

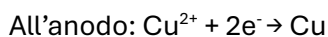
**SCUOLA SUPERIORE DI CATANIA**  
**CONCORSO DI AMMISSIONE AL I ANNO DEI CORSI ORDINARI A.A. 2025-2026**

**CLASSE DELLE SCIENZE SPERIMENTALI**

**SOLUZIONI DELLA PROVA DI CHIMICA**

**Esercizio 1:**

Scriviamo le reazioni sotto forma di riduzione:



Usando la legge di Nernst, otteniamo i seguenti potenziali di riduzione agli elettrodi:

$$E_{\text{anodo}} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.367V$$

$$E_{\text{catodo}} = E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \frac{RT}{3F} \ln \frac{p_{\text{NO}}}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4} = 0.727V$$

Da cui otteniamo che la fem della pila è 0.360V

**Esercizio 2:**

- $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 5\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
- $10\text{NO}_3^- + \text{I}_2 + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{IO}_3^- + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

**Esercizio 3:**

L'energia libera di Gibbs è un potenziale termodinamico definito come

$$G = H - TS$$

Dove H è l'entalpia, S l'entropia e T la temperatura. Si può usare la variazione di energia libera di Gibbs per stabilire la spontaneità di un processo a temperatura e pressione costanti, il che la rende la quantità termodinamica più utilizzata in chimica, dato che lo svolgimento di reazioni in tali condizioni è particolarmente comune. Per dimostrare questo asserto, cerchiamo di calcolare la variazione di entropia dell'universo, che ci fornisce il criterio di spontaneità termodinamica a qualsiasi condizione, a temperatura e pressione costanti. La variazione di entropia dell'universo  $\Delta S_u$  sarà data dalla somma della variazione di entropia dell'ambiente  $\Delta S_{\text{amb}}$  e del sistema  $\Delta S_s$ .  $\Delta S_{\text{amb}}$  sarà data dal calore scambiato nel processo diviso la temperatura: se il processo avviene a pressione e temperatura costante, tale calore corrisponde a meno la variazione di entalpia del sistema, e quindi  $\Delta S_{\text{amb}} = -\Delta H_s/T$ . Di conseguenza,  $\Delta S_u = \Delta S_s - \Delta H_s/T = -\Delta G/T$ .

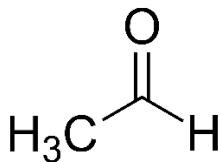
Affinché un processo sia spontaneo, l'entropia dell'universo deve aumentare, e quindi dovrà essere

$$\Delta S_u = -\frac{\Delta G}{T} > 0$$

Da cui, essendo la temperatura sempre positiva, ne risulta  $\Delta G < 0$ .

#### Esercizio 4:

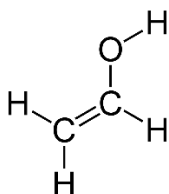
- Acetaldeide o etanale



- Ossido di etilene o ossirano

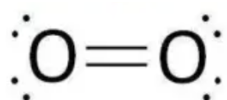


- Alcol vinilico e etenolo:

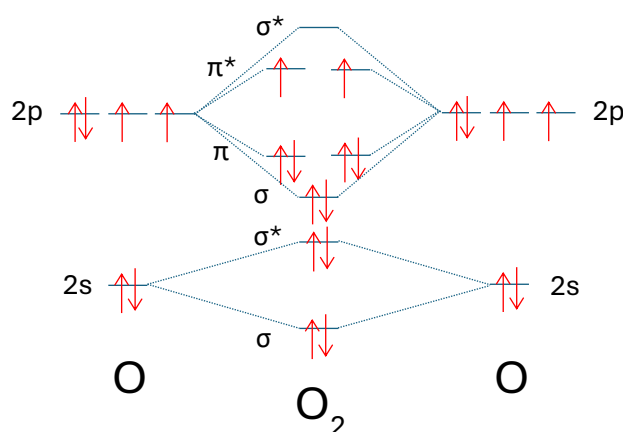


#### Esercizio 5:

Usando la teoria del legame di valenza, vediamo che l'atomo di ossigeno ha due doppietti e può condividere due elettroni, da cui la formula di struttura



Che evidenzia la presenza di un doppio legame ossigeno – ossigeno. Tuttavia, la struttura elettronica prevista è quella di un guscio chiuso, ovvero di una molecola senza elettroni spaiati. Sperimentalmente, è noto che la molecola di ossigeno è paramagnetica per due elettroni spaiati. La teoria dell'orbitale molecolare permette di prevedere tale risultato correttamente: il diagramma degli orbitali per la molecola di O<sub>2</sub> è il seguente, dove abbiamo trascurato il contributo degli elettroni 1s:



Dal diagramma possiamo vedere che 6 degli 8 elettroni p dei due atomi di ossigeno riempiono completamente un orbitale  $\sigma$  di legame e due orbitale  $\pi$  di legame: i rimanenti due elettroni si dispongono ognuno in un orbitale  $\pi$  di antilegame, e quindi la molecola è paramagnetica per due elettroni spaiati.

### Esercizio 6:

L'acido cloridrico è un acido forte: lo possiamo considerare quindi completamente dissociato. La prima soluzione ha pH 2, possiamo sicuramente trascurare l'autodissociazione dell'acqua. La seconda soluzione ha pH 5. Abbiamo di nuovo trascurato l'autodissociazione dell'acqua: per verificare la nostra approssimazione, proviamo a calcolare il pH tenendone conto.

Sappiamo che, in acqua,  $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ . Chiamando  $x$  il contributo alla concentrazione di  $H^+$  dovuto alla dissociazione dell'acqua, otteniamo la seguente equazione di secondo grado:

$$(x + 10^{-5})x = 10^{-14}$$

che ha per soluzione  $x = 9.90 \cdot 10^{-10}$ . La concentrazione totale di  $H^+$  sarà quindi  $1.000099 \cdot 10^{-5}$ , che corrisponde a un pH pari a 5.00 (la differenza va oltre la seconda cifra significativa). Questo mostra che la nostra approssimazione di trascurare la dissociazione dell'acqua è decisamente valida. Per l'ultima soluzione, trascurare la dissociazione dell'acqua sarebbe invece sicuramente sbagliato, perché porterebbe al risultato paradossale di ottenere un pH pari a 8, e quindi di aver reso alcalina l'acqua aggiungendo un acido! Procedendo come sopra, otteniamo:

$$(x + 10^{-8})x = 10^{-14}$$

che ha per soluzione  $x = 9.412 \cdot 10^{-8}$ . La concentrazione totale di  $H^+$  sarà quindi  $1.0412 \cdot 10^{-7}$ , che corrisponde a un pH pari a 6.98, debolissimamente acido.

### Esercizio 7:

Una cinetica del primo ordine è caratterizzata dalla seguente legge per la concentrazione del reagente A:

$$[A](t) = [A_0]e^{-kt}$$

Dove  $A_0$  è la concentrazione iniziale del reagente,  $k$  la costante cinetica e  $t$  il tempo. Questa legge può essere derivata integrando l'equazione differenziale che si ottiene imponendo che la velocità di reazione sia proporzionale alla concentrazione del reagente:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Il tempo necessario perché la concentrazione del reagente si dimezzi è indipendente dalla concentrazione iniziale. Infatti, risolvendo

$$\frac{1}{2} = \frac{[A](t)}{[A_0]} = \frac{[A_0]e^{-kt}}{[A_0]} = e^{-kt}$$

Da cui  $kt = \ln(2)$  e  $t = \ln(2)/k$ . Sostituendo i dati dell'esercizio, otteniamo  $t = 57.3s$ . Come detto, questo tempo è indipendente dalla concentrazione iniziale.

**Esercizio 8:** Per calcolare la pressione osmotica possiamo usare la legge

$$\pi V = i n R T$$

Dove  $\pi$  è la pressione osmotica,  $V$  il volume,  $i$  il fattore di Van't Hoff (numero di ioni in cui si dissocia l'elettrolita),  $n$  il numero di moli,  $R$  la costante dei gas  $T$  la temperatura.

Dividendo ambo i membri per il volume, otteniamo  $\pi = i M R T$ , dove  $M$  è la concentrazione espressa in moli per litro. Dobbiamo quindi calcolare la concentrazione molare dei due sali: otterremo la pressione osmotica come somma di quella dovuta a ciascun elettrolita. Per NaCl, otteniamo  $[NaCl] = 0.462M$  e

[MgCl<sub>2</sub>] = 0.032M. Dunque, usando il fatto che NaCl si dissocia in 2 specie ioniche (i=2) e MgCl<sub>2</sub> in 3 (i=3), otteniamo,  $\pi_{\text{NaCl}} = 22,62 \text{ atm}$  e  $\pi_{\text{MgCl}_2} = 2.35 \text{ atm}$ , per un totale di 24.97 atmosfere. Si tratta di una pressione piuttosto elevata, che richiede macchinari potenti (in particolare, pompe ad alta pressione) che consumano una quantità notevole di energia: anche per questo, l'acqua dolce è una risorsa preziosa.

### Esercizio 9:

Scriviamo la costante di reazione, tenendo conto che il carbone è un solido e quindi possiamo considerare la sua attività unitaria:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

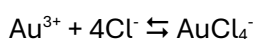
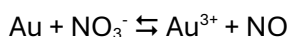
Detto x le moli di vapore acqueo reagite, abbiamo la formazione di altrettante moli di H<sub>2</sub> e di CO. All'equilibrio, avremo quindi 6-x moli di vapore, x moli di H<sub>2</sub> e x di CO, per un totale di 6+x moli. Calcoliamo quindi le pressioni parziali dei vari gas presenti nella miscela in funzione della pressione totale P, usando la relazione  $p_i = P n_i/n_{\text{tot}}$ . Otteniamo che  $p_{\text{H}_2\text{O}} = (6-x)/(6+x)P$  e che  $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = x/(6+x)P$ . Sostituendo:

$$K_p = \frac{x^2}{36 - x^2} P$$

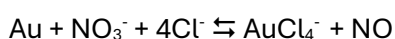
La cui soluzione è  $x = 3.91 \text{ mol}$ . Dunque, poco più della metà del vapore è reagito. Per aumentare la conversione del vapore in idrogeno, utilizzando il principio di Le Chatelier, possiamo cercare di sottrarre uno dei prodotti dalla miscela di reazione (cosa non proprio facile in pratica) oppure, dato che la reazione produce un aumento delle moli di gas, diminuire la pressione: il direttore ha avuto un'ottima idea!

**Esercizio 10:** L'acqua regia è capace di sciogliere l'oro perché la presenza di ioni Cl<sup>-</sup> rende possibile la formazione del complesso [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, con una reazione fortemente spostata a destra. La reazione di complessazione, sottraendo ioni Au<sup>3+</sup>, sposta a destra l'equilibrio, altrimenti molto spostato a sinistra, della reazione di ossidoriduzione fra oro e nitrato.

Per spiegare questo fenomeno in modo più quantitativo, consideriamo i due equilibri che avvengono in soluzione:



Notiamo che la concentrazione sia di nitrato che di cloruro è molto alta, perché stiamo lavorando con una miscela di acidi concentrati. In totale, quindi, la reazione che avviene è



La costante di equilibrio della reazione totale è

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-][\text{NO}]}{[\text{NO}_3^-][\text{Cl}^-]^4} = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{NO}]}{[\text{NO}_3^-]} \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4} = K_{\text{redox}} K_{\text{comp}}$$

Per calcolare questa costante di equilibrio e la quantità di oro che si scioglie, oltre alla concentrazione degli acidi, dovremmo quindi conoscere la costante di equilibrio della redox, facilmente deducibile dai

potenziali standard di riduzione delle coppie  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  e  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$ , e della costante di formazione del complesso tetracloroaurato.