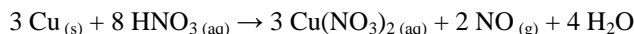


Giochi della Chimica 2024

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Il rame metallico si può sciogliere utilizzando un acido ossidante come l'acido nitrico. Con la seguente reazione bilanciata:



se si hanno 1,2 moli di $\text{Cu}_{(s)}$ che vengono mescolate con 0,8 moli di HNO_3 , quante moli di ioni $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ si possono ottenere ammettendo una resa del 100%?

- A) 0,3 B) 0,4 C) 3 D) 0,1

1. Soluzione

Dato che il rapporto stechiometrico tra HNO_3 e Cu è 8:3, con 0,8 mol di HNO_3 reagiscono solo 0,3 mol di Cu e quindi si possono ottenere solo 0,3 mol di Cu^{2+} . (Risposta A)

2. Secondo la regola dell'ottetto, un elemento chimico tende a raggiungere la configurazione elettronica:

- A) del gas nobile che lo precede B) del gas nobile che lo segue
C) di un gas nobile cedendo elettroni D) del gas nobile a maggiore elettronegatività

2. Soluzione

Un elemento chimico tende a raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede se è un metallo come il sodio Na che diventa Na^+ assumendo la configurazione elettronica del Neon.

Se l'elemento, invece, forma legami covalenti, tende ad assumere la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue perchè, nel formare legami, interagisce con più elettroni nel suo guscio di valenza. (Risposta X?)

3. Sapendo che dalla reazione del metano con ossigeno molecolare si ottengono acqua e CO_2 , stabilire quante moli di acqua si formano mescolando 8 moli di ossigeno molecolare e 3 moli di metano.

- A) 11 mol B) 6 mol C) 4 mol D) 3 mol

3. Soluzione

La reazione è: $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Dato che il rapporto stechiometrico tra metano e ossigeno è 1:2, 3 moli di metano possono reagire solo con 6 moli di ossigeno e formano solo 6 moli di acqua. (Risposta B)

4. L'entalpia di combustione del metanolo è pari a -239 kJ/mol , questo significa che la reazione è:

- A) esotermica B) endotermica C) esoergonica D) endoergonica

4. Soluzione

A pressione costante l'entalpia di reazione coincide col calore assorbito ($\Delta H = Q$), quindi se l'entalpia è negativa, la reazione svolge calore ed è esotermica. Per essere esoergonica deve avere $\Delta G < 0$. Dato che la combustione del metanolo è spontanea ha $\Delta G < 0$, ma il problema parla solo di entalpia. (Risposta A)

5. I pittogrammi indicati nella scheda di sicurezza di una sostanza chimica NON ci segnalano se tale sostanza è:

- A) corrosiva B) tossica C) maleodorante D) infiammabile

5. Soluzione

L'opzione maleodorante è un dato soggettivo e non è contemplato nella sicurezza. (Risposta C)

6. Mettere in ordine di elettronegatività DECRESCENTE i seguenti elementi: Fe, Mg, Cs e Au.

- A) Au, Mg, Cs, Fe B) Au, Fe, Mg, Cs C) Cs, Fe, Mg, Au D) Fe, Mg, Au, Cs

6. Soluzione

In generale l'elettronegatività diminuisce scendendo lungo i gruppi e andando verso sinistra nei periodi.

L'elemento con la più bassa elettronegatività è il cesio Cs un metallo alcalino che si trova in basso a sinistra nella tavola periodica (A e C errate). Il successivo è il magnesio Mg , un metallo alcalino-terroso (D errata).

Stranamente, con i metalli di transizione, l'elettronegatività aumenta scendendo lungo i gruppi per cui Pt e Au sono più elettronegativi di Ni e Cu . Non sorprende, quindi che Au sia più elettronegativo di Fe . (Risposta B)

7. Le forze di van der Waals:

- A) interessano solo molecole fortemente polari
- B) interessano ioni monovalenti
- C) sono più deboli dei legami a idrogeno
- D) interessano solo composti ionici

7. Soluzione

Le più deboli forze di van der Waals, le attrazioni di London tra dipoli oscillanti, sono universali e si realizzano tra tutti i tipi di molecole. Con le molecole apolari, come He, H₂, CH₄, sono le sole forze presenti e giustificano l'esistenza dello stato liquido e solido di questi composti. Con le molecole polari, ci sono forze più intense tra le molecole, in particolare i legami a idrogeno solo il tipo più intenso di legami dipolo-dipolo. (Risposta C)

8. Un litro di N₂ e un litro di O₂, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione:

- A) hanno masse che stanno nel rapporto 3:1
- B) hanno la stessa massa
- C) contengono 1 mole di gas a 298 K e 1 atm
- D) contengono lo stesso numero di molecole

8. Soluzione

Nelle stesse condizioni di T e P, un litro di un qualsiasi gas contiene lo stesso numero di moli: $n = PV/RT$ e quindi contiene lo stesso numero di molecole. (Risposta D)

9. Indicare in cosa differiscono i nuclidi ¹⁶O e ¹⁷O.

- A) il secondo ha un neutrone e un protone in più
- B) il primo ha un protone in meno
- C) il primo ha un neutrone in meno
- D) il primo ha un elettrone in meno

9. Soluzione

Due nuclidi isotopi hanno lo stesso numero di protoni (qui sono 8) e diverso numero di neutroni. Quindi ¹⁶O ha 8 neutroni, mentre ¹⁷O ha 9 neutroni. (Risposta C)

10. Due recipienti di uguale volume si trovano alla stessa temperatura. In essi si introducono masse uguali di due gas diversi, entrambi a comportamento ideale:

- A) il gas con massa molare maggiore ha maggiore pressione
- B) il rapporto fra le pressioni dei due gas non può essere definito a priori ma deve essere misurato
- C) il rapporto fra le pressioni dei due gas dipende dal rapporto fra le loro masse molari
- D) i due gas hanno la stessa pressione

10. Soluzione

Il gas con massa molare maggiore contiene meno molecole, quindi ha pressione minore (A e D errate).

$PV = (m/MM)RT$ da cui: $P MM = mRT/V$ Dato che massa, T e V sono uguali si ottiene: $P_1 MM_1 = P_2 MM_2$ cioè $P_1/P_2 = MM_2/MM_1$. Il rapporto tra le pressioni è il reciproco di quello tra le masse molari. (Risposta C)

11. Indicare l'affermazione corretta sulla costante di velocità di una reazione.

- A) non cambia con la temperatura perché è una caratteristica costante di ogni reazione
- B) aumenta all'aumentare della temperatura perché aumentando la temperatura aumenta il numero degli urti efficaci
- C) diminuisce all'aumentare della velocità perché meno molecole sono in grado di assumere l'orientazione richiesta per reagire
- D) aumenta all'aumentare della temperatura perché la maggior parte delle reazioni è favorita da un aumento di temperatura

11. Soluzione

La costante di velocità è governata dall'equazione di Arrhenius: $k = A e^{(-E/RT)}$ dove si vede che k aumenta con T. Questo dipende dal fatto che a temperature maggiori vi è un numero maggiore di molecole che hanno energia maggiore dell'energia di attivazione (vedi distribuzione di Boltzmann delle energie) e quindi è maggiore il numero di urti efficaci tra le molecole. (Risposta B)

12. Calcolare quanti grammi di ossigeno gassoso occorrono per bruciare fino a CO_2 tutto il carbonio contenuto in 107 kg di ghisa, sapendo che nella ghisa questo elemento è presente per l'1,7%.

- A) 4,85 g B) 9702 g C) 4851 g D) 9,70 g

12. Soluzione

La massa di carbonio totale è: $0,017 \cdot 107000 = 1819$ g. Le moli di C sono: $1819/12 = 151,58$ mol.

Queste, per formare CO_2 , consumano altrettante moli di O_2 . La sua massa è: $151,58 \cdot 32 = 4851$ g. (Risposta C)

13. Una miscela viene preparata aggiungendo 75,0 mL di NaOH 0,100 M a 50,0 mL di NaOH 0,200 M. Quale concentrazione di OH^- si otterrà nella miscela?

- A) 0,0175 M
B) 0,0800 M
C) 0,2330 M
D) 0,1400 M

13. Soluzione

Le prime moli sono: $n = MV = 0,1 \cdot 75 = 7,5$ mmol. Le seconde moli sono: $n = MV = 0,2 \cdot 50 = 10$ mmol.

Le moli totali sono: $7,5 + 10 = 17,5$ mmol. La concentrazione è: $C = n/V = 17,5/125 = 0,140$ M. (Risposta D)

14. Il pH di una soluzione acquosa di CH_3COOH 0,1 mol/L è 2,87. Per aggiunta di 0,1 mol di CH_3COONa a 1 L di tale soluzione, il pH diventa:

- A) 4,74
B) 1,43
C) 11,13
D) resta invariato

14. Soluzione

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

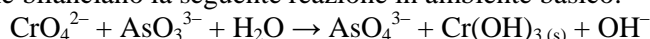
Il pH è: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{HA}/\text{A}^-$. L'acido acetico ha: $\text{K}_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $\text{pK}_a = -\log \text{K}_a = 4,74$.

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

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

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

15. Indicare i coefficienti che bilanciano la seguente reazione in ambiente basico:



- A) 1, 3, 5, 3, 1, 4
B) 2, 3, 5, 3, 2, 4
C) 2, 3, 4, 2, 2, 3
D) 2, 3, 5, 3, 3, 4

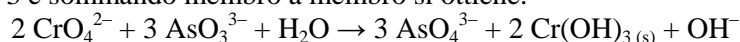
15. Soluzione

Le due semireazioni sono:

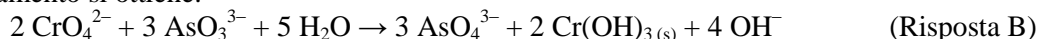
$\text{Cr}^{6+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (rid) va moltiplicata per 2 per scambiare 6 elettroni

$\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+} + 2 \text{e}^-$ (ox) va moltiplicata per 3 per scambiare 6 elettroni

Moltiplicando per 2 e per 3 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



16. La solubilità di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in acqua è 125 g/L a 20 °C. Una soluzione contenente 6,0 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 50 mL di acqua è stata preparata a 20 °C. La soluzione risulta:

- A) satura B) supersatura
C) non satura D) diluita

16. Soluzione

6,0 g in 50 mL corrispondono a $6,0 \cdot 20 = 120$ g/L. Una quantità inferiore alla massima (125 g/L). (Risposta C)

17. Il benzene ha $MM = 78,06 \text{ g/mol}$ e $d = 0,884 \text{ g/cm}^3$; il toluene ha $MM = 93,07 \text{ g/mol}$ e $d = 0,867 \text{ g/cm}^3$. Se mescolati formano una soluzione che soddisfa la legge di Raoult. Supponendo di mescolare 1 L di benzene con 0,5 L di toluene a 300 K, calcolare il ΔH di mescolamento e il volume totale della soluzione.

- A) $\Delta H = 0$; $V = 1,5 \text{ L}$ B) $\Delta H = 1$; $V = 1,5 \text{ L}$ C) $\Delta H < 0$; $V = 2,5 \text{ L}$ D) $\Delta H > 0$; $V = 1,5 \text{ L}$

17. Soluzione

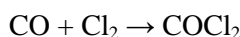
La legge di Raoult sulle soluzioni mostra che la pressione parziale di un componente (per esempio benzene) è proporzionale alla sua tensione di vapore attraverso la sua frazione molare: $p_b = x_b P_b$

La legge di Raoult vale solo per le soluzioni ideali nelle quali le forze attrattive tra molecole dei componenti A e B sono uguali a quelle tra molecole dello stesso componente.

In questo modo non ci sono variazioni di volume dopo il mescolamento e $\Delta H_{\text{mix}} = 0$.

(Risposta A)

18. Un uomo sta fumando al bordo di una piscina ed inala sia ossido di carbonio che cloro. Assumiamo che $p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$ e che le energie libere di formazione valgano per l'ossido di carbonio $-164,1 \text{ kJ/mol}$ e per il fosgene $-288,7 \text{ kJ/mol}$. All'interno dei suoi polmoni è possibile che avvenga la reazione che porta alla formazione di fosgene?



- A) è impossibile
 B) è possibile perchè $\Delta_{\text{reaz}}G < 0$ a 25 °C fino a pressioni elevatissime di fosgene
 C) è possibile perchè il $\Delta_{\text{reaz}}G > 0$ a 25 °C fino a pressioni elevatissime di fosgene
 D) non è possibile perchè $\Delta_{\text{reaz}}G > 0$ a 25 °C

18. Soluzione

Per la legge di Hess vale: $\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{for}}(\text{prodotti}) - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{for}}(\text{reagenti})$

Quindi: $\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} = \Delta G^{\circ}_{\text{for}}(\text{COCl}_2) - (\Delta G^{\circ}_{\text{for}}(\text{CO}) + \Delta G^{\circ}_{\text{for}}(\text{Cl}_2))$

Sostituendo i dati: $\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} = -288,7 - (-164,1 + 0) \quad \Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} = -124,6 \text{ kJ/mol}$

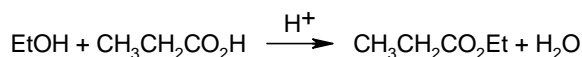
Dalla relazione: $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ si ottiene: $\ln K = -\Delta G^{\circ}/RT = 124600/(8,314 \cdot 298) = 50,3$

da cui: $K = 7,1 \cdot 10^{21}$ $K = p_{\text{COCl}_2}/(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}) = 7,1 \cdot 10^{21}$ da cui: $p_{\text{COCl}_2} = 7,1 \cdot 10^{21} \cdot (10^{-5} \cdot 10^{-5}) = 7,1 \cdot 10^{11}$

La reazione è favorevole se $Q < K$ cioè se: $p_{\text{COCl}_2} < 7,1 \cdot 10^{11} \text{ atm}$.

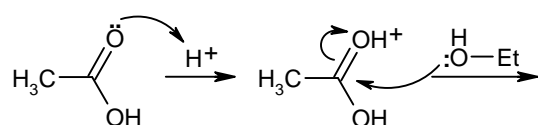
(Risposta B)

19. Qual è il ruolo del catalizzatore acido nella reazione di esterificazione di Fischer riportata di seguito?



- A) sposta l'equilibrio verso destra
 B) converte l'acido propanoico in un elettrofilo più reattivo
 C) neutralizza la base formata come prodotto collaterale nella reazione
 D) converte l'etanolo in un nucleofilo più reattivo

19. Soluzione

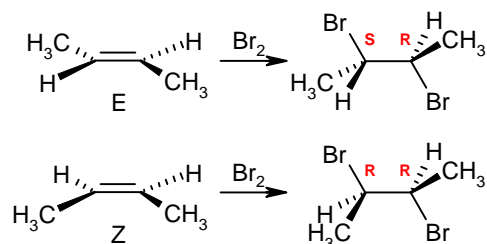


La catalisi acida nella sintesi di Fischer degli esteri serve a protonare l'ossigeno del carbonile per rendere il carbonile più reattivo verso il nucleofilo, cioè verso l'etanolo. (Risposta B)

20. (*E*)-2-butene e (*Z*)-2-butene reagiscono ciascuno con bromo molecolare per formare composti con formula $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$. Che relazione esiste fra i prodotti di reazione del (*E*)-2-butene e quelli del (*Z*)-2-butene?

- A) sono isomeri di struttura B) sono stereoisomeri
 C) sono solo enantiomeri D) in entrambi i casi si forma lo stesso composto

20. Soluzione

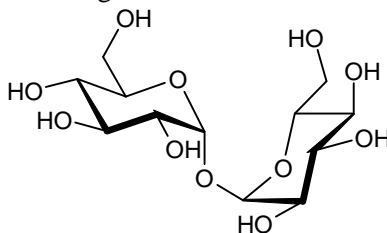


Dato che i due atomi di bromo si legano da parti opposte (anti), dall'isomero *E* (trans) si ottiene una molecola con stereocentri simmetrici (S,R o R,S).

Dall'isomero *Z* (cis) si ottiene una molecola con stereocentri non simmetrici (R,R o S,S).

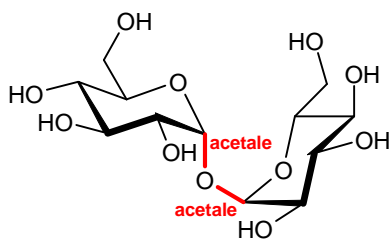
I due prodotti sono stereoisomeri, ma non sono speculari, quindi non sono enantiomeri, ma diastereoisomeri. (Risposta B?)

21. Di seguito è riportata la struttura del trealosio (1- α -glucopiranosil-1- α -glucopiranoside). Prevedere il comportamento del trealosio al reattivo di Fehling.



- A) si osserva un precipitato rosso mattone
 B) la soluzione rimane blu limpida
 C) si forma uno specchio metallico
 D) la soluzione diventa incolore

21. Soluzione

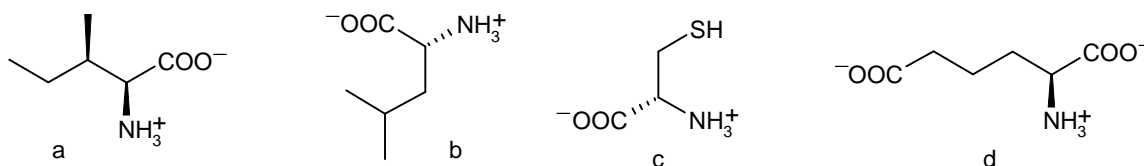


Sono positivi al saggio di Fehling gli zuccheri che hanno il gruppo aldeidico libero o al più trasformato in semiacetale perchè i semiacetali non sono stabili e sono in equilibrio con una certa percentuale di aldeide libera.

Nel trealosio entrambi i carboni aldeidici sono trasformati in acetali, questi sono derivati stabili e quindi non reagiscono col saggio di Fehling.

La soluzione rimane blu limpida anche dopo riscaldamento. (Risposta B)

22. Indicare tra i seguenti amminoacidi quelli di origine naturale.



- A) c
 B) b, d
 C) a, c
 D) tutti i composti sono amminoacidi naturali

22. Soluzione

La molecola (a) è L-isoleucina: la rotazione sul carbonio alfa è verso sinistra (ok).

In realtà anche la rotazione sul carbonio tre dovrebbe essere a sinistra (S), mentre qui è a destra (R)(?).

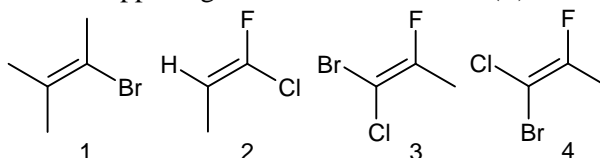
La molecola (b) è D-leucina: la rotazione sul carbonio alfa è verso destra (errato)

La molecola (c) è L-cisteina: la rotazione sul carbonio alfa è verso sinistra (ok)

La molecola (d) è un L-amminoacido: la rotazione sul carbonio alfa è verso sinistra (ok), ma non è acido glutammico perchè ha un carbonio di troppo in catena laterale (errato).

(Risposta A o C)

23. Indicare i composti che hanno un doppio legame con stereochimica (E).



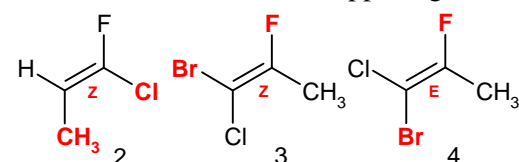
- A) 3
 B) 4
 C) 1, 3
 D) 2, 4

23. Soluzione

L'alchene 1, a sinistra del doppio legame, ha due sostituenti uguali, quindi non ha isomeria cis-trans o E/Z.

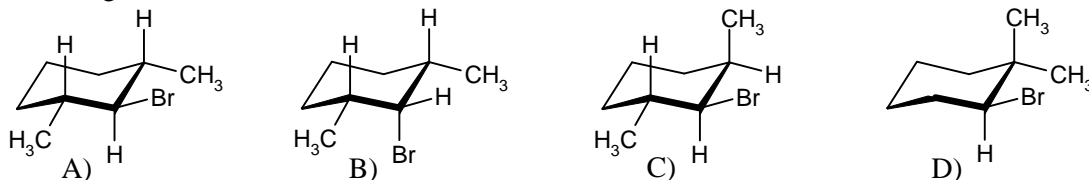
Gli alcheni 2 e 3 hanno i sostituenti più pesanti (in rosso) dalla stessa parte del doppio legame, quindi sono entrambi Z.

L'alchene 4 ha i due sostituenti pesanti da parti opposte del doppio legame, quindi ha configurazione E.



(Risposta B)

24. Quale delle seguenti molecole subisce con difficoltà una reazione di eliminazione E2?



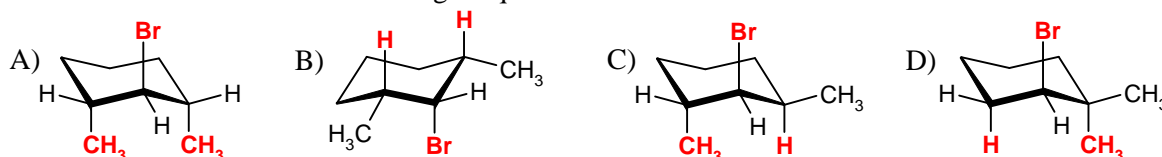
24. Soluzione

L'eliminazione E2 avviene più facilmente se i due atomi coinvolti (H e Br) si trovano in posizione anti.

Nel cicloesano si possono trovare in anti solo i sostituenti assiali.

Nella molecola B, il gruppo uscente, Br, è già in posizione assiale e, sui carboni adiacenti, ha due idrogeni in anti, quindi può dare eliminazione E2 in entrambe le direzioni.

Nelle molecole A, C e D, il gruppo uscente, Br, è in posizione equatoriale, ma può diventare assiale invertendo la conformazione a barca come si vede nella figura qui sotto.



Le molecole C e D, su uno dei due carboni adiacenti al Br assiale, hanno un idrogeno assiale e possono dare eliminazione E2 in quella direzione. La molecola A non ha idrogeni assiali accanto al bromo assiale, quindi non può dare eliminazione E2 con facilità. (Risposta A)

25. La massa molecolare di $^{238}\text{UF}_6$ è 352 u, quella di $^{235}\text{UF}_6$ è 349 u. Quanto vale la velocità di diffusione relativa delle due forme isotopiche?

- A) 1,00 B) 1,20 C) 1,50 D) 2,00

25. Soluzione

Alla stessa temperatura, le molecole di un gas hanno la stessa energia cinetica $E = \frac{1}{2}mv^2$

Quindi, per due molecole di massa m_1 e m_2 , vale: $m_1v_1^2 = m_2v_2^2$ da cui: $(v_1/v_2)^2 = m_2/m_1$

cioè: $v_1/v_2 = (m_2/m_1)^{1/2}$ $v_1/v_2 = (352/349)^{1/2} = 1,004$ per questo servono potenti centrifughe e lunghi tempi di lavorazione per arricchire l'uranio. (Risposta A)

26. Per il cloruro di argento, AgCl, l'entalpia di idratazione è $\Delta H = -850$ kJ/mol, mentre l'entalpia reticolare è $\Delta H = -916$ kJ/mol. Da questi dati, qual è l'entalpia che si ottiene sciogliendo 2 mol di AgCl in acqua?

- A) -66 kJ B) -1760 kJ C) 132 kJ D) 66 kJ

26. Soluzione

Il processo si può scomporre così: $\text{AgCl}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \rightarrow \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ con $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Il primo passaggio è il contrario della formazione del reticolo quindi $\Delta H_1 = -\Delta H_{\text{ret}}$

$\Delta H = -\Delta H_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{idr}} = +916 - 850 = +66$ kJ/mol. Per 2 moli si ha: $66 \cdot 2 = 132$ kJ/mol. (Risposta C)

27. Lo ione bromato e lo ione bromuro in ambiente acido danno una reazione di comproporzione che porta alla formazione di bromo molecolare; stabilire quale delle seguenti affermazione è corretta:

- A) il coefficiente stechiometrico dello ione H^+ è pari alla somma dei coefficienti stechiometrici dell'acqua e dello ione bromato
 B) il coefficiente stechiometrico dello ione bromuro è uguale a quello dello ione H^+
 C) il coefficiente stechiometrico dello ione H^+ è uguale al doppio di quello di Br_2
 D) il coefficiente stechiometrico dell'acqua è uguale al doppio di quello dello ione H^+

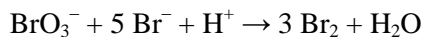
27. Soluzione

La reazione è: $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Le due semireazioni sono:

$\text{Br}^{5+} + 5 e^- \rightarrow \text{Br}$ (rid) scambia 5 elettroni

$\text{Br}^- \rightarrow \text{Br} + e^-$ (ox) va moltiplicata per 5 per scambiare 5 elettroni

Moltiplicando per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene: $\text{BrO}_3^- + 5 \text{Br}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Il coefficiente stechiometrico dello ione H^+ (6) è uguale al doppio di quello di Br_2 (3). (Risposta C)

28. La reazione di decomposizione del reagente A ha una costante specifica di velocità di $0,69 \text{ s}^{-1}$; stabilire il tempo di dimezzamento di A.

- A) 1 s B) 0,69 s C) 1,4 s D) i dati non sono sufficienti

28. Soluzione

Nella cinetica del primo ordine si ha: $v = k[A]$ le dimensioni sono: $M/s = [k] M$ da cui: $[k] = s^{-1}$

Dato che la k di velocità del problema ha dimensioni s^{-1} si tratta di una reazione con cinetica del primo ordine.

Nella cinetica del primo ordine si ha: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui $t = \ln(A_0/A) / k$

Dopo un tempo di dimezzamento si ha: $A_0/A = 2$ quindi: $t_{1/2} = \ln 2 / 0,69 = 1 \text{ s}$. (Risposta A)

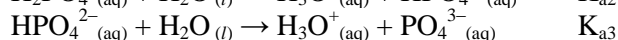
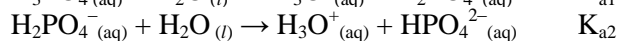
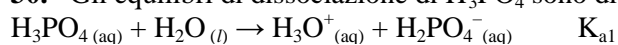
29. Quando si prepara una camomilla si esegue un processo di:

- A) distillazione B) filtrazione
C) estrazione in corrente di vapore D) estrazione liquido-solido

29. Soluzione

Quando si prepara una camomilla si esegue un processo di estrazione liquido-solido. (Risposta D)

30. Gli equilibri di dissociazione di H_3PO_4 sono di seguito riportati:



Qual è la relazione che lega i valori delle tre K_a ?

- A) $K_{a1} > K_{a2} < K_{a3}$ B) $K_{a1} < K_{a2} < K_{a3}$ C) $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ D) $K_{a1} = K_{a2} = K_{a3}$

30. Soluzione

$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ Si tratta di tre equilibri successivi che avvengono a pH via via crescenti e quindi con K_a via via più piccole: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. (Risposta C)

31. Due soluzioni del complesso $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ (MM $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+} = 595,8 \text{ g/mol}$) rispettivamente di 10 ppm e 25 ppm, poste in una cella da 1 cm di cammino ottico, mostrano a $\lambda = 510 \text{ nm}$ un'assorbanza di 0,187 e di 0,468.

Determinare il coefficiente di estinzione molare ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) del complesso a $\lambda = 510 \text{ nm}$.

- A) $11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
B) $33396 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
C) $22264 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
D) $33202 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

31. Soluzione

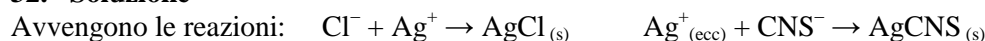
Le ppm sono mg/L. Le moli in 10 mg sono: $10/595,8 = 1,678 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ La concentrazione è: $1,678 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Dalla legge di Lambert-Beer $A = \epsilon \ell C$ si vede che l'assorbanza è proporzionale alla concentrazione C , quindi non servono due letture per determinare ϵ .

Si ottiene: $\epsilon = A/\ell C = 0,187/(1 \cdot 1,678 \cdot 10^{-5})$ $\epsilon = 11100$. (Risposta A)

32. A 25 mL di una soluzione contenente NaCl a concentrazione incognita ed altre specie non interferenti vengono aggiunti 40,00 mL di una soluzione di AgNO_3 0,100 mol/L secondo il metodo di Volhard. L'eccesso di Ag^+ viene retrotitolato con 15,65 mL di KCNS 0,100 mol/L. Indicare la concentrazione (in mol/L) di Cl^- nella soluzione e l'indicatore.

- A) 0,1948 mol/L; muresside
B) 0,0626 mol/L; muresside
C) 0,0974 mol/L; allume ferrico
D) 0,9740 mol/L; allume ferrico

32. Soluzione



Le moli di KCNS sono: $n = MV = 0,1 \cdot 15,65 = 1,565 \text{ mmol}$ e corrispondono alle moli di Ag^+ in eccesso.

Le moli di AgCl precipitate sono: $n = MV - 1,565 = 0,1 \cdot 40 - 1,565 = 2,435 \text{ mmol}$ (moli di Cl^-)

La concentrazione di NaCl è: $C = n/V = 2,435/25 = 0,0974 \text{ M}$.

L'indicatore è Fe^{3+} (allume ferrico o nitrato ferrico): $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{(\text{rosso})}$ (Risposta C)

33. Nella cromatografia su carta e su strato sottile il valore di R_f viene definito come:

- A) rapporto tra la distanza percorsa dal solvente e la distanza percorsa dal soluto (centro della macchia)
- B) rapporto tra la distanza percorsa dal soluto (centro della macchia) e la distanza percorsa dal solvente
- C) la distanza percorsa dal soluto
- D) la distanza percorsa dal solvente

33. Soluzione

L' R_f indica la corsa % del soluto: $R_f = \text{corsa soluto/corsa solvente}$ (è compreso tra 0 e 1). (Risposta B)

34. La conducibilità molare di AgNO_3 è $\Delta_m = 78 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ per soluzioni 1 mol/L e $\Delta_m = 130 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ per soluzioni 10^{-3} mol/L . La variazione è causata da:

- A) precipitazione di $\text{AgNO}_3(s)$
- B) diminuzione della dissociazione di $\text{AgNO}_3(aq)$
- C) diminuzione del campo elettrico e aumento del volume molare di $\text{AgNO}_3(aq)$
- D) diminuzione delle interazioni ioniche

34. Soluzione

La conducibilità molare di un sale aumenta con la diluizione perchè così diminuiscono le coppie ioniche cioè le interazioni tra ioni positivi e negativi che diventano più liberi di muoversi. (Risposta D)

35. Quale dei seguenti composti dà una soluzione acquosa acida?

- A) NH_4Cl
- B) KCl
- C) K_3PO_4
- D) CH_3COONa

35. Soluzione

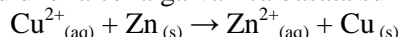
KCl è un sale neutro perchè libera K^+ (neutro) catione di una base forte, KOH , e Cl^- (neutro) anione di un acido forte, HCl , (B errata).

K_3PO_4 è un sale basico perchè libera K^+ (neutro) e PO_4^{3-} (basico) anione di un acido debole K_2HPO_4 (C errata).

CH_3COONa è un sale basico perchè libera Na^+ (neutro) catione di NaOH e CH_3COO^- (basico) anione di un acido debole CH_3COOH . La reazione basica è: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ con $K_b = 9,3$ (D errata).

NH_4Cl è un sale acido perchè libera Cl^- (neutro) e NH_4^+ (acido) che è l'acido coniugato di una base debole (NH_3). La reazione acida è: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ con $K_a = 9,3$. (Risposta A)

36. La differenza di potenziale standard di una cella galvanica basata sulla seguente reazione è 1,10 V.



Con quali concentrazioni si avrebbe la tensione maggiore misurata ai capi della cella?

- A) $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$
- B) $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 3,0 \text{ M}$
- C) $[\text{Cu}^{2+}] = 3,0 \text{ M}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$
- D) $[\text{Cu}^{2+}] = 3,0 \text{ M}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 3,0 \text{ M}$

36. Soluzione

Il potenziale maggiore è quello del rame ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$). Il potenziale minore è dello zinco ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$)

Per avere un potenziale di cella maggiore si deve alzare il potenziale del rame o abbassare quello dello zinco.

Dato che $E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} + (0,059/2)\log [\text{Cu}^{2+}]$ e $E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} + (0,059/2)\log [\text{Zn}^{2+}]$,

$\Delta E = \Delta E^\circ + (0,059/2) \log [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ la cella col potenziale maggiore sarà quella con il valore più grande del rapporto $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$, cioè quella con $[\text{Cu}^{2+}] = 3,0 \text{ M}$ e $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ M}$. (Risposta C)

37. Un campione di 1,00 g di minerale contenente argento viene sciolto in acido nitrico diluito. La soluzione viene neutralizzata e quindi elettrolizzata per una deposizione selettiva e quantitativa dell'argento. Sapendo che l'elettrolisi avviene a 0,10 A per 670 s, qual è la percentuale in massa di argento nel minerale?

- A) 3,0%
- B) 3,7%
- C) 7,5%
- D) 2,5%

37. Soluzione

Dato che Ampere = Coulomb/secondo, la quantità di corrente dell'elettrolisi è: $C = A \cdot s = 0,1 \cdot 670 = 67 \text{ C}$

Le moli di elettroni sono: $n = \text{Coulomb/Faraday}$ $n = 67/96485 = 6,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ e corrispondono alle moli di Ag

dato che la reazione è: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

La massa di Ag nel campione è: $107,87 \cdot 6,94 \cdot 10^{-4} = 0,075 \text{ g}$. La % è 7,5%. (Risposta C)

38. La canfora è una sostanza solida commerciale costituita da un chetone ciclico di formula $C_{10}H_{16}O$. E' molto volatile, ha un odore pungente ed è un insetticida di media efficacia. Il suo uso è considerato un metodo per evitare sgradevoli danni agli indumenti fuori stagione. La canfora non forma alcun liquido ma passa direttamente dallo stato solido allo stato gassoso. Indicare perchè gli abiti conservati in armadi chiusi con canfora conservano il suo odore pungente.

- A) la canfora brina e successivamente sublima sugli abiti dentro l'armadio che può essere considerato un sistema chiuso
 B) la canfora sublima e successivamente brina sugli abiti dentro l'armadio che può essere considerato un sistema chiuso
 C) la canfora evapora e successivamente condensa sugli abiti dentro l'armadio che può essere considerato un sistema aperto
 D) la canfora sublima e successivamente condensa sugli abiti dentro l'armadio che può essere considerato un sistema aperto

38. Soluzione

I passaggi di stato diretti solido-vapore e vapore-solido si chiamano sublimazione e brinamento. La canfora sublima e successivamente brina sugli abiti dentro l'armadio che può essere considerato un sistema chiuso.

L'odore sugli abiti persiste fino a quando la canfora, depositata sui tessuti, sublima nuovamente. (Risposta B)

39. In un contenitore chiuso e rigido è presente un gas ideale che viene sottoposto ad un raffreddamento. In seguito a tale trasformazione il gas ideale:

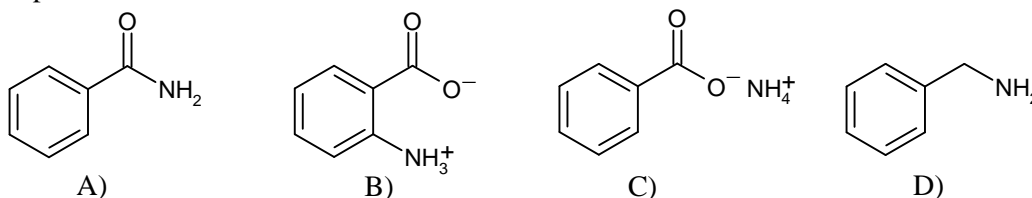
- A) aumenta la sua pressione stabilmente
 B) diminuisce la sua pressione stabilmente
 C) aumenta e poi diminuisce la sua pressione
 D) varia la sua pressione ma non è possibile valutare in quale verso con i dati forniti

39. Soluzione

In questo esperimento il volume e il numero di moli sono costanti, quindi $P = nRT/V$ diventa $P = (nR/V)T$

La pressione dipende linearmente dalla temperatura, quindi se diminuisce T, diminuisce P. (Risposta B)

40. Quale composto si ottiene mediante reazione tra acido benzoico e ammoniaca?



40. Soluzione

La reazione iniziale tra un acido e una base è la formazione del sale, in questo caso del sale di ammonio (C). Questo sale, se sottoposto a riscaldamento, perde una molecola di acqua e forma l'ammide (A).

Dato che nel problema non si parla di riscaldamento della miscela di reazione, si forma il sale C. (Risposta C)

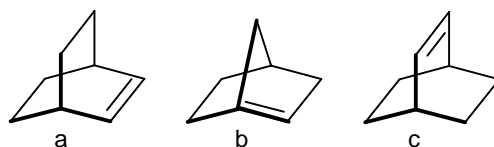
41. Quale delle seguenti soluzioni di anisolo potrebbe dare problemi nella rimozione di solvente a pressione ridotta (al rotavapor)?

- A) anisolo in acetato di etile
 B) anisolo in etere etilico
 C) anisolo in diclorometano
 D) anisolo in xilene

41. Soluzione

Quando si elimina il solvente per distillazione, è necessario che questo abbia un punto di ebollizione basso per non dover scaldare troppo il pallone del rotavapor e comunque che sia ben distante dal punto di ebollizione del soluto da isolare. Etere etilico, diclorometano e acetato di etile hanno punti di ebollizione bassi e possono essere allontanati con facilità. Lo xilene, invece, è un composto aromatico di notevole peso molecolare che bolle ben oltre i $100\text{ }^\circ\text{C}$ a temperature molto vicine a quella dell'anisolo. Per separarli serve una distillazione frazionata in colonna, con il rotavapor questo è impossibile. (Risposta D)

42. Quale/i dei seguenti alcheni è più reattivo?

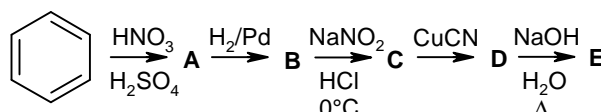


- A) a
B) b
C) c
D) a, c

42. Soluzione

Gli alcheni più reattivi nelle reazioni di addizione elettrofila sono quelli più sostituiti che formano carbocationi intermedi più stabili. Tra gli alcheni proposti, l'alchene (b) è il più sostituito, quindi il più reattivo. (Risposta B)

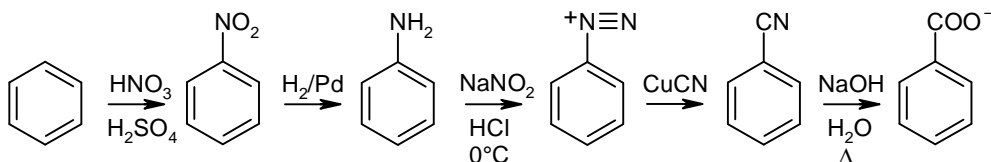
43. Qual è il prodotto E risultante dalla seguente sequenza di reazioni?



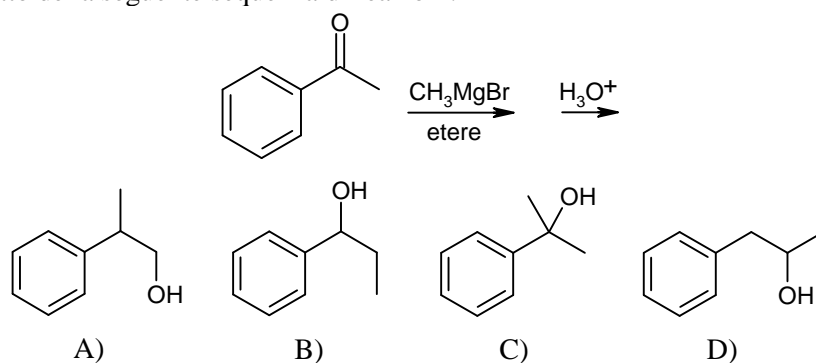
- A) benzilamina
B) benzammide
C) benzaldeide
D) acido benzoico

43. Soluzione

La nitratura iniziale forma nitrobenzene, la riduzione con H_2 e palladio produce anilina, questa viene poi sottoposta a nitrosazione formando il sale di diazonio. Questo con $CuCN$ (reazione di Sandmeyer) forma benzonitrile. L'idrolisi basica del nitrile forma l'anione benzoato, anione dell'acido benzoico. (Risposta D)

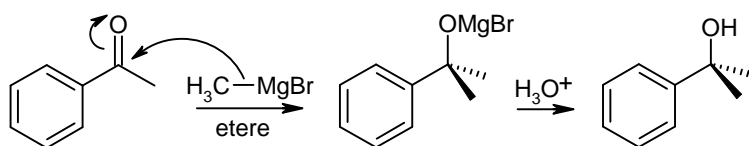


44. Indicare il prodotto della seguente sequenza di reazioni:

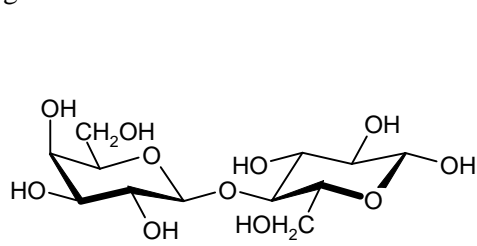


44. Soluzione

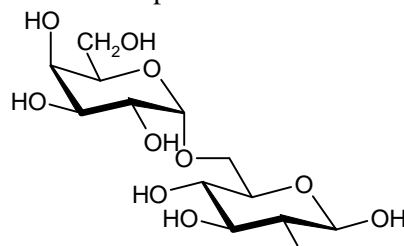
Il reattivo di Grignard (bromuro di metilmagnesio) è nucleofilo e attacca il carbonile del chetone formando un alcossido che nel trattamento finale con acqua forma l'alcol terziario C. (Risposta C)



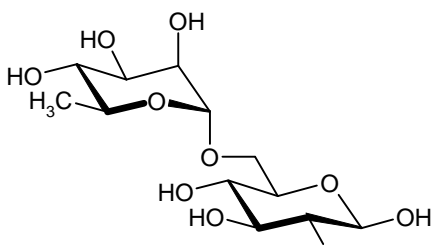
45. Quale dei seguenti disaccaridi fornisce un unico monosaccaride come prodotto dell'idrolisi con acido diluito?



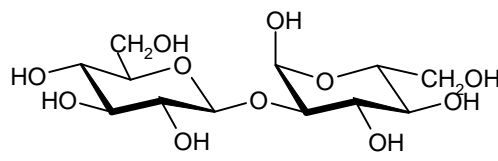
A) lattosio



B) melibiosio

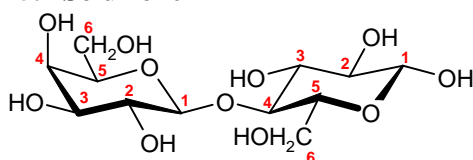


C) rutinosisio



D) soforosisio

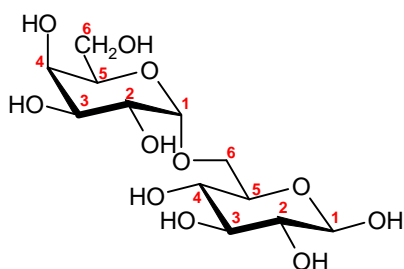
45. Soluzione



Il lattosio (A) è formato da due zuccheri diversi.

A sinistra c'è D-galattosio che ha i sostituenti in posizione equatoriale, eccetto quello sul C-4, assiale.

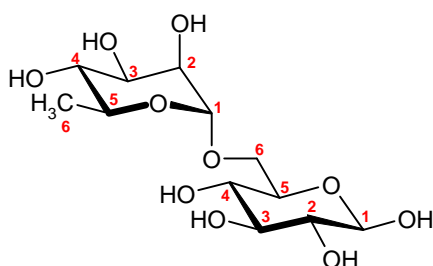
A destra c'è D-glucosio, che ha tutti i sostituenti in posizione equatoriale, ed è legato con legame β -1-4.



Il melitosio (B) è formato da due zuccheri diversi.

A sinistra c'è D-galattosio che ha i sostituenti in posizione equatoriale, eccetto quello sul C-4, assiale.

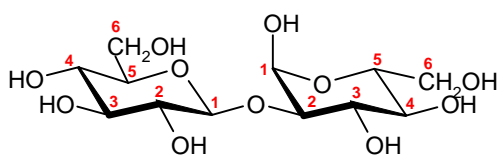
A destra c'è D-glucosio che ha tutti i sostituenti in posizione equatoriale, ed è legato con legame α -1-6



Il rutinosisio (C) è formato da due zuccheri diversi.

A sinistra c'è uno zucchero della serie L senza l'OH sul C-6 e con un OH assiale sul C-2.

A destra c'è D-glucosio che ha tutti i sostituenti in posizione equatoriale, ed è legato con legame α -1-6



Il soforosisio (D) è formato da due zuccheri uguali.

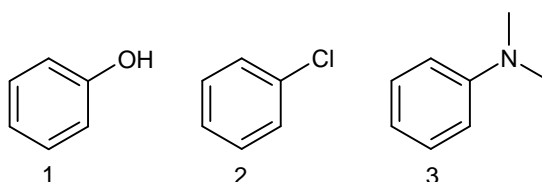
A sinistra c'è D-glucosio che ha tutti i sostituenti in posizione equatoriale.

Anche a destra c'è D-glucosio, legato con legame β -1-2, che ha tutti i sostituenti in posizione equatoriale, eccetto l'OH sul C-1, ma questa è la posizione anomeric che può passare da una configurazione

all'altra molto facilmente, un fenomeno conosciuto come mutarotazione.

(Risposta D)

46. Quali di questi composti reagiscono con facilità con un sale di diazonio aromatico?



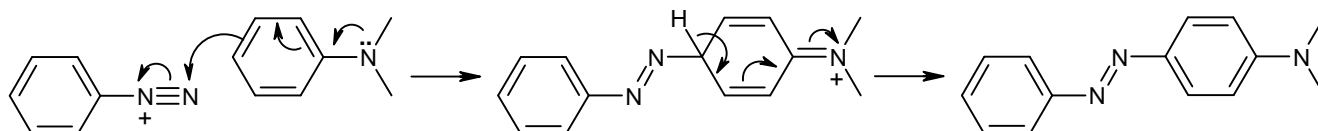
- A) solo il composto 1, perché durante la reazione può formare un fenolato
 B) solo il composto 3, perché durante la reazione può formare un sale di ammonio
 C) i composti 1 e 2, perché la reazione richiede un nucleofilo molto reattivo
 D) tutti i composti, perché è una tipica reazione dei composti aromatici

46. Soluzione

Il sale di diazonio aromatico è un elettrofilo debole che reagisce solo con composti aromatici molto reattivi come fenoli e ammine, quindi reagirà solo con i composti 1 e 3.

Vediamo qui un esempio di reazione con l'ammina 3.

(Risposta X?)



47. Qual è il prodotto principale che si ottiene dalla reazione dell'1-cloropropano con nitrobenzene in presenza di una quantità catalitica di tricloruro di alluminio?

- A) non si ottiene nessun prodotto perché la reazione non avviene con composti aromatici fortemente disattivati
 B) si ottiene il 3-propil-nitrobenzene
 C) si ottiene il 3-isopropil-nitrobenzene, perché i carbocationi primari subiscono trasposizione
 D) si ottiene una miscela di prodotti di polialchilazione

47. Soluzione

La reazione di un alogenuro alchilico con un composto aromatico è nota come alchilazione di Friedel-Crafts.

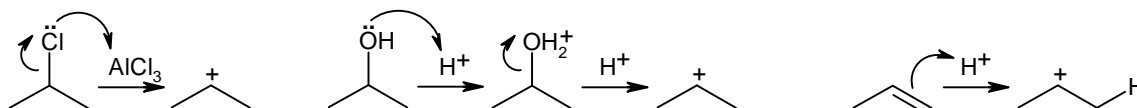
Questa reazione non avviene su benzeni molto disattivati e il nitrobenzene è il più disattivato di tutti. (Risposta A)

48. Quali delle seguenti condizioni di reazione consente l'alchilazione del benzene?

- 1) 2-cloropropano in presenza di tricloruro di alluminio
 2) 2-propanolo in presenza di acido solforico concentrato
 3) propene in presenza di acido solforico concentrato
 4) cloruro di propionitrile in presenza di tricloruro di alluminio
 A) solo le condizioni 1
 B) le condizioni 1, 2 e 3
 C) solo le condizioni 4
 D) nessuna delle condizioni sopra descritte

48. Soluzione

Le condizioni 1, 2, 3 portano tutte alla formazione di un carbocatione secondario che può attaccare l'anello benzenico in una alchilazione di Friedel-Crafts.



Non è chiaro cosa sia il cloruro di propionitrile, ma supponiamo che si intenda 2-cloro-propanonitrile.

Il 2-cloro-propanonitrile è una molecola reattiva che è usata nelle reazioni SN2 di sostituzione del cloro (come anche il 2-cloropropano). L'effetto elettron-attrattore del nitrile destabilizza la carica positiva in alfa che quindi non si può formare. Nella posizione alfa del nitrile si può formare piuttosto una carica negativa stabilizzata per risonanza del ciano-gruppo, per questo gli idrogeni in alfa di un nitrile sono leggermente acidi e consentono di sottoporre i nitrili a reazioni come la condensazione di Claisen. (Risposta B)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato