

Prova scritta giugno 2012

N.B.: la prova sarà valutata sulla sufficienza SOLO se il candidato risponde a TUTTE le domande in modo adeguato

1. Un campione di natura verosimilmente carbonato-calcico-magnesiaca (100 ml) è stato:
- portato a pH=10, utilizzando 10.0 ml di un tampone ammoniacale concentrato alla molarità, da prepararsi a partire da cloruro di ammonio ($pK_a = 9$) ed ammoniaca allo 10,9% ($d = 0,950 \text{ g/cm}^3$). Indicare massa del sale ed il volume della soluzione alcalina da prelevare. Quale la necessità per cui si deve operare a questo pH. A cosa è dovuto un viraggio non netto del NET anche in presenza del tampone?
 - titolato con una soluzione 0.10 M in EDTA (da prepararsi dal sale disodico)
 - quantificato come mg/L di carbonati totale noto il viraggio dell'indicatore a 30.0 ml.

Un seconda aliquota dello stesso campione, sempre 100.0 ml, invece:

- è tamponata a pH=13 con l'aggiunta di 10 ml di idrossido di sodio. Il tampone va preparato. Quale la necessità per cui si deve operare a questo ulteriore pH?
- titolata con la stessa soluzione di EDTA di prima,
- quantificata come mg/L di carbonato di calcio, noto un viraggio ai 22.5 ml.

Combinando le due prove, determinare i mg/L di anche di carbonato di magnesio nel campione.

2) Un ISE-F è stato impiegato per monitorare la concentrazione dell'anione in acqua corrente potabile. Partendo da un sale di potassio con purezza la 99.5%, si preparino 5 soluzioni standard dell'anione (in tabella), utilizzando volumi e quantità "sensate" per la pratica di laboratorio. Regolare la forza ionica degli standard aggiungendo a 50.0 ml di ciascuno, 50.0ml di un regolatore di forza ionica da prepararsi in quantità sufficiente con composizione acido acetico-acetato 1.0 M, cloruro di sodio (1.0M) e citrato di sodio $C_6H_5O_7Na_3$ 1mM, (acido acetico glaciale $d=1.049\text{g/ml}$). Ricordando la natura chimica del fluoruro ed il meccanismo di funzionamento dell'ISE: perchè sono necessarie l'uso del tampone acetato, l'aggiunta del citrato e del cloruro?

Ogni giorno sono analizzate le 5 soluzioni standard e 5 campioni omologhi, trattati allo stesso modo degli standard. I dati sono riportati in tabella:

Soluzione	E, mV	Campione	E, mV
1.00 mg/L	-130.0	aliquota 1	55.0
0.10 mg/L	-50.0	aliquota 2	60.0
10.0 $\mu\text{g/L}$	40.5	aliquota 3	60.5
1.0 $\mu\text{g/L}$	120.0	aliquota 4	96.0
0.1 $\mu\text{g/L}$	200.5	aliquota 5	57.5

Disegnare il grafico e trovare la migliore retta che interpola i punti sperimentali. Quindi trovare un ragionevole tenore medio di fluoruro nel campione incognito in ppm e l'errore relativo.

3) Quando 1.06 mmol di 1-pentanolio ed 1.53 mmol di 1-esanolio sono state disciolte in un volume noto e cromatografate, hanno date aree di picchi rispettivamente di 922 e 1570 unità.

- Calcolare il fattore di risposta f per l'esanolio relativo al pentanolio usato come standard interno
- calcolare, noto f , quanto esanolio c'è in miscela (area picco 1050unità), se di pentanolio sono presenti 0.57 mmol (area 899 unità)

Analogamente viene calcolato un f di 1.25 per il butanolo rispetto al pentanolo. Il rivelatore (un FID) ha quindi fattori di risposta diversi: come può essere spiegato?

Prova scritta luglio 2011 per CHIM

1) Un campione incognito contenente l'elemento rame è stato mescolato con aliquote di una soluzione standard da $1.000 \mu\text{g}_{\text{Cu}}/\text{ml}$, per determinare la concentrazione dell'elemento.

- Che tipo di tecnica va utilizzata?
- preparare 10.0 ml della soluzione di standard rameico allo 0.5% in acido nitrico partendo dal solfato pentaidrato e dall'acido nitrico concentrato al 30%. Determinare le adeguate quantità di sale e acido da utilizzarsi.

In tabella sono riportati i dati:

V_{campione} , ml	V_{standard} , ml	V_{totale}	Assorbanza
10.0	0	100.0	0.163
10.0	1.00	100.0	0.240
10.0	2.00	100.0	0.319
10.0	3.00	100.0	0.402
10.0	4.00	100.0	0.478

- calcolare la concentrazione dello standard aggiunto in ciascuna soluzione;
- riportare in grafico e determinare la concentrazione incognita;

2) Un ISE-F è stato impiegato per monitorare la concentrazione dell'anione in acqua potabile. Ogni giorno vengono analizzate tre soluzioni standard e 4 campioni. I dati in tabella:

Soluzione	E, mV
0.10 mM	40.0
0.05 mM	60.0
0.01 mM	100.0
campione 1	55.0
campione 2	60.0
campione 3	70.0
campione 4	65.0

Quale tipo di relazione algebrica sussiste tra potenziale e $[F]$? Disegnare il grafico e trovare la migliore retta che interpola i punti. Quindi trovare il tenore medio di fluoruro nei campioni incogniti in *ppm* e l'errore relativo.

Prova scritta 10 settembre 2010

1) Preparare di 100.0 ml di soluzione standard concentrata di ione ferroso 1.0 g/dm^3 . Quanto cloruro ferroso pesare? Mediante diluizione, da questa soluzione vanno preparate 6 soluzioni a concentrazione nota in altrettanti matracci tarati da 50.0ml, e rispettivamente da 5.0, 10.0, 15.0, 25.0, 30.0 e 40.0 ppm utilizzando una pipetta semiautomatica. Indicare i volumi da prelevare. A 25.0 ml di ciascuna soluzione standard viene aggiunta fenantrolina e le aliquote sono portate a 50.0 ml. Qual'è la necessità di aggiungere la fenantrolina? Di queste soluzioni si leggono in corrispondenza delle rispettive concentrazioni i valori di assorbanza seguenti:

Sol.Standard 1	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6
0.15	0.40	0.60	0.95	1.25	1.60

Tracciare la retta di calibrazione e stimare la concentrazione dello ione ferroso contenuto in aliquote da 25.0 ml di acqua di falda, aventi valori di assorbanza di 0.50, 0.70, 1.00 e 1.50.

2) Un elettrodo ionoselettivo al calcio immerso in una serie di soluzioni standard a $I = 2.0M$, fornisce le seguenti letture di potenziale vs un SSE scelto come riferimento:

$[Ca^{++}], M$	E, mV
$1.00 \cdot 10^{-3}$	93
$1.00 \cdot 10^{-4}$	73
$1.00 \cdot 10^{-5}$	37
$1.00 \cdot 10^{-6}$	2
$1.00 \cdot 10^{-7}$	-23
$1.00 \cdot 10^{-8}$	-51
$1.00 \cdot 10^{-9}$	-55

Perchè si necessita mantenere una forza ionica elevata? Qual'è il ruolo di un elettrodo di riferimento? Individuare l'intervallo di linearità della risposta del dispositivo e stimare dal grafico la concentrazione dello ione in una soluzione incognita in cui l'ISE ha dato lettura di 0.00 mV.

3) Preparare 100.0 ml di una soluzione 1.0 mg/ml di ione rameico esente da reazione di idrolisi (da indicare), partendo dal cloruro del metallo e da acido nitrico. Quanto sale pesare e quale il volume della soluzione di acido nitrico al 69,8% ($d=1,420 \text{ g/cm}^3$) da bisogna utilizzare per rendere la soluzione finale allo 0.5% in acido.

Prova scritta di chimica - settembre 2011

1. Preparare 0.5 dm^3 di una soluzione 1.0 mg/ml di ione rameico partendo dal nitrato esaidrato, e allo 0.5% in acido nitrico utilizzandone una soluzione $14 M$ con $d = 1.3 \text{ g/cm}^3$. Da questa si

preparano 7 soluzioni standard del metallo da 10.0 ml con concentrazione pari a 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 0.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 1.0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 2.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 5.0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 7.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ e 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Le relative assorbanze sono di 0.20, 0.50, 0.70, 1.00, 1.45, 1.90, 2.20. Trovare la concentrazione incognita di tre campioni con relative assorbanze di 0.30, 0.85 e 2.40.

2. Il palladio II forma un complesso a $\text{pH}=3.5$ con l'arsenazo III. 25.0 ml di una soluzione incognita del metallo sono stati diluiti di 2 volte con un tampone 0.20M ($\text{pH}=3.5$), 100.0 ml da prepararsi a partire da acido citrico $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ e dal suo sale trisodico *bis*-idrato. Aliquote da 10.0 ml della soluzione con il metallo sono state trasferite in 5 matracci da 50.0 ml. È poi stata preparata una soluzione standard da 100.0 ml 1.0×10^{-5} M di Pd(II), partendo da una soluzione commerciale di 1.000 g/L. Riportare la sequenza di operazioni da eseguire per la sua preparazione a partire dal cloruro di palladio.

Quindi, da questa soluzione sono stati prelevati i volumi riportati in tabella e aggiunti nei matracci insieme a 10.0 ml di una soluzione 1.0mM di arsenazo III. Qual'è il ruolo dell'arsenazo III? Ogni matraccio è stato poi portato a volume 50.00 ml per poi misurarne l'assorbanza in cuvetta. Perché si misura a 660nm?

V, ml	A_{660}
0.00	0.20
5.00	0.30
10.00	0.50
15.00	0.60
20.00	0.75
25.00	0.85

Trovare la concentrazione incognita del metallo nel campione di partenza.

Preparare 10.0 ml di una soluzione di piombo $100\text{mg}/\text{dm}^3$ a partire da una di 1g/L. Preparare 100 ml di una soluzione acquosa di etanolo al 10% da utilizzare come bianco partendo da una soluzione di etanolo assoluto al 99.5%. In 4 beute numerate si aggiungono a 50.0 ml di campione incognito rispettivamente 0.0, 0.5, 1.0 e 1.5 ml della soluzione $100\text{mg}/\text{dm}^3$. Dopo avere azzerato sul bianco si misurano le assorbanze, 0.40, 0.50, 0.60 e 0.70 in corrispondenza delle 4 aggiunte. Stimare la concentrazione del campione incognito.

3. Il boro è un elemento che può essere determinato per via spettrofotometrica con curcumina a 540 nm. Qual'è il ruolo del legante? Preparare una **soluzione A**, 1.000 g/L di acido borico anidro (H_3BO_3) di elevata purezza in acqua e portare al volume 100 mL con acqua in recipiente ben chiuso di polietilene. Preparare 100ml di una **soluzione B** 1.0 mM in curcumina ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$), 400mM in acido ossalico diidrato e al 2% in HCl, utilizzando quello al 37%. Prelevare 0.10, 0.25, 0.50 e 1.0 ml di **A**, aggiungere 4.0 ml di **B**, tenere a 55°C per

2 ore e portare a volume con etanolo in matracci da 25.00 ml. Le assorbanze delle 4 soluzioni risultanti sono 0.15, 0.40, 0.75 e 1.40. Costruire la retta e stimare la concentrazione di un campione incognito, 25ml, trattati allo stesso modo e con una ABS di 0.70. Perché un'eventuale elevata concentrazione salina, es. carbonati nel campione, può interferire con la soluzione idroalcolica?

4. Preparare 10.0 ml di una soluzione di piombo $100\text{mg}/\text{dm}^3$ a partire da una di $1\text{g}/\text{L}$. Preparare 100 ml di una soluzione acquosa di etanolo al 10% da utilizzare come bianco partendo da una soluzione di etanolo assoluto al 99.5%. In 4 beute numerate si aggiungono a 50.0 ml di campione incognito rispettivamente 0.0, 0.5, 1.0 e 1.5 ml della soluzione $100\text{mg}/\text{dm}^3$. Dopo avere azzerato sul bianco si misurano le assorbanze, 0.40, 0.50, 0.60 e 0.70 in corrispondenza delle 4 aggiunte. Stimare la concentrazione del campione incognito.

1. Preparare 0.100 dm^3 di una soluzione $1\text{ mg}/\text{ml}$ di in cromo (III) partendo dal cloruro esaidrato e allo 0.5% in acido nitrico partendo da acido nitrico concentrato al 70% ($1.413\text{ g}/\text{mL}$). Quale la necessità di acidificare? Riportare la sequenza di operazioni da eseguire per preparare da essa 3 soluzioni standard del metallo da 10.0 ml con concentrazione pari a $1\text{ ng}/\text{dm}^3$, $5\text{ ng}/\text{dm}^3$, $10\text{ ng}/\text{dm}^3$, $20\text{ ng}/\text{dm}^3$. In corrispondenza dei 4 valori si leggono i rispettivi valori di assorbanza di 0.10, 0.40, 0.80, 1.60. Qual'è la concentrazione incognita di un campione di 50.0 ml acidificato allo stesso modo e portato ad un volume finale di 100.0 ml, con relativa assorbanza di 1.00 ?

Altri esempi

1. Preparare di 100.0 ml di soluzione standard concentrata di Zn^{++} $1.0\text{ g}/\text{dm}^3$. Quanto cloruro di zinco pesare? Dalla stessa soluzione, vanno preparate 4 soluzioni a concentrazione nota in altrettanti matracci tarati da 100.0ml, e rispettivamente da 0,25, 0,50, 0,75 e 1.00 mg/dm^3 utilizzando una P1000. I volumi prelevati, da calcolare, sono trasferiti nei 4 matracci e in ciascuno va aggiunto acido nitrico, 10 ml di una soluzione all'1% da preparare in un matraccio da 50.0 ml a partire da acido nitrico al 65% con una densità di $1.4\text{ g}/\text{cm}^3$. Quanto va prelevato dalla soluzione concentrata?

La presenza di H^+ è necessaria perché inibisce l'equilibrio di idrolisi dello ione metallico, da indicare.

Si porta a volume con acqua distillata e di legge l'assorbanza di ciascuna soluzione acidificata con un spettrofotometro ad AA previa azzeramento dello stesso sul bianco. Qual'è la composizione del bianco in una simile determinazione?

I valori di assorbanza letti alla riga dello zinco sono, dalla soluzione più diluita alla più concentrata:

Sol.Standard 1	SS2	SS3	SS4
0.015	0.029	0.048	0.065

Tracciare la retta di calibrazione e stimare dal valore di assorbanza di 0.05 quello della concentrazione dello ione zinco contenuto in una soluzione acquosa ottenuta portando a 100.0 ml 50.0 ml di campione incognito con 10.0 ml di acido nitrico all'1% e acqua *q.b.*

2. Preparare di 1.00 dm³ soluzione standard concentrata di azoto nitrico (100 mg/dm³) a partire da nitrato di potassio. Quanto sale pesare?

Diluire la soluzione di 20 volte. Quanto prelevare dalla soluzione standard concentrata per ottenere 100.0 cm³ con aggiunta di acqua distillata in un matraccio tarato? Quale la concentrazione della soluzione che ne deriva?

Di questa soluzione, si riempie una buretta da 50.00 cm³ e si trasferiscono 4 aliquote da 5, 10, 15 e 20 cm³ in altrettanti matracci da 100.0 ml, con aggiunta di 1 ml di una soluzione di HCl 1.0 M ottenuta prelevando un volume, da definire, da una soluzione al 37% con una densità di 1.2 g/cm³ e diluendolo a 100,0 cm³ con acqua distillata in un matraccio tarato.

Si portano a volume i 4 matracci da 100.0 ml. Qual'è il pH delle 4 soluzioni? A questo pH in che forma si presentano carbonati e bicarbonati sapendo che pK_{a1} = 6.4 e pK_{a2} = 10.3.? Quale la necessità di acidificare?

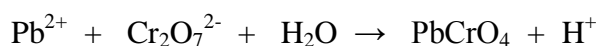
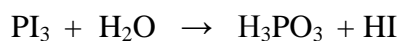
Calcolare la concentrazione di nitrato ogni soluzione.

Viene letta l'assorbanza a 205.0 nm di ciascuna rispetto un bianco la cui composizione va definita.

SS1	SS2	SS3	SS4
0.012	0.022	0.033	0.050

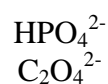
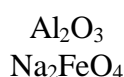
Tracciare la retta di taratura e stimare il valore della concentrazione incognita di un campione di 50.0 ml acidificato con 1.0 ml di acido cloridrico 1M e portato a volume in un matraccio da 100.0 ml e che mostra una assorbanza di 0.040.

3. Bilanciare le seguenti reazioni

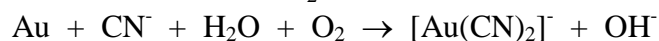
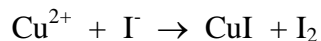


4. 125,0 g di idrossido di potassio sono sciolti in acqua e la soluzione portata a 500 cm³. Calcolare la concentrazione molare della soluzione.
5. Si calcoli il volume di una soluzione acquosa 8,60 M di acido solforico che contiene tante moli di acido quante ne sono presenti in 500 cm³ di una soluzione 1,99M.

6. Trovare quanti mL di acido cloridrico al 37,27% ($d=1,185 \text{ g/cm}^3$) si devono aggiungere a 50,0 mL di acido cloridrico al 4,39% ($d = 1,020 \text{ g/cm}^3$) per preparare una soluzione di acido cloridrico al 13,5% ($d=1,065 \text{ g/cm}^3$).
7. Si vogliono preparare 100 ml di acido solforico 0,100M, partendo da acido solforico al 20,0% e densità 1140 g/dm³. Trovare quanti ml di questa soluzione vanno usati.
8. Quanti ml di idrossido di sodio 0,200M si devono aggiungere a 160 ml di idrossido di sodio 0,0300 M per ottenere una soluzione 0,100M?
9. Si dispone di una soluzione 1 g/dm³ di cloruro rameico. Preparare 5 soluzioni standard da 100.0 ml con concentrazione pari a 1 µg/ml, 5 µg/ml, 10 µg/ml, 15 µg/ml, 20 µg/ml.
10. Si dispone dei seguenti sali di sodio: nitrito, nitrato, solfito, solfato, clorato, clorito e acetato. Preparare 3 soluzioni standard di anioni da 10.0 ml con concentrazione pari a 1 mg/dm³, 5 mg/dm³ e 10 mg/dm³.
11. Trovare quanti mg di acido acetico ($K_a = 2,7 \cdot 10^{-5}M$) sono necessari per preparare 100 ml di una soluzione a pH = 3.0. Calcolare il grado di dissociazione dell'acido a questo pH.
12. Determinare il numero di ossidazione degli elementi contenuti nei seguenti composti:



13. Bilanciare le seguenti reazioni redox



14. Qual'è la massima concentrazione di Cd^{++} realizzabile a pH=9.0, sapendo che $K_s \text{ Cd}(\text{OH})_2 = 4,5 \cdot 10^{-15} \text{M}^3$? Quale la solubilità in acqua pura?
15. Trovare quanti milligrammi di Ag_2CrO_4 si sciolgono in 500ml di acqua e quale è la sua solubilità in acqua pura, $K_s = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{M}^3$?
16. Calcolare il pH a cui inizia la precipitazione dell'idrossido ferrico da una soluzione 0.025M di FeCl_3 , sapendo che $K_s = 1,1 \cdot 10^{-36} \text{M}^4$. Quale la solubilità in acqua pura?

17. Sapendo che il pH di una soluzione di acido acetico è di 2,32, trovare la concentrazione totale di acido, della sua base coniugata, di acido acetico all'equilibrio e il grado di dissociazione ($K_a = 2,7 \cdot 10^{-5} M$).

18. Preparare 100 ml di un tampone acetato 0.1M utilizzando acetato di sodio e acido acetico all'80% con densità di 1.049 g/mL.

19. Utilizzando la legge di Lambert-Beer, stimare la concentrazione dello ione ferroso in una soluzione con assorbanza 0.75 noti i dati della tabella

ABS	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
mg/L	1.0	2.0	3.0	5.0	8.0

20. Trovare quanti ml di NH_3 ($K_b = 2,5 \cdot 10^{-5} M$) al 10,9% ($d = 0,950 \text{ g/cm}^3$) occorrono per preparare 1 dm^3 di una soluzione a pH 11,20.

21. Trovare la concentrazione alla quale l'acido acetico ($K_a = 2,7 \cdot 10^{-5} M$) è dissociato per il 3,0%. Determinare anche il pH di tale soluzione e la concentrazione di acetato all'equilibrio.

22. Si preparano 100 ml di una soluzione di nitrito di sodio non puro con una concentrazione di circa 1.0 g/l. Dalla sua standardizzazione con permanganato di potassio 0.015 M, risulta un volume equivalente è di 33.5 ml. Qual'è l'esatta concentrazione di nitrito di partenza?

23. Si determini il cromo in un campione acquoso. 50 ml del campione vengono posti in 5 matracci da 50.0 ml, 10.0ml in ciascuno, e, dopo avere aggiunto V diversi di uno standard di 10.0 ppm di cromo, le soluzioni sono portate a volume.

Incognito, ml	Standard, ml	ABS
10.0	0.0	0.20
10.0	10.0	0.30
10.0	20.0	0.40
10.0	30.0	0.50
10.0	40.0	0.60

24. Preparare 100.0 ml di una soluzione 1.0 mg/ml di ione ferrico esente da reazione di idrolisi partendo da cloruro ferrico e acido nitrico. Qual'è il volume della soluzione di acido nitrico

al 69,8% ($d=1,420 \text{ g/cm}^3$) che bisogna utilizzare per rendere la soluzione ferrica all'1% in acido.

25. Scrivere le formule delle seguenti specie chimiche:

nitrate, fosfato, solfato, bromuro, solfuro, acido solforico, acido fosforico, ipoclorito e di ciascuna indicare i numeri di ossidazione degli elementi

26. A 50.0 ml di acetato di sodio 0.10 M vengono aggiunti 200.0 μl di una soluzione di acido cloridrico al 37,27% ($d=1,185 \text{ g/cm}^3$). Qual'è il pH della soluzione risultante?

27. Una soluzione del volume di 25.00 ml di ossalato di sodio 0.031 M è stata titolata con perclorato di lantanio 0.025 M per precipitare il relativo ossalato. Qual'è il volume richiesto per raggiungere il punto equivalente?

28. Preparare 100.0 ml di una soluzione 1.0 mg/ml di ione rameico esente da reazione di idrolisi, partendo dal cloruro e da acido nitrico. Quanto sale pesare e quale il volume della soluzione di acido nitrico al 69,8% ($d=1,420 \text{ g/cm}^3$) da bisogna utilizzare per rendere la soluzione finale allo 0.5% in acido.

29. Scrivere le formule delle seguenti specie chimiche:

nitrito, fosfato, solfito, solfuro, acido perclorico, dicromato, tiosolfato e di ciascuna indicare i numeri di ossidazione degli elementi

30. A 50.0 ml di ammoniaca ($pK_b = 4.8$) 0.10 M vengono aggiunti 300.0 μl di una soluzione di acido perclorico al 70 % ($d = 1,66 \text{ g/cm}^3$). Qual'è il pH della soluzione risultante?

31. Un campione di 50.00 ml contenente lantanio è stato trattato con ossalato di sodio. Il solido precipitato è stato lavato, sciolto in acido solforico concentrato e titolato con 18.04 ml di permanganato di potassio 0.0064 M. Calcolare la molarità del lantanio nel campione incognito.

32. Un elettrodo ionoselettivo al calcio immerso in una serie di soluzioni standard a $I = 2.0\text{M}$, fornisce le seguenti letture di potenziale:

$[\text{Ca}^{++}], \text{M}$	E, mV
$3.16 \cdot 10^{-5}$	-75.0
$3.16 \cdot 10^{-4}$	-45.0

$3.16 \cdot 10^{-3}$	-20.0
$3.16 \cdot 10^{-2}$	+10.0
$3.16 \cdot 10^{-1}$	+40.0

Calcolare la concentrazione dello ione in una soluzione incognita in cui l'ISE ha dato lettura di - 5.0 mV.