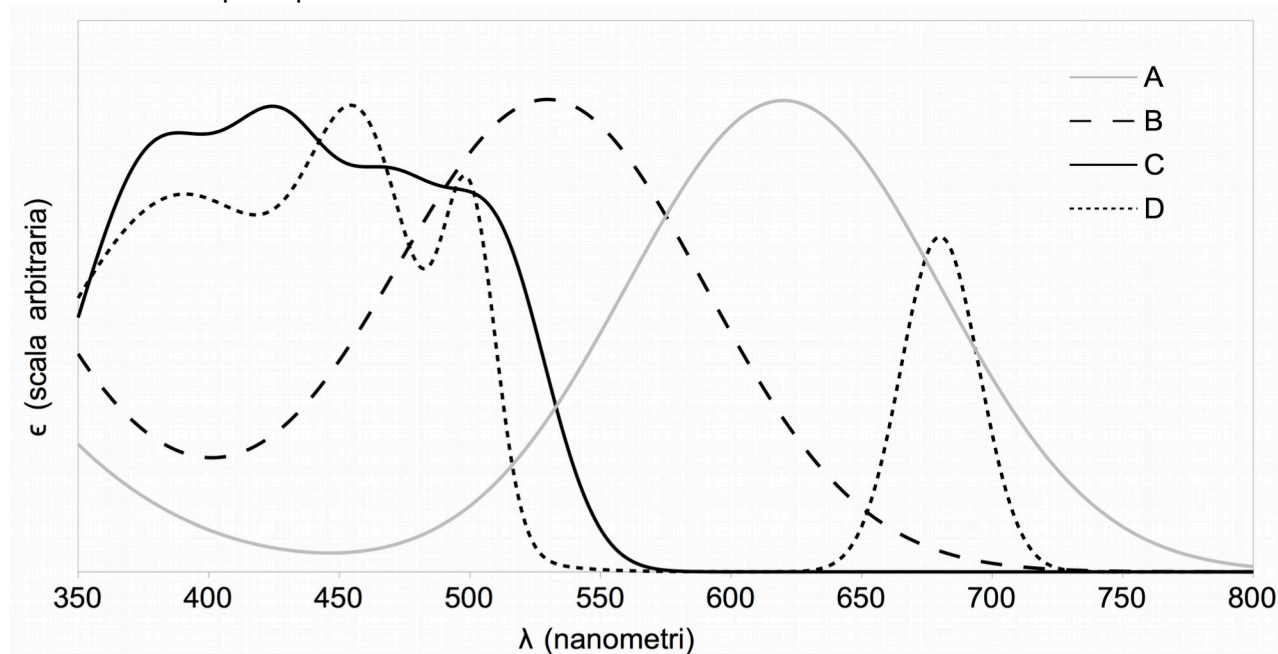


Figura 4.1 – Spettri di assorbimento di 4 diversi coloranti

**P4.1.** Il grafico di figura 4.1 riporta gli spettri di assorbimento di 4 coloranti A, B, C e D. A quali lunghezze d'onda corrispondono i massimi di assorbimento di ciascuna sostanza? La luce di quale o quali colori è assorbita maggiormente per ciascun colorante? Di quale colore ti aspetti ciascuna soluzione? Rispondi completando la tabella sul foglio risposte.

Ricorda che lo spettro visibile corrisponde all'intervallo di lunghezze d'onda 400-700 nm, con la seguente relazione tra lunghezze d'onda e colori:

colore	intervallo di lunghezze d'onda
rosso	~ 700-635 nm
arancione	~ 635-590 nm
giallo	~ 590-560 nm
verde	~ 560-490 nm
blu	~ 490-450 nm
violetto	~ 450-400 nm

Come avrai sicuramente notato osservando un arcobaleno, le suddivisioni in colori non sono nette, ma graduali.

**P4.2.** 15,0 mg di una sostanza colorata **X** di peso molecolare 624 sono sciolti in 1000 mL di solvente. La soluzione risultante viene introdotta in una cuvetta di cammino ottico 1 cm, posta in uno spettrofotometro con la lunghezza d'onda impostata a 436 nm. L'assorbanza letta è 1,432. La stessa cuvetta, riempita del solo solvente, restituisce un valore di assorbanza pari a 0,017. Qual è il coefficiente di estinzione molare della sostanza X a quella lunghezza d'onda? Rispondi sul foglio risposte, e riporta i tuoi calcoli.



**P4.3.** Una soluzione contiene due sostanze colorate, Y e Z in concentrazione ignota. I coefficienti di estinzione molare a due diverse lunghezze d'onda (550 nm e 430 nm) sono invece noti per entrambe le sostanze:

$$\begin{array}{ll} \epsilon_{Y,430} = 32400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} & \epsilon_{Y,550} = 10800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} \\ \epsilon_{Z,430} = 3700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} & \epsilon_{Z,550} = 86000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} \end{array}$$

Dopo aver azzerato lo spettrofotometro in modo che con il solo solvente  $Abs = 0$ , si svolgono due misure di assorbanza, a 430 nm e a 550 nm, sempre in cuvette di cammino ottico 1 cm. I risultati sono:

$$Abs_{430} = 1,694 \qquad Abs_{550} = 1,720$$

Determina le concentrazioni delle due sostanze Y e Z. Rispondi sul foglio riposte, e riporta i tuoi calcoli. (*suggerimento: dovrai risolvere un sistema di due equazioni in due incognite*)

## Problema 5

Una miscela di NaCl e iodio  $I_2$  può essere separata sfruttando la diversa solubilità in acqua e in un solvente organico come  $CCl_4$  (tetracloruro di carbonio)

**P5.1.** Acqua e tetracloruro di carbonio sono miscibili? Rispondi considerando la polarità delle molecole

**P5.2.** NaCl e iodio  $I_2$  sono solubili nei solventi acqua e tetracloruro?

**P5.3.** Schematizza una piccola apparecchiatura o procedura per la separazione

***Qui finisce il questionario; se hai tempo rivedi quanto hai scritto sui fogli delle risposte.***

***Controlla di avere scritto su ciascuno di essi il tuo nome, quello della tua scuola e la città dove si trova.***