

Giochi della Chimica 1987

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

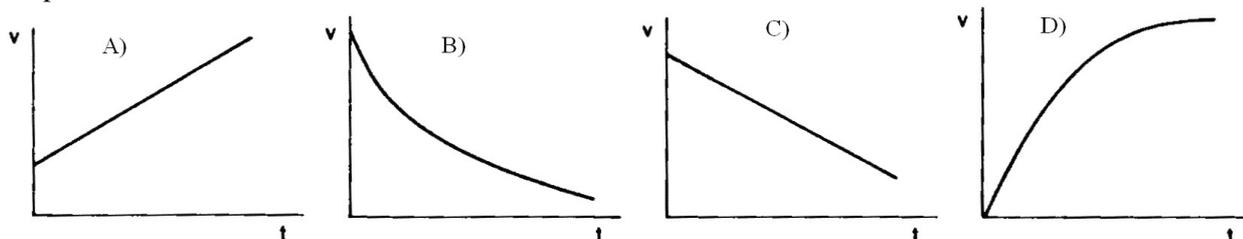
1. Quale reazione rappresenta in modo corretto la seconda ionizzazione del magnesio?

- A) $\text{Mg}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$ B) $\text{Mg}(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2 \text{e}^-$
 C) $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{s}) + 2 \text{e}^-$ D) $\text{Mg}^+(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{s}) + \text{e}^-$

1. Soluzione

L'energia di ionizzazione si misura in fase gassosa (C e D errate). La seconda ionizzazione si realizza a partire dallo ione $\text{Mg}^+(\text{g})$ che ha già subito la prima ionizzazione (B errata). (Risposta A)

2. Quale grafico rappresenta l'andamento della velocità di reazione, v , in funzione del tempo, t , per una reazione del primo ordine?



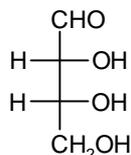
2. Soluzione

L'equazione cinetica del 1° ordine è: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $A_0/A = e^{kt}$ quindi: $A = A_0 e^{-kt}$

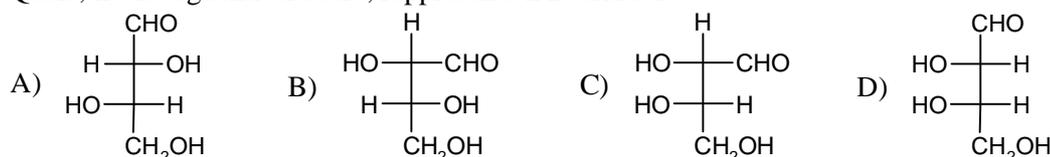
Da questa equazione si vede che la concentrazione di A scende nel tempo in modo esponenziale.

In una cinetica del 1° ordine ($v = kA$), anche v scende nel tempo in modo esponenziale. (Risposta B)

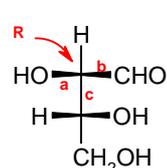
3. La formula di Fischer del D-eritrosio è:



Quale, fra le seguenti strutture, rappresenta il D-eritrosio?



3. Soluzione



Le strutture A, C, D hanno l'OH in basso a sinistra (L) e non a destra (D), quindi sono errate.

La sola struttura con l'OH in basso rivolto a destra è B.

Per valutare la correttezza della posizione dell'OH in alto (sul C-2), si può fare in due modi.

Si può osservare che la struttura B si ottiene con due inversioni dei sostituenti rispetto all'originale (1: $\text{CHO} \rightarrow \text{H}$) (2: $\text{CHO} \rightarrow \text{OH}$) e quindi la struttura B è rimasta uguale all'originale.

Oppure si può leggere la rotazione assoluta sul C-2 nelle due molecole: nell'originale è verso

destra R (la rotazione verso sinistra va corretta in destra perchè l'idrogeno è rivolto verso di noi, dalla parte opposta a quella convenzionale). Anche nella molecola B la rotazione a-b-c sul C-2 è verso destra. (Risposta B)

4. Come antidoto nell'avvelenamento da Pb^{2+} può essere utilizzato:

- A) un solfuro solubile per provocare la precipitazione del solfuro di piombo
 B) il mercurio per formare un'amalgama di mercurio e piombo
 C) polvere di zinco per ridurre Pb^{2+} a Pb
 D) il sale di calcio e sodio dell'EDTA per complessare Pb^{2+}

4. Soluzione

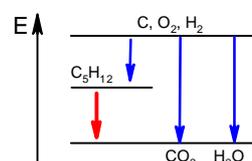
Si può usare EDTA per complessare il Pb^{2+} e portarlo in soluzione per eliminarlo.

(Risposta D)

5. L'entalpia di combustione del pentano, C_5H_{12} , è $-3520 \text{ kJ mol}^{-1}$. L'entalpia di formazione della CO_2 è -395 kJ mol^{-1} e quella dell' H_2O è -286 kJ mol^{-1} . Quale sarà l'entalpia di formazione del pentano?

- A) 2893 kJ mol^{-1}
 B) -171 kJ mol^{-1}
 C) $-2893 \text{ kJ mol}^{-1}$
 D) 171 kJ mol^{-1}

5. Soluzione



La reazione di combustione (freccia rossa) è: $C_5H_{12} + O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 6 H_2O$

Per la legge di Hess si ha: $\Delta H_{\text{comb}} = 5 \Delta H_f CO_2 + 6 \Delta H_f H_2O - \Delta H_f C_5H_{12}$

Quindi: $\Delta H_f C_5H_{12} = 5 \Delta H_f CO_2 + 6 \Delta H_f H_2O - \Delta H_{\text{comb}}$

$\Delta H_f C_5H_{12} = (-5 \cdot 395) + (-6 \cdot 286) - (-3520) = -171 \text{ kJ/mol.}$

(Risposta B)

6. Sottoponendo il toluene all'azione di una corrente di cloro e riscaldando la miscela di reazione si ottiene il cloruro di benzile con resa inferiore al 35%. Quale, fra le seguenti affermazioni, può giustificare la bassa resa della reazione?

- A) si forma acido benzoico
 B) si formano o-clorotoluene e p-clorotoluene
 C) si formano derivati bi- e triclorurati del toluene
 D) si forma pentaclorotoluene

6. Soluzione

Dato che nella reazione entra solo toluene e cloro, manca l'acqua per formare acido benzoico (A errata).

L'alogenazione radicalica in posizione allilica avviene con buone rese usando basse concentrazioni di bromo (più selettivo del cloro) generate da NBS N-bromosuccinimide. In questo modo si impedisce la reazione competitiva di addizione ionica di Br_2 al doppio legame dell'alchene.

Nell'alogenazione radicalica in posizione benzilica del toluene questo problema non c'è perché i doppi legami dell'anello sono meno reattivi con Br_2 di quelli di un alchene e reagiscono solo in presenza di un acido di Lewis.

Inoltre, se il bromo radicale attacca un doppio legame si forma un intermedio instabile che espelle bromo.

Per questo motivo il toluene si alogena in posizione benzilica usando condizioni radicaliche (Cl_2 calore) senza che l'anello venga alogenato.

L'alogenazione avviene sull'anello, invece, usando condizioni ioniche con Cl_2 e un acido di Lewis che generi Cl^+ , l'elettrofilo che attacca i doppi legami dell'anello.

Nelle tre ipotesi B, C, D l'alogenazione è andata sull'anello, cosa che non dovrebbe avvenire in condizioni radicaliche. Questo può avvenire se il calore non è sufficiente per favorire la reazione radicalica, oppure se la concentrazione di cloro è eccessiva. In questo caso si possono alogenare sia la posizione benzilica (più reattiva) sia l'anello, ma così si formano derivati bi e tri clorurati del cloruro di benzile, non del toluene! (Risposta X?)

7. Quale specie contiene un legame covalente di coordinazione?

- A) $H-H$ B) $\left[\begin{array}{c} H-\ddot{O}-H \\ | \\ H \end{array} \right]^+$ C) $H-\ddot{N}-H$ D) $[Hg-Hg]^{2+}$

7. Soluzione

Nello ione ossonio B, l'ossigeno sta donando uno dei suoi doppietti di non legame per legare H^+ . (Risposta B)

8. Per produrre acqua demineralizzata si usano resine a scambio ionico. Quali ioni vengono ceduti dalle resine all'acqua?

- A) Na^+ e Cl^- B) H^+ e Cl^- C) Na^+ e OH^- D) H^+ e OH^-

8. Soluzione

Le resine a scambio ionico per demineralizzare l'acqua contengono due tipi di resine: una scambiatrice di cationi (con gruppi solfonici) e una scambiatrice di anioni (con sali di ammonio quaternari). La prima è stata trattata con un acido e contiene gruppi $R-SO_3^-/H^+$ che cedono H^+ scambiandolo con un altro catione come Na^+ .

La seconda è stata trattata con $NaOH$ e contiene gruppi $R-N(CH_3)_3^+/OH^-$ che cedono OH^- scambiandolo con un altro anione come Cl^- . (Risposta D)

9. Un campione di neon (PA = 20) e uno di azoto (PA = 14) contengono lo stesso numero di moli di gas. Se il campione di azoto pesa 7 kg, quello di neon pesa:

- A) 14 kg
- B) 10 kg
- C) 5 kg
- D) 20 kg

9. Soluzione

La massa molare del neon Ne è 20 g/mol, quella dell'azoto N₂ è 28 g/mol. Il rapporto in massa è: 20/28 = 0,714. Il campione di neon, che contiene lo stesso numero di moli, pesa: 7 · 0,714 = 5 kg. (Risposta C)

10. Quale composto subisce reazioni di sostituzione elettrofila e di addizione nucleofila?

- A) CH₃-C≡CH
- B) CH₃-CH₂-Cl
- C) CH₃-CH₂-CO-CH₃
- D) C₆H₅-CH₂-Cl

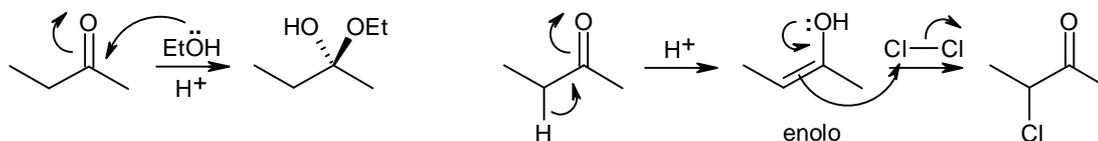
10. Soluzione

Le reazioni di sostituzione elettrofila sono tipiche dei composti aromatici: prima un catione (come Cl⁺) si somma agli elettroni dei doppi legami dell'anello formando un intermedio arenio e poi si elimina H⁺ per formare ancora il doppio legame e conservare l'aromaticità dell'anello.

La molecola aromatica D, però, non può dare reazioni di addizione nucleofila (D errata).

Le reazioni di addizione nucleofila sono tipiche dei chetoni dove un nucleofilo (come un alcol) attacca il carbonio del carbonile senza che venga espulso un gruppo uscente (per esempio, con un alcol si forma un semiacetale).

Il chetone può dare sostituzioni elettrofile? Apparentemente no perchè non ha doppi legami C=C, ma li può formare per tautomeria cheto-enolica. Quindi l'alogenazione in alfa di un chetone (via enolo) è una sostituzione elettrofila nella quale prima viene perso l'idrogeno in alfa al carbonile formando il doppio legame C=C dell'enolo e poi si somma un Cl⁺ al doppio legame sostituendo l'idrogeno perduto. (Risposta C)



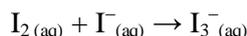
11. Due bombole uguali contengono rispettivamente O₂ e H₂, alla stessa pressione e temperatura. Quale affermazione è FALSA relativamente ai due gas?

- A) il rapporto fra le masse è 16
- B) il rapporto fra i pesi molecolari è 16
- C) il rapporto fra i numeri di molecole è 16
- D) il rapporto fra le densità è 16

11. Soluzione

Le due bombole hanno volume, pressione e temperatura uguali, quindi contengono un uguale numero di moli: $n = PV/RT$. Le masse molari di O₂ e H₂ sono 32 g/mol e 2 g/mol, il rapporto tra le masse molari è 16, il rapporto tra le masse è 16, il rapporto tra le densità è 16 ($d = m/V$). Il numero di molecole è uguale. (Risposta C)

12. La costante di equilibrio per la reazione:



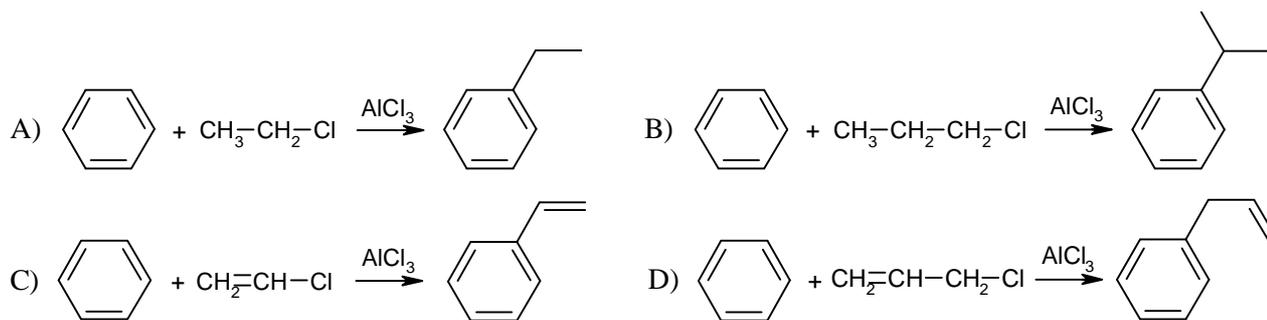
vale $K_{eq} = 10^3$ a 300 K. Qual è il ΔG della reazione?

- A) +17,2 kJ mol⁻¹
- B) -8,31 kJ mol⁻¹
- C) -17,2 kJ mol⁻¹
- D) +8,31 kJ mol⁻¹

12. Soluzione

Il ΔG si ottiene dalla relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,314 \cdot 300 \ln 10^3 = -17,3$ kJ/mol. (Risposta C)

13. Quale alchilazione di Friedel-Crafts avviene con rese più basse?



13. Soluzione

Tutte e quattro le alchilazioni avvengono sul benzene, quindi cerchiamo le differenze tra le molecole che devono diventare l'elettrofilo che attacca il benzene.

Nella reazione A il cloruro di etile viene trasformato in un carbocatione primario che poi forma etilbenzene.

Nella reazione B il cloruro di n-propile forma il carbocatione propilico primario, questo può trasporre per formare il carbocatione isopropilico secondario (più stabile) che poi forma isopropilbenzene.

Nella reazione D il cloruro di allile forma il carbocatione allilico primario (stabile) che poi forma allilbenzene

Nella reazione C il cloruro di vinile forma con molta difficoltà il carbocatione vinilico (molto instabile) per cui lo stirene si deve preparare per altra via, per esempio deidrogenando l'etilbenzene. (Risposta C)

14. Per preparare un fuoco pirotecnico è possibile utilizzare:

- A) zolfo e polvere di carbone
- B) clorato di potassio e nitrato di sodio
- C) nitrato di sodio e polvere di magnesio
- D) cromato di potassio e nitrato di sodio

14. Soluzione

Clorato di potassio e nitrato di sodio sono entrambe sostanze ossidanti che non reagiscono tra loro violentemente per produrre l'effetto pirotecnico. Lo stesso vale per cromato di potassio e nitrato di sodio (B e D errate).

Nitrato di sodio e polvere di magnesio, invece, sono l'uno ossidante, l'altro riducente e danno una reazione molto esotermica. Il magnesio, scaldato dal calore della reazione, emette un'intensa luce bianca. (Risposta C)

15. Quale legame ha il maggiore carattere ionico?

- A) Li-Br
- B) F-F
- C) H-Cl
- D) S-O

15. Soluzione

Litio e bromo appartengono ai gruppi 1 e 17, il primo è un metallo alcalino, l'altro è un alogeno, hanno una forte differenza di elettronegatività, diventano facilmente ioni Li^+ e Br^- e formano un legame ionico. (Risposta A)

16. Aggiungendo 20 g di NH_4Cl a 50 mL di una soluzione al 30% di KOH , la cui densità è 1,287 g/mL, si sviluppa un volume di NH_3 , riferito a TPS, di:

- A) 4,66 L
- B) 7,72 L
- C) 8,37 L
- D) 51,8 L

16. Soluzione

La reazione è: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$

moli (mol) 0,374 0,344 0,344

MM (g/mol) 53,45

massa (g) 20

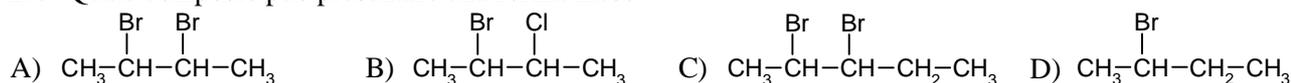
La massa molare di NH_4Cl è: $14 + 4 + 35,45 = 53,45$ g/mol. Le moli di NH_4OH sono: $20/53,45 = 0,374$ mol.

La massa molare di KOH è: $39,1 + 17 = 56,1$ g/mol. La massa di KOH è: $(50 \cdot 1,287) \cdot 0,3 = 19,3$ g.

Le moli di KOH sono: $19,3/56,1 = 0,344$ mol (sono in difetto). Le moli di NH_3 formate sono 0,344 mol.

Il volume di NH_3 a 1 atm e 273 K è: $V = nRT/P$ $V = (0,344 \cdot 0,0821 \cdot 273)/1 = 7,71$ L. (Risposta B)

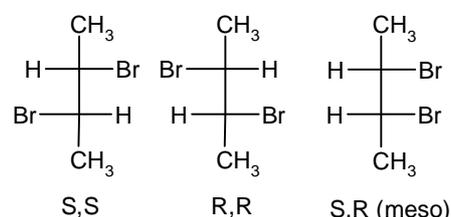
17. Quale composto può presentare una forma meso?



17. Soluzione

Una molecola meso ha due o più centri stereogenici, ma non è chirale (è otticamente inattiva) a causa di una simmetria interna, cioè ha un piano di simmetria e i centri stereogenici sono speculari.

Una molecola meso, quindi, deve essere simmetrica, con i sostituenti corrispondenti uguali.



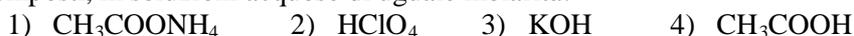
La molecola B ha due sostituenti diversi (B errata).

La molecola C ha due sostituenti uguali, ma è asimmetrica (C errata).

La molecola D ha un solo sostituito (D errata).

La molecola A ha due sostituenti uguali ed è simmetrica, quindi può esistere in due forme, una con i centri stereogenici uguali S,S o R,R (attiva) e una con i centri speculari S,R (meso, inattiva) (Risposta A)

18. Dati i quattro composti, in soluzioni acquose di uguale molarità:



qual è la sequenza di pH crescente delle quattro soluzioni?



18. Soluzione

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ è un sale neutro, HClO_4 è un acido forte, KOH è una base forte, CH_3COOH è un acido debole.

Il pH crescente si ha in: 2) $\text{HClO}_4 < 4) \text{CH}_3\text{COOH} < 1) \text{CH}_3\text{COONH}_4 < 3) \text{KOH}$.

(Risposta A)

19. Quale molecola forma legami idrogeno più forti?



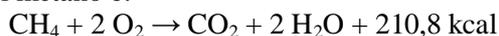
19. Soluzione

I legami idrogeno si realizzano solo con gli atomi più elettronegativi N, O, F.

HF liquido (e anche solido) forma legami idrogeno più intensi di quelli dell'acqua.

(Risposta C)

20. La reazione di combustione del metano è:



La quantità di metano che occorre per scaldare da 15 a 65 °C l'acqua di uno scaldabagno di 120 L è:



20. Soluzione

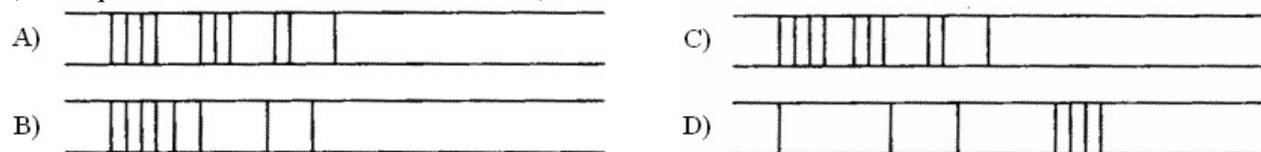
Per scaldare di un grado un litro di acqua serve una kcal, per 120 L servono 120 kcal/°C

Il salto termico è di $65 - 15 = 50$ °C. Il calore necessario è: $Q = 120 \cdot 50 = 6000$ kcal.

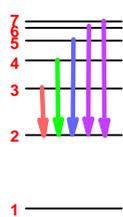
Le moli di metano necessarie sono: $6000/210,8 = 28,463$ mol. La massa è: $28,463 \cdot 16 = 455$ g. (Risposta C)

21. Quale figura ha un andamento simile a quello dello spettro di emissione dell'atomo di idrogeno nel visibile?

(La frequenza è crescente da sinistra a destra)



21. Soluzione



Le righe di emissione dell'idrogeno nel visibile corrispondono alla caduta dell'elettrone da ogni orbita eccitata fino a quella con $n = 2$. La riga a minore energia corrisponde a $E_{3 \rightarrow 2}$, poi si avrà $E_{4 \rightarrow 2}$, $E_{5 \rightarrow 2}$, $E_{6 \rightarrow 2}$, $E_{7 \rightarrow 2}$ ecc. Le orbite più interne hanno energie più spaziate, quindi anche la spaziatura tra le righe $E_{3 \rightarrow 2}$ e $E_{4 \rightarrow 2}$ è maggiore, poi diventa sempre minore con le righe successive. Le righe più spaziate, quindi, sono quelle ad energia minore e si devono trovare a sinistra nel grafico (A, B, C errati). La spaziatura tra le righe dovrebbe circa dimezzare ad ogni passaggio, ma nel grafico D la spaziatura prima dimezza e poi raddoppia: anche D è inesatto. (Risposta D?)

22. Quale alchilazione forma, come intermedio, un carbanione?

- A) alchilazione dello xilene
 B) alchilazione della benzilammina
 C) alchilazione dell'etanolo
 D) alchilazione del propino

22. Soluzione

L'alchilazione di Friedel-Crafts dei composti aromatici forma intermedi carbocationici (A errata).

L'alchilazione delle ammine è una reazione SN2 e quindi non forma intermedi (B errata).

L'alchilazione di Williamson dell'etanolo si realizza via alcossido, che ha un anione sull'ossigeno (C errata).

L'alchilazione del propino si realizza trasformando prima il propino in propinuro, che è un carbanione sul carbonio sp terminale, questo poi attacca un alogenuro alchilico con una SN2. (Risposta D)

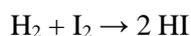
23. In quale composto la percentuale di cloro è più vicina a quella di ossigeno?

- A) HClO B) HClO₂ C) HClO₃ D) HClO₄

23. Soluzione

Il cloro pesa 35,45 u, circa il doppio dell'ossigeno (16 u), quindi Cl e O₂ hanno circa lo stesso peso. (Risposta B)

24. A 490 °C la costante K per l'equilibrio



vale 45,9. Qual è la concentrazione di HI all'equilibrio se si mettono a reagire 1,00 mol di H₂ con 1,00 mol di I₂ in un reattore di 5,00 L?

- A) 2,00 M B) 0,308 M C) 0,148 M D) 0,400 M

24. Soluzione

La reazione è: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$

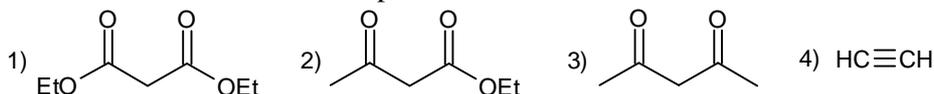
inizio (mol/L) 0,2 0,2 0

equilibrio (mol/L) 0,2-x 0,2-x 2x $K = 4x^2/(0,2-x)^2$

$K(x^2 - 0,4x + 0,04) = 4x^2$ $(K-4)x^2 - 0,4Kx + 0,04K = 0$ $41,9x^2 - 18,36x + 1,836 = 0$

da cui: $x = 0,1544 \text{ M}$ quindi: $[\text{HI}] = 2x = 0,308 \text{ M}$. (Risposta B)

25. La stabilità dei carbanioni derivanti dai composti indicati:



segue l'ordine:

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

25. Soluzione

L'acetilene è leggermente acido ($\text{pK}_a = 25$), ma sono molto più acide le altre tre molecole nelle quali vi è un idrogeno in posizione alfa tra due carbonili. Questi, per risonanza, possono stabilizzare la carica negativa che resta sulla molecola dopo lo strappo di H⁺.



Per valutare la loro acidità confrontiamo, prima, il pK_a dell'acetone (20), con quello dell'acetato di etile (25). Vediamo che l'idrogeno in alfa di un chetone è 10⁵ volte più acido di quello di un estere. Questo dipende dal fatto che il carbonile del chetone stabilizza bene la carica negativa adiacente, mentre il carbonile di un estere lo fa peggio

perchè è impegnato anche nella risonanza con il secondo ossigeno.

Tra i composti dicarbonilici 1, 2 e 3, il più acido è l'acetilacetone 3 (pentan-2,4-dione) perchè ha due chetoni che affiancano il carbonio centrale alfa (ha pK_a 9).

Il composto 2 (estereacetacetico o 3-oxo-butanoato di etile) è il secondo per acidità perchè ha un chetone e un estere che affiancano il carbonio centrale alfa (ha pK_a 11)

Il composto 1 (estere malonico o dietil malonato) è il terzo per acidità perchè ha due esteri che affiancano il carbonio centrale alfa (ha pK_a 13). L'ordine di acidità è quindi: 3 > 2 > 1 > 4. (Risposta A)

26. Quale sostanza è un veleno accumulabile nell'organismo?

- A) ossido di carbonio
 B) acido cloridrico
 C) acido cianidrico
 D) mercurio

26. Soluzione

Il monossido di carbonio è un veleno perchè si lega fortemente al ferro eme dell'emoglobina e dei citocromi e può risultare mortale in alte dosi, ma non si accumula nell'organismo. Nell'ambiente veniamo continuamente in contatto con basse dosi di CO, ma non lo accumuliamo.

L'acido cloridrico è estremamente pericoloso perchè provoca gravi ustioni sulla pelle e nelle mucose, ma non si accumula nell'organismo e lo espelliamo dopo averlo trasformato in sale NaCl.

L'acido cianidrico è un veleno molto pericoloso, lo ione cianuro si lega al ferro eme dell'emoglobina e dei citocromi ancora più fortemente di CO, ma non si accumula nell'organismo e lo espelliamo come sale.

Il mercurio non è un veleno che uccide in pochi minuti come il cianuro, ma si accumula nell'organismo per cui anche l'esposizione a piccole dosi, alla lunga, provoca tremore, parestesia, alterazione della sensibilità e della memoria. Il mercurio inattiva gli enzimi che contengono selenio che sono dei potenti antiossidanti e quindi ci espone al danno ossidativo con effetti gravi e irreversibili. (Risposta D)

27. Qual è la concentrazione di H^+ in una soluzione $2,50 \cdot 10^{-2}$ M di $Ba(OH)_2$?

- A) $5,00 \cdot 10^{-2}$ M
 B) $2,00 \cdot 10^{-5}$ M
 C) $2,00 \cdot 10^{-13}$ M
 D) $4,00 \cdot 10^{-13}$ M

27. Soluzione

$Ba(OH)_2$ libera due ioni OH^- e quindi: $[OH^-] = 2 \cdot 2,50 \cdot 10^{-2} = 5,00 \cdot 10^{-2}$ M

Quindi: $[H^+] = K_w/[OH^-]$ $[H^+] = 10^{-14}/[5,00 \cdot 10^{-2}] = 2,00 \cdot 10^{-13}$ M. (Risposta C)

28. Quale reazione NON è favorita da un ambiente basico?

- A) condensazione aldolica
 B) deidroalogenazione degli alogenoderivati
 C) sostituzione degli H in alfa al carbonile
 D) idratazione degli alcheni

28. Soluzione

La condensazione aldolica è catalizzata dalle basi e forma un enolato come intermedio.

La deidroalogenazione degli alogenuri alchilici è un'eliminazione E2 di HCl ed è innescata dallo strappo di H^+ da parte di una base forte e ingombrata come tBuOK (ingombrata per non dare SN2).

Anche la sostituzione in alfa al carbonile è innescata dalle basi e ha un enolato come intermedio.

L'idratazione degli alcheni si fa in ambiente acido con H_2O e H_2SO_4 e avviene per attacco dell'acqua sul carbocatione intermedio. In ambiente basico non avviene. (Risposta D)

29. Quale valore approssima meglio la concentrazione di ioni H^+ in una soluzione 6 M di H_2SO_4 ?

- A) 6 M B) 12 M C) 3 M D) 8 M

29. Soluzione

Una soluzione 6 M di H_2SO_4 contiene circa due terzi di acqua, quindi l'acido solforico è dissociato in H^+ e HSO_4^- . Quest'ultimo è un acido abbastanza debole, quindi la concentrazione di H^+ è 6 M. (Risposta A)

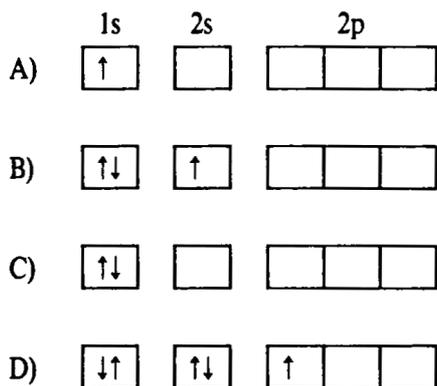
30. Le entalpie standard di formazione per il biossido di carbonio e l'acido formico sono $-393,7$ kJ mol⁻¹ e $-409,2$ kJ mol⁻¹ rispettivamente. Indicare la variazione di entalpia per la reazione:

- $H_{2(g)} + CO_{2(g)} \rightarrow HCOOH_{(l)}$
- A) $-802,9$ kJ mol⁻¹ B) $-15,5$ kJ mol⁻¹ C) $+15,5$ kJ mol⁻¹ D) $+802,9$ kJ mol⁻¹

30. Soluzione

Per la legge di Hess: $\Delta H_{\text{reazione}} = \sum \Delta H_{\text{f rodotti}} - \sum \Delta H_{\text{f reagenti}}$ quindi: $\Delta H = \Delta H_{\text{f HCOOH}} - \Delta H_{\text{f CO}_2}$
 $\Delta H = -409,2 + 393,7 = -15,5$ kJ mol⁻¹ (Risposta B)

31. La figura mostra le configurazioni elettroniche nello stato fondamentale di quattro diversi elementi. Quale fra essi avrà la più alta energia di prima ionizzazione?



31. Soluzione

I gas nobili hanno le energie di ionizzazione più alte perchè hanno un guscio elettronico stabile (ottetto).

Tra i gas nobili l'elio ($1s^2$) è quello con EI massima.

(Risposta C)

32. La purificazione di una proteina globulare impura di sali minerali può essere realizzata mediante:

- A) cristallizzazione da acqua
- B) elettroforesi
- C) cromatografia di esclusione molecolare
- D) cromatografia a scambio ionico

32. Soluzione

La tecnica di laboratorio più usata per purificare una proteina dai sali in soluzione è la gel filtrazione, o cromatografia di esclusione molecolare, nella quale la proteina (che ha grandi dimensioni molecolari) non entra nelle porosità dei granuli della fase stazionaria e quindi esce per prima dalla colonna, mentre i sali e altre piccole molecole entrano nei pori, fanno un percorso molto più lungo ed escono più tardi dalla colonna. (Risposta C)

33. Quale coppia acido-base può essere più convenientemente usata per preparare una soluzione tampone a pH 7,5?

- A) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
- B) $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
- C) $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$
- D) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

33. Soluzione

Una soluzione tampone è efficiente se opera ad un pH vicino al pK_a della coppia acido base.

L'acido acetico (pK_a 4,7), il solfato acido (pK_a 1,9) e lo ione ammonio (pK_a 9,3), quindi, non vanno bene

La coppia $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ con $\text{pK}_a = 7,2$ è quella giusta.

(Risposta B)

34. Una miscela di fosfati ha pH 3. La miscela è costituita da:

- A) $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
- B) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- C) $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$
- D) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PO}_4^{3-}$

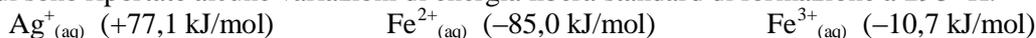
34. Soluzione

Una soluzione tampone è efficiente se opera ad un pH vicino al pK_a della coppia acido base.

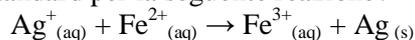
La coppia $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ con $\text{pK}_a = 2,1$ è quella giusta.

(Risposta B)

35. Qui sono riportate alcune variazioni di energia libera standard di formazione a 298 °K:



Qual è la variazione di energia libera standard per la seguente reazione?



- A) $+2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- B) $-18,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- C) $-2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- D) $+18,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

35. Soluzione

Per la legge di Hess: $\Delta G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum \Delta_f G^\circ_{\text{reagenti}}$ quindi: $\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - \Delta_f G^\circ_{\text{Ag}^+} - \Delta_f G^\circ_{\text{Fe}^{2+}}$

$$\Delta G^\circ = -10,7 - 77,1 + 85,0 = -2,8 \text{ kJ/mol}$$

(Risposta C)

36. La distanza fra ioni adiacenti di carica opposta in RbCl è 3,285 Å, in KCl è 3,139 Å, e in KBr è 3,293 Å. Quale sarà la distanza fra ioni adiacenti di carica opposta in RbBr?

- A) 3,439 Å
 B) 3,147 Å
 C) 3,131 Å
 D) 3,447 Å

36. Soluzione

Le distanze date sono la somma dei raggi ionici: $(r_{\text{Rb}} + r_{\text{Cl}}) = 3,285$ $(r_{\text{K}} + r_{\text{Cl}}) = 3,139$ $(r_{\text{K}} + r_{\text{Br}}) = 3,293$.
 $(r_{\text{Rb}} + r_{\text{Br}}) = (r_{\text{Rb}} + r_{\text{Cl}}) + (r_{\text{K}} + r_{\text{Br}}) - (r_{\text{K}} + r_{\text{Cl}})$ $(r_{\text{Rb}} + r_{\text{Br}}) = 3,285 + 3,293 - 3,139 = 3,439$ Å. (Risposta A)

37. La solubilità di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{ps}} = 1,5 \cdot 10^{-11}$) è maggiore in:

- A) acqua pura
 B) in una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $2,0 \cdot 10^{-2}$ M
 C) in una soluzione tampone a pH = 10
 D) in una soluzione di HCl $1,0 \cdot 10^{-2}$ M

37. Soluzione

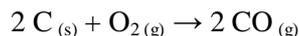
In acqua: $K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$. La solubilità vale: $s = (K_{\text{ps}}/4)^{1/3} = 1,55 \cdot 10^{-4}$ M

In una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ la solubilità è minore per la presenza di OH^- .

In una soluzione tampone a pH 10, la solubilità è lievemente migliore che in acqua pura

Con HCl 10^{-2} M, la reazione acido-base fa sciogliere $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ per ottenere pH 7, poi se ne scioglierà altro fino alla K_{ps} , quindi la solubilità è molto maggiore che in acqua pura. (Risposta D)

38. Nel seguente sistema all'equilibrio:



- A) la K_{eq} della reazione è $K_{\text{p}} = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{O}_2}$
 B) l'equilibrio del sistema dipende dalla quantità di C
 C) un aumento di O_2 sposta l'equilibrio verso sinistra
 D) la pressione di CO non dipende dalla temperatura del sistema.

38. Soluzione

L'equilibrio del sistema non dipende dalla quantità di C perchè è solido, quindi ha un'attività fissa uguale a 1.

Un aumento di O_2 sposta l'equilibrio verso destra (non a sinistra).

La pressione di CO dipende dalla temperatura perchè la K_{p} dipende dalla temperatura.

Solo A è esatta, infatti: $K_{\text{p}} = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{O}_2}$. (Risposta A)

39. Quale reazione NON è utilizzata per la protezione di gruppi funzionali nelle sintesi organiche?

- A) sintesi di acetali
 B) alchilazione
 C) acilazione
 D) esterificazione

39. Soluzione

Le reazioni usate per proteggere un gruppo funzionale devono essere facilmente reversibili.

La sintesi di acetali, usata per proteggere aldeidi e chetoni, è reversibile.

L'acilazione (per proteggere ammine e alcoli) e l'esterificazione (per proteggere acidi) sono reversibili.

L'alchilazione forma nuovi legami col carbonio di una catena alchilica che non si possono tagliare con facilità, quindi non è reversibile e non può essere usata per proteggere gruppi funzionali. (Risposta B)

40. Il potenziale di una semipila Fe^{2+}/Fe a 25 °C è: $E = -0,53$ V ($E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44$ V).

L'attività dello ione Fe^{2+} nella semipila è circa:

- A) $1,0 \cdot 10^{-2}$ B) $1,5 \cdot 10^{-1}$ C) 10,5 D) $1,0 \cdot 10^{-3}$

40. Soluzione

Il potenziale della semipila vale: $E = E^\circ + (0,059/2)\log[\text{Fe}^{2+}]$ da cui: $\log[\text{Fe}^{2+}] = (E - E^\circ)/(0,059/2)$

$\log[\text{Fe}^{2+}] = (-0,53 + 0,44)/0,0295$ $\log[\text{Fe}^{2+}] = -3,05$ quindi: $[\text{Fe}^{2+}] = 8,9 \cdot 10^{-4}$ M. (Risposta D)

41. Di seguito sono riportate le strutture elettroniche di argon, ferro, selenio e di un elemento incognito. Qual è la struttura elettronica dell'elemento incognito?

- A) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
 B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
 D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$

41. Soluzione

L'argon ha l'ottetto completo nel guscio 3: $3s^2 3p^6$ (B)

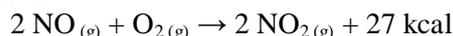
Il ferro ha 6 elettroni in 3d: $3d^6 4s^2$ (A)

Il selenio ha 4 elettroni in 4p: $4s^2 4p^4$ (D)

L'elemento X è C: $3d^{10} 4s^2$ (Zn).

(Risposta C)

42. Si consideri la reazione all'equilibrio:



Il numero di moli di NO_2 viene aumentato:

- A) per aggiunta di NO
 B) per aumento della temperatura del sistema
 C) per sottrazione di O_2
 D) per aumento del volume del recipiente

42. Soluzione

L'aumento della concentrazione di un reagente (NO) spinge la reazione verso i prodotti (NO_2) (A corretta)

L'aumento di temperatura in una reazione esotermica la spinge a sinistra (B errata)

La diminuzione della concentrazione di un reagente (O_2) spinge la reazione a sinistra (C errata)

L'aumento di volume (diminuzione di P) spinge la reazione a sinistra (2 mol \rightarrow 3 mol) (D errata). (Risposta A)

43. Il pH di una soluzione acquosa di HCl 10^{-2} M è 2, quello di una soluzione diluita di HCl $5 \cdot 10^{-8}$ M è 6,89. Quale, fra le seguenti affermazioni è corretta?

- A) l'acido cloridrico non è un acido forte
 B) in soluzioni diluite non si deve tenere conto del contributo degli ioni H_3O^+ provenienti dall'acqua.
 C) il valore 6,89 è il pH della sola acqua
 D) per il calcolo del pH si deve tenere conto della relazione $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

43. Soluzione

Gli H^+ prodotti dalla dissociazione dell'acqua (10^{-7} M) sono così pochi che si possono trascurare con le usuali concentrazioni di HCl. Se, però, la concentrazione di HCl è minore di 10^{-6} M (come in questo caso) bisogna tenerne conto, quindi, bisogna considerare la K_w dell'acqua e il bilancio ionico in soluzione. (Risposta D)

44. Quali prodotti si ottengono agli elettrodi per elettrolisi di una soluzione acquosa di CuCl_2 ?

- A) H_2 e O_2 B) H_2 e Cl_2 C) Cu e O_2 D) Cu e Cl_2

44. Soluzione

Al catodo si ha la riduzione $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ con $E^\circ = +0,34$ V (invece di $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ con $E^\circ = 0$ V).

All'anodo si ha l'ossidazione $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2$ con $E^\circ = +1,23$ V (invece di $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ con $E^\circ = +1,36$ V). (Risposta C)

45. Indicare l'espressione della costante di equilibrio per la reazione:



- A) $K_{eq} = [\text{O}_2]^{\frac{3}{2}}$ B) $K_{eq} = \left[\frac{3}{2} \text{O}_2 \right]^{\frac{3}{2}}$ C) $K_{eq} = \frac{1}{[3\text{O}_2]^{\frac{3}{2}}}$ D) $K_{eq} = [\text{KCl}][\text{O}_2]^{\frac{3}{2}}$

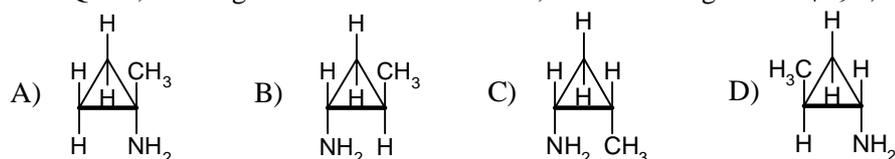
45. Soluzione

Le sostanze solide hanno attività uguale ad uno e non entrano nella K_{eq} (D errata).

Nell'espressione della K_{eq} entra solo la concentrazione di O_2 elevata al suo coefficiente.

(Risposta A)

46. Quale, fra i seguenti isomeri di struttura, con formula grezza C_4H_9N , NON presenta attività ottica?



46. Soluzione

Il composto privo di attività ottica è il composto A che ha un piano di simmetria verticale.

(Risposta A)

47. Quale delle seguenti reazioni ha luogo in soluzione acquosa?

- A) $Fe^{2+} + Li \rightarrow Li^+ + Fe^{3+}$
 B) $Fe^{3+} + Li \rightarrow Li^+ + Fe^{2+}$
 C) $Fe^{2+} + Li^+ \rightarrow Li + Fe^{3+}$
 D) $Fe + Li^+ \rightarrow Li + Fe^{2+}$

47. Soluzione

Il litio metallico non si può formare in soluzione acquosa dove si ossiderebbe riducendo H^+ ad H_2 (C e D errate). Se il litio si ossida a Li^+ , un'altra specie si deve ridurre ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) (A errata).

(Risposta B)

48. La concentrazione di una soluzione di NH_4Cl è $1,8 \cdot 10^{-1}$ M. La soluzione è:

- A) basica e il pH è 10
 B) acida e il pH è 6
 C) acida e il pH è 5
 D) basica e il pH è 9

48. Soluzione

Lo ione ammonio è leggermente acido e libera H^+ secondo la: $NH_4^+ \rightarrow H^+ + NH_3$ ($pK_a = 9,3$) (A e D errate).

La K_b di NH_3 vale $1,8 \cdot 10^{-5}$. La K_a di NH_4^+ vale: $K_a = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = (1/1,8) \cdot 10^{-9}$.

Per un acido debole vale: $[H^+] = (K_a C)^{1/2}$ Quindi: $[H^+] = [(1/1,8) \cdot 10^{-9} \cdot 1,8 \cdot 10^{-1}]^{1/2}$

$[H^+] = (10^{-10})^{1/2} = 10^{-5}$ M da cui: pH = 5.

(Risposta C)

49. Quale serie di metalli è disposta secondo l'ordine crescente del potere riducente?

- A) Cu, Ni, Zn, Al B) Al, Zn, Ni, Cu C) Ni, Zn, Cu, Al D) Zn, Cu, Al, Ni

49. Soluzione

Il potere riducente si misura col potenziale di riduzione E° . La specie col potenziale minore ha più tendenza ad ossidarsi, è più riducente. L'ordine è: Cu (+0,34 V) < Ni (-0,25 V) < Zn (-0,76 V) < Al (-1,66 V). (Risposta A)

50. La conducibilità specifica di una soluzione 10^{-3} N di CH_3COOH a $25^\circ C$ è $\chi = 47 \cdot 10^{-3} \text{ mS cm}^{-1}$.

La conducibilità equivalente Λ_{eq} della soluzione è:

- A) $158 \text{ S cm}^2 \text{ N}^{-1}$ B) $200 \cdot 10^2 \text{ S cm}^2 \text{ N}^{-1}$ C) $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^2 \text{ N}^{-1}$ D) $47 \text{ S cm}^2 \text{ N}^{-1}$

50. Soluzione

La conducibilità specifica χ di una soluzione è misurata in una cella con elettrodi distanti 1 cm, con area di 1 cm^2 .

La conducibilità equivalente Λ_{eq} di una soluzione è misurata in una cella con elettrodi distanti 1 cm, ma così estesi da contenere un equivalente di soluzione ($\Lambda_{eq} = \chi V_{eq}$).

Sapendo che: $N = eq/V$ si ottiene: $V = eq/N$ con 1 equivalente: $V_{eq} = 1/N$ litri o $V_{eq} = 1000/N \text{ cm}^3$

Quindi da: $\Lambda_{eq} = \chi V_{eq}$ si ha: $\Lambda_{eq} = \chi \cdot 1000/N$ $\Lambda_{eq} = 47 \cdot 10^{-6} \cdot 1000/10^{-3} = 47 \text{ S cm}^2/N$. (Risposta D)

51. La soluzione A ha pH 3 e la soluzione B ha pH 6:

- A) la concentrazione idrogenionica di A è 1000 volte quella di B
 B) la concentrazione idrogenionica di A è 1/1000 di quella di B
 C) la soluzione B è più acida di A
 D) la concentrazione idrogenionica di A è 1/3 di quella di B

51. Soluzione

Con pH 3 si ha: $[H^+] = 10^{-3}$ M. Con pH 6 si ha: $[H^+] = 10^{-6}$ M quindi: $[H^+]_A = 1000 [H^+]_B$. (Risposta A)

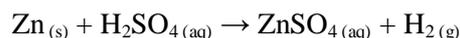
52. Quando una soluzione acquosa diluita di KMnO_4 viene fatta gocciolare da una buretta in un becker contenente una soluzione acquosa diluita di acido ossalico e di acido solforico, la velocità di reazione aumenta considerevolmente man mano che si aggiunge il permanganato. Qual è la spiegazione di questo fatto?

- A) gli ioni Mn^{2+} che si formano catalizzano la reazione
 B) il pH della soluzione nel becker aumenta
 C) è necessaria una certa concentrazione di ioni permanganato affinché la reazione possa procedere
 D) la reazione è esotermica e il calore che si libera fa aumentare la velocità

52. Soluzione

Gli ioni Mn^{2+} che si formano catalizzano la reazione che, quindi, aumenta di velocità. (Risposta A)

53. Indicare il volume di H_2SO_4 0,1 M necessario per sciogliere completamente 3,27 g di zinco secondo la reazione:



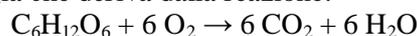
- A) 500 mL B) 250 mL C) 750 mL D) 1000 mL

53. Soluzione

Le moli di Zn sono: $3,27/65,38 = 50$ mmol. Servono 50 mmol di moli di H_2SO_4 per completare la reazione.

Le moli di H_2SO_4 sono: $n = MV$ quindi: $V = n/M = 50/0,1 = 500$ mL. (Risposta A)

54. Per volare, un'ape utilizza l'energia che deriva dalla reazione:



Volando in estate (40 °C e 1 atm), l'ape consuma 100 mL/h di O_2 . Quale sarà la minima quantità di glucosio di cui necessita l'ape per un'ora di volo?

- A) 134 mg B) 117 mg C) $117 \cdot 10^3$ mg D) 701 mg

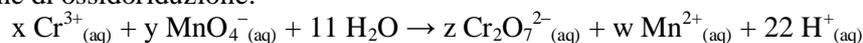
54. Soluzione

Le moli di O_2 consumate in un'ora sono: $n = PV/RT$ $n = (1 \cdot 0,1)/(0,0821 \cdot 313) = 3,89 \cdot 10^{-3}$ mol.

Le moli di glucosio sono: $3,89 \cdot 10^{-3}/6 = 6,49 \cdot 10^{-4}$ mol.

La MM di $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ è: $6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16 = 180$ g/mol. La massa è: $180 \cdot 6,49 \cdot 10^{-4} = 117$ mg. (Risposta B)

55. Data l'equazione di ossidoriduzione:

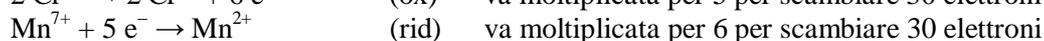
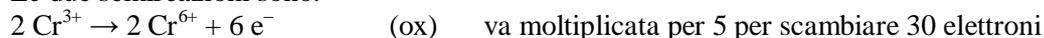


Quali valori di x, y, z, w figurano nell'equazione bilanciata?

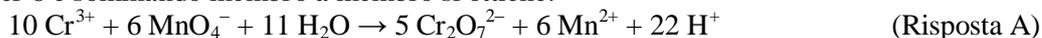
- A) x = 10, y = 6, z = 5, w = 6
 B) x = 5, y = 3, z = 5, w = 3
 C) x = 6, y = 10, z = 6, w = 5
 D) x = 3, y = 5, z = 3, w = 5

55. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 5 e per 6 e sommando membro a membro si ottiene:



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato