

Giochi della Chimica 1991

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Uno dei sistemi tampone del sangue è costituito da CO_2 e HCO_3^- . Quale deve essere approssimativamente il rapporto $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$ affinché il pH risulti 7,4?

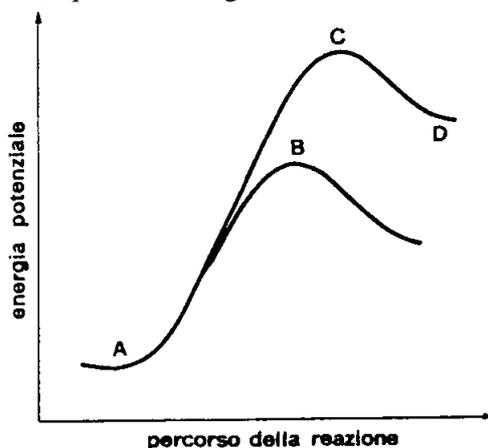
- A) $1,2 \cdot 10^{-3}$ B) $9,0 \cdot 10^{-2}$ C) 11 D) 850

1. Soluzione

Per la reazione: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $K_a = 4,2 \cdot 10^{-7}$ quindi: $\text{p}K_a = 6,377$

Il pH di una soluzione tampone è: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log(\text{base/acido})$ $\text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$. Quindi:
 $\log[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{pH} - \text{p}K_a = 7,4 - 6,377 = 1,023$ Da cui: $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10,5$. (Risposta C)

2. Relativamente al seguente diagramma, che esprime la variazione dell'energia potenziale durante la protonazione del propene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, quale delle seguenti affermazioni NON è vera?



- A) al punto A corrisponde l'energia potenziale del propene
 B) al punto B corrisponde l'energia di attivazione relativa al carbocatione isopropilico
 C) al punto C corrisponde l'energia di attivazione relativa al carbocatione propilico
 D) al punto D corrisponde l'energia potenziale del carbocatione più stabile

2. Soluzione

Il diagramma mostra solo la prima parte della reazione, quella relativa alla formazione dei due possibili carbocationi: il primario (propilico) è quello a più alta energia (D), il secondario (isopropilico) è quello ad energia minore (senza lettera). I punti B e C corrispondono alle energie di attivazione per formarli. (Risposta D)

3. In quale delle sequenze riportate gli ioni Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} si susseguono secondo l'ordine decrescente della loro forza di attrazione (ione-dipolo) con le molecole di acqua?

- A) $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ B) $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$
 C) $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ D) $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

3. Soluzione

La forza di attrazione ione-dipolo con l'acqua è tanto più forte quanto più la carica positiva è alta e concentrata.

Gli ioni di piccole dimensioni hanno la carica più concentrata, quindi i primi due sono $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$.

Poi vengono gli ioni di dimensioni maggiori: $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$.

(Risposta A)

4. Relativamente alla trasformazione: $2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$
 che avviene in un reattore di volume V, l'espressione della velocità della reazione risulta:

$$v = k [\text{NO}_{(g)}]^2 [\text{O}_{2(g)}]$$

Quale delle seguenti modifiche provoca il maggiore incremento della velocità?

- A) raddoppio di $[\text{NO}_{(g)}]$ B) raddoppio di $[\text{O}_{2(g)}]$
 C) dimezzamento della pressione D) dimezzamento del volume V

4. Soluzione

Dimezzando il volume, raddoppiano le concentrazioni sia di NO sia di O_2 , la velocità v diventa 8v. (Risposta D)

5. Aggiungendo a ciascuna delle soluzioni riportate 1 mol di idrogenosolfato di sodio NaHSO_4 (s), quale di esse presenta la maggiore concentrazione molare di ioni HSO_4^- (aq)?

- A) 1 dm³ di HCl (aq) 1 M
 B) 1 dm³ di NaOH (aq) 1 M
 C) 1 dm³ di NaHCO_3 (aq) 1 M
 D) 1 dm³ di NaCl (aq) 1 M

5. Soluzione

L'acido HSO_4^- ha una $K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$, quindi è un acido di media forza.

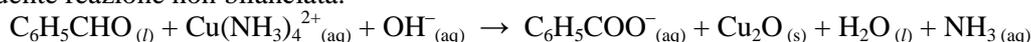
HSO_4^- in ambiente basico (NaOH o NaHCO_3) si deprotona completamente formando SO_4^{2-} (B e D errate).

Sciolto in ambiente neutro (NaCl), si dissocia parzialmente: $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ e produce:

$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}^+] \approx (K_a C)^{1/2} = (1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 1)^{1/2} = 0,11 \text{ M}$. Quindi $[\text{HSO}_4^-] = 1 - 0,11 = 0,89 \text{ M}$

HSO_4^- in ambiente acido (HCl) si può protonare parzialmente: $\text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ ma, dato che H_2SO_4 è un acido molto forte, si forma solo una quantità minima di H_2SO_4 e quindi $[\text{HSO}_4^-] \approx 1 \text{ M}$. (Risposta A)

6. Nella seguente reazione non bilanciata:

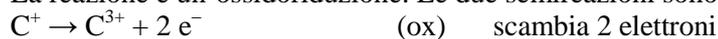


il coefficiente dello ione idrossido OH^- (aq) è:

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

6. Soluzione

La reazione è un'ossidazione. Le due semireazioni sono:



Sommando membro a membro e completando il bilanciamento, si ottiene:



7. Quale delle seguenti trasformazioni NON passa per un intermedio carbocationico?

- A) sostituzione elettrofila aromatica
 B) sostituzione nucleofila aromatica
 C) addizione elettrofila sul $-\text{C}=\text{C}-$
 D) sostituzione nucleofila $\text{S}_{\text{N}}1$ su $\text{R}-\text{X}$

7. Soluzione

La sostituzione elettrofila aromatica forma un intermedio carbocatione arenio.

L'addizione elettrofila al doppio legame degli alcheni forma un carbocatione intermedio.

La sostituzione nucleofila $\text{S}_{\text{N}}1$ sugli alogenuri alchilici passa per la formazione del carbocatione.

La sostituzione nucleofila aromatica forma un intermedio carbanione nell'anello. (Risposta B)

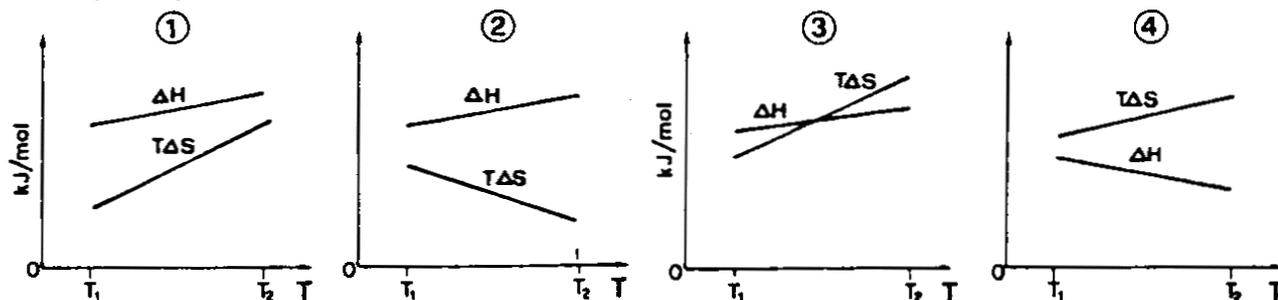
8. Cosa esprime il termine "risonanza" in chimica?

- A) un concetto necessario per giustificare la struttura geometrica
 B) un concetto necessario per ovviare alla inadeguatezza di una singola struttura di Lewis
 C) un fenomeno consistente nella delocalizzazione degli elettroni π
 D) un equilibrio tra strutture di Lewis differenti per la disposizione dei legami

8. Soluzione

La risonanza è stata introdotta dalla teoria VB (del legame di valenza) per ovviare all'inadeguatezza di una singola struttura di Lewis quando la disposizione degli elettroni si poteva fare in più modi diversi. La molecola vera non è nessuna delle diverse forme limite che si possono disegnare, ma è una via di mezzo tra queste (un ibrido) e gli elettroni non sono prima in un posto e poi in un altro, ma sono distribuiti contemporaneamente in tutte le posizioni possibili. L'energia della molecola vera è minore di quella di ciascuna delle forme limite. (Risposta B)

9. I seguenti grafici:



rappresentano le variazioni di ΔH e di $T\Delta S$ fra le temperature T_1 e T_2 relativamente a quattro diverse reazioni. Quale dei grafici riguarda una reazione spontanea in tutto l'intervallo di temperatura $T_1 \div T_2$?

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

9. Soluzione

Una reazione spontanea ha $\Delta G < 0$ cioè: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ Quindi: $T\Delta S > \Delta H$. (Risposta D)

10. A T costante, la massa di gas G disciolta in una data massa di solvente liquido L è proporzionale alla:

- A) tensione di vapore del solvente L
 B) tensione di vapore della soluzione G-L
 C) pressione parziale del gas G
 D) superficie libera del solvente L

10. Soluzione

A parità di condizioni, maggiore è la pressione parziale del gas G sopra il liquido, maggiore è la quantità di gas G che va in soluzione. (Risposta C)

11. Il pH di una soluzione acquosa $5,0 \cdot 10^{-2}$ M di diossido di zolfo SO_2 è circa:

- A) 1,5 B) 2,0 C) 2,4 D) 4,5

11. Soluzione

In acqua SO_2 forma acido solforoso H_2SO_3 che si può dissociare: $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ (con $K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$)

Per un acido debole vale: $[\text{H}^+] = (K_a C)^{1/2}$ quindi: $[\text{H}^+] = (1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 5,0 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 2,45 \cdot 10^{-2}$ M.

Da cui: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2,45 \cdot 10^{-2}) = 1,6$.

(Risposta A)

12. L'immissione di metano nell'atmosfera può provocare, a lungo termine, l'aumento:

- A) della temperatura
 B) dell'acidità delle piogge
 C) dell'eutrofizzazione
 D) dell'inquinamento delle falde acquifere

12. Soluzione

Il metano assorbe in modo significativo nell'infrarosso ($\text{C-H str} = 2950 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C-H ben} = 1380 \text{ cm}^{-1}$), quindi il metano è un gas serra anche più pericoloso di CO_2 e provoca un aumento della temperatura dell'atmosfera per effetto serra. (Risposta A)

13. Quale delle seguenti specie chimiche presenta la maggiore permeabilità verso una membrana cellulare?

- A) Cl^- B) Na^+ C) OC(C(=O)[O-])[NH3+] D) c1ccc2c(c1)c[nH]2

13. Soluzione

La membrana cellulare è composta da un doppio strato di fosfolipidi, quindi è più permeabile alle piccole molecole apolari come l'indolo D. Per il passaggio di ioni servono speciali canali ionici formati da proteine, per l'ingresso di aminoacidi le cellule usano l'endocitosi, cioè inglobano la molecola in una piccola vescicola. (Risposta D)

14. In un sistema in equilibrio costituito da una mole di ghiaccio e una mole di acqua le due fasi hanno uguale:
 A) energia interna B) entalpia C) entropia D) energia libera

14. Soluzione

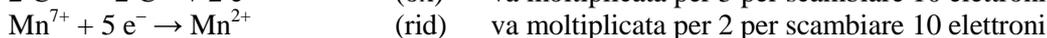
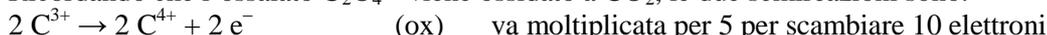
In un sistema all'equilibrio, si ha $\Delta G = 0$, cioè acqua e ghiaccio devono avere uguale energia libera. (Risposta D)

15. Nella reazione di ossidoriduzione fra lo ione ossalato $C_2O_4^{2-}$ (aq) e lo ione permanganato MnO_4^- (aq) in soluzione acida, qual è la quantità di MnO_4^- (aq) equivalente a 0,50 moli di $C_2O_4^{2-}$ (aq)?

- A) 0,10 mol B) 0,20 mol C) 0,25 mol D) 0,50 mol

15. Soluzione

Ricordando che l'ossalato $C_2O_4^{2-}$ viene ossidato a CO_2 , le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 5 e per 2, la prima parte della reazione è: $5 C_2O_4^{2-} + 2 MnO_4^- \dots \rightarrow \dots$

Il rapporto in moli è 5:2, quindi con 0,5 mol di ossalato reagiscono 0,2 mol di MnO_4^- . (Risposta B)

16. In una soluzione acquosa tampone equimolare di diidrogenofosfato $H_2PO_4^-$ e monoidrogenofosfato HPO_4^{2-} , quale dei seguenti amminoacidi è presente in misura maggiore nella forma anionica?

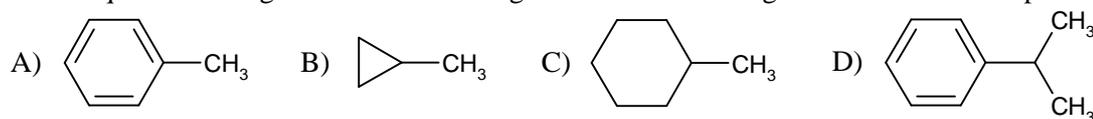
- A) treonina ($pH_i = 6,53$) B) glicina ($pH_i = 5,97$)
 C) alanina ($pH_i = 6,02$) D) serina ($pH_i = 7,29$)

16. Soluzione

Il pH di una soluzione tampone è: $pH = pK_a - \log([acido]/[base])$. Se $[acido] = [base]$ $\log([acido]/[base]) = 0$ e quindi $pH = pK_a$ dell'acido $H_2PO_4^-$. Questo ha una $K_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$ e quindi: $pH = pK_a = 7,2$.

Un amminoacido si trova in forma anionica se il pH della soluzione è più basico del suo pH isoelettrico, quindi quanto più il suo pH isoelettrico è minore di 7,2. Qui il pH_i minore è quello della glicina (5,97). (Risposta B)

17. In quale delle seguenti molecole tutti gli atomi di carbonio giacciono in un unico piano?

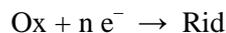


17. Soluzione



La struttura 3D di queste molecole rivela che solo il toluene (A) ha tutti i carboni in un unico piano. (Risposta A)

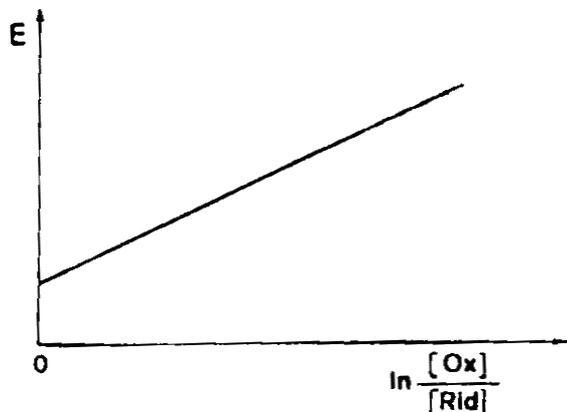
18. Nel seguente diagramma: è riportato il valore del potenziale dell'elettrodo in funzione di $\ln([Ox]/[Rid])$ per la semireazione:



Il coefficiente angolare della retta è $1,28 \cdot 10^{-2}$ V.

Qual è il valore di n?

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



18. Soluzione

Riscrivendo l'equazione: $E = E^0 + (RT/nF)\ln(Ox/Rid)$ come: $y = mx + q$ si ha: $E = (RT/nF)\ln(Ox/Rid) + E^0$

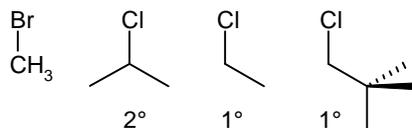
Il coefficiente angolare è: $(RT/nF) = 1,28 \cdot 10^{-2}$ Da cui si ricava: $n = RT/(1,28 \cdot 10^{-2} F)$

Quindi: $n = (8,314 \cdot 298)/(1,28 \cdot 10^{-2} \cdot 96485)$ cioè: $n = 2$. (Risposta B)

19. Quale dei seguenti alogenuri alchilici, a parità di condizioni, presenta la maggiore energia di attivazione nella reazione S_N2 con lo ione metossido CH_3O^- ?

- A) CH_3Br B) $(CH_3)_2CHCl$ C) CH_3CH_2Cl D) $(CH_3)_3CCH_2Cl$

19. Soluzione



L'alogenuro più reattivo è il bromuro di metile nel quale l'ingombro sterico verso l'attacco dello ione metossido è minimo. Poi vengono le due ultime molecole che sono alogenuri primari. La molecola con il maggior ingombro sterico è l'alogenuro secondario 2-cloropropano. (Risposta B)

20. Quale dei seguenti composti non è contenuto nei prodotti dietetici dolcificanti?

- A) glutammato sodico B) saccarina C) aspartame D) D-fruttosio

20. Soluzione

Saccarina, aspartame e D-fruttosio sono dolcificanti sintetici. Il glutammato è un amminoacido che è anche un neurotrasmettitore ed è usato in cucina nei dadi per aumentare il sapore dei piatti di carne. (Risposta A)

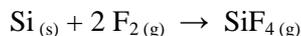
21. Quale delle sequenze riportate indica la formula del composto, la sua ibridazione e la sua geometria molecolare?

- A) BCl_3 / sp / lineare
 B) $HgCl_2$ / sp^2 / tetraedrica
 C) SF_6 / sp^3d^2 / ottaedrica
 D) NH_3 / sp^3 / triangolare equilatera

21. Soluzione

BCl_3 è planare trigonale (sp^2); $HgCl_2$ è lineare (sp); NH_3 è piramidale trigonale (sp^3); SF_6 è ottaedrica (sp^3d^2). I sei elettroni di valenza dello zolfo legano i sei atomi di fluoro, le sei coppie di elettroni di legame si dispongono ad ottaedro regolare e usano sei orbitali: oltre ai 4 orbitali sp^3 usano anche 2 orbitali d. (Risposta C)

22. La variazione di entalpia ΔH°_{form} relativa alla reazione di formazione del tetrafluoruro di silicio:



è $-1550 \text{ kJ mol}^{-1}$. Qual è il valore della variazione di energia interna di formazione ΔE°_{form} ?

- A) $-1550 \text{ kJ mol}^{-1}$
 B) $-1547 \text{ kJ mol}^{-1}$
 C) $-1545 \text{ kJ mol}^{-1}$
 D) $926,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

22. Soluzione

La variazione di energia interna è: $\Delta U = Q_{assorbito} + W_{subito} = \Delta H - P\Delta V$

$P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. $\Delta V = \Delta n RT/P = (-1)(0,0821 \cdot 298)/1 = -24,46 \text{ L} = -24,46 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

$P\Delta V = -1,013 \cdot 10^5 \cdot 24,46 \cdot 10^{-3} = -2,478 \text{ kJ/mol}$. $\Delta U = -1550 + 2,478 = -1547 \text{ kJ/mol}$. (Risposta B)

23. Quali delle seguenti modifiche hanno influenza sulla tensione di vapore di un liquido puro?

1. variazione della superficie libera
2. variazione della temperatura
3. aggiunta di un soluto
4. variazione della sua massa
5. variazione del volume del contenitore

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

23. Soluzione

La tensione di vapore di un liquido puro non dipende dalla superficie libera perchè questa è al 100% disponibile per l'equilibrio liquido/vapore (1 no).

Un aumento di temperatura fa aumentare la tensione di vapore perchè dà più energia cinetica alle molecole (2 ok).

L'aggiunta di un soluto fa diminuire la superficie libera da cui evaporano le molecole di solvente, ma non quella dove possono condensare, quindi fa diminuire la tensione di vapore (3 ok).

La variazione della massa o del volume sono ininfluenti (4,5 no).

(Risposta B)

24. Tra le seguenti reazioni, quale esprime una ossido-riduzione?

- A) $\text{CaC}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ B) $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq})$
 C) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{CNS}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_2^+(\text{aq})$ D) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

24. Soluzione

Le reazioni A e D sono acido-base. La reazione C è la formazione di un complesso. La reazione B è la formazione del complesso I_3^- che può essere vista come una reazione acido-base di Lewis. Gli elettroni in queste 4 reazioni non vengono passati da una specie all'altra, ma sono messi in comune. Non c'è nessuna redox. (Risposta X?)

25. Alla temperatura di 25 °C, mescolando volumi uguali di una soluzione acquosa a pH 4 e di una soluzione acquosa a pH 10 si ottiene una soluzione il cui pH è:

- A) minore di 7 B) uguale a 7 C) maggiore di 7 D) indeterminabile a priori

25. Soluzione

Non è possibile calcolare il pH finale in base al solo pH delle due soluzioni a meno che queste non contengano lo stesso acido a diversa diluizione. Infatti, se la prima fosse una soluzione tampone e la seconda no, il pH finale sarebbe molto vicino al pH della prima soluzione. (Risposta D)

26. Relativamente all' α -D-glucosio (1) e al metil- α -D-glucoside (2), quale affermazione NON è vera?

- A) ambedue hanno l'isomero configurazionale β
 B) ambedue sono in equilibrio con la forma aperta
 C) (1) riduce il reattivo di Tollens, (2) non ha tale proprietà
 D) (1) è un emiacetale, (2) è un acetale

26. Soluzione

Le due molecole sono anomeri α , quindi entrambe possiedono un anomero β (A ok). La molecola (1) è un semiacetale, quindi riduce il reattivo di Tollens, la (2) è un acetale e non lo riduce (C e D ok). I semiacetali ciclici sono in equilibrio con la forma aldeidica aperta, mentre gli acetali no (B no). (Risposta B)

27. Quali dei seguenti fattori influiscono sulla conduttanza equivalente limite di un elettrolita debole?

1. temperatura 2. grado di ionizzazione 3. natura del catione e dell'anione
 A) 1 e 2 B) 1 e 3 C) 2 e 3 D) 1, 2 e 3

27. Soluzione

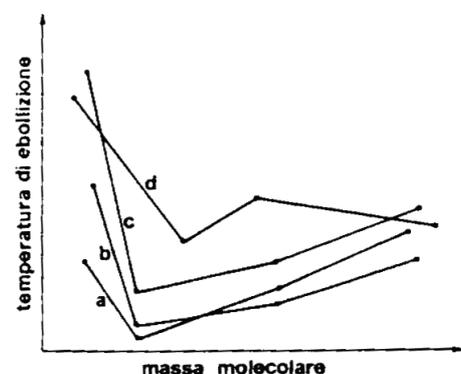
La conduttanza equivalente limite è la conduttanza molare di un elettrolita posto in una cella con gli elettrodi distanti 1 cm, ma così grande da contenere una mole del composto a diluizione infinita, cioè così diluito da essere completamente dissociato.

La temperatura influenza la mobilità degli ioni e quindi influenza la conduttanza.

Il grado di dissociazione non è importante perchè a diluizione infinita la sostanza è completamente dissociata.

La natura degli ioni è importante perchè dalla loro mobilità e carica dipende la conduttanza. (Risposta B)

28. Tre delle quattro curve rappresentate nel seguente diagramma esprimono l'andamento della temperatura di ebollizione degli idruri degli elementi dei gruppi V, VI e VII della Tavola Periodica in funzione della loro massa molecolare. Qual è la giusta corrispondenza?



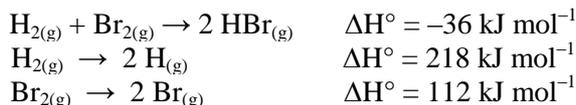
- A) a / V b / VI c / VII
 B) d / V a / VI b / VII
 C) a / V c / VI d / VII
 D) a / V c / VI b / VII

28. Soluzione

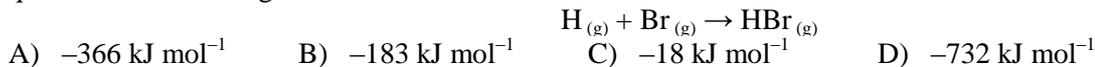
Nel gruppo V abbiamo NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 .
 Nel gruppo VI abbiamo H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .
 Nel gruppo VII abbiamo HF , HCl , HBr , HI .

L'acqua è l'idruro che bolle a temperatura più alta. Questo fatto è anomalo (non spiegabile con la sua massa) e dipende dai forti legami idrogeno dell'acqua, quindi la curva c rappresenta il gruppo VI. Anche HF ha forti legami idrogeno, ma ha un solo idrogeno (b/VII). NH_3 è la più leggera e fa legami H più deboli (a/V). (Risposta D)

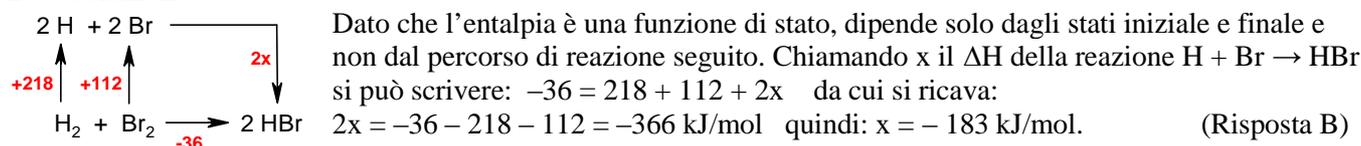
29. Sulla base dei seguenti dati:



qual è il ΔH° della seguente reazione?



29. Soluzione



30. Porre in ordine decrescente di temperatura di solidificazione le soluzioni 1, 2, 3 e 4 di cui è specificato il soluto e la molalità m .

soluto	CaCl ₂	NaCl	CH ₃ CO ₂ H	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
m	0,050	0,15	0,070	0,14

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

30. Soluzione

L'abbassamento crioscopico vale: $\Delta T = K \alpha m$ Per trovare la soluzione con il maggiore ΔT si deve valutare αm .
 CaCl₂ produce 3 ioni in soluzione: $\alpha m = 3 \cdot 0,05 = 0,15$. NaCl produce 2 ioni in soluzione: $\alpha m = 2 \cdot 0,15 = 0,30$
 CH₃COOH si dissocia circa al 2% quindi: $\alpha m \approx m = 0,07$. Il saccarosio non si dissocia: $\alpha m = m = 0,14$
 Nell'ordine di αm si ha: 0,07 (3); 0,14 (4); 0,15 (1); 0,30 (2). (Risposta B)

31. Una soluzione acquosa acida di AlI₃ ioduro di alluminio viene sottoposta ad elettrolisi con elettrodi di platino. Quali delle seguenti semireazioni avvengono agli elettrodi della cella?

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$

- $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$
- $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$
- $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_{2(\text{g})}$
- $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$

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

31. Soluzione

Lo ione ioduro I^- si ossida più facilmente dell'ossigeno dell'acqua ($0,535 < 1,23 \text{ V}$) (1).

L' H^+ dell'acqua si riduce più facilmente dell' Al^{3+} ($0,0 > -1,66 \text{ V}$) (3). (Risposta C)

32. 100 mL di una soluzione 0,01 M di acido salicilico C₆H₄(OH)COOH ($\text{pK}_1 = 2,97$; $\text{pK}_2 = 13,44$) e 0,02 M di acido tartarico HOOC(CHOH)₂COOH ($\text{pK}_1 = 3,02$; $\text{pK}_2 = 4,54$) vengono titolati con KOH_(aq).

Quante millimoli di base accorrono per la titolazione?

- A) 3 B) 4 C) 5 D) 6

32. Soluzione

Sull'acido salicilico si titola un solo H^+ (con KOH): le moli di H^+ sono: $n = M V = 0,01 \cdot 100 = 1 \text{ mmol}$.

Sull'acido tartarico si titolano due H^+ (con KOH): le moli di H^+ sono: $n = 2 M V = 0,02 \cdot 100 = 4 \text{ mmol}$

Per la titolazione servono $4 + 1 = 5 \text{ mmol}$ di KOH. (Risposta C)

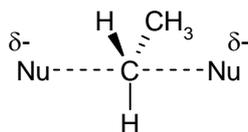
33. L'amianto, che veniva usato nelle coibentazioni, nella fabbricazione dell'Eternit ed in molte altre applicazioni industriali, è:

- A) un silicato naturale B) un prodotto ricavato dalla lava vulcanica
 C) una fibra tessile vegetale D) un polimero sintetico contenente silicio

33. Soluzione

L'amianto è un silicato naturale (Risposta A)

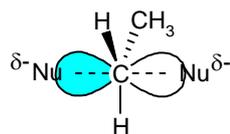
34. La seguente specie chimica:



Rappresenta uno stato di transizione:

- A) con energia potenziale inferiore a quella del prodotto di reazione
 B) in cui il carbonio ha 3 legami sp^2 e 2 semilegami che interessano un orbitale p
 C) in una reazione di eliminazione che procede con meccanismo E2
 D) in una reazione di sostituzione che procede con meccanismo S_N1

34. Soluzione



Questo è lo stato di transizione di una sostituzione nucleofila bimolecolare S_N2 (C e D errate). L'energia dello stato di transizione è sempre maggiore di quella dei prodotti finali (A errata). Il carbonio centrale è ibridato sp^2 e ospita sull'orbitale 2p puro da un lato il nucleofilo entrante, dall'altro quello uscente. (Risposta B)

35. Quale dei seguenti ossidi ha carattere acido in acqua?

- A) MgO B) FeO C) Ag_2O D) CrO_3

35. Soluzione

I primi tre ossidi, in acqua, formano idrossidi basici $MgOH$, $Fe(OH)_2$, $AgOH$.

L'ultimo ossido, CrO_3 , posto in acqua, forma acido cromico H_2CrO_4 .

(Risposta D)

36. Tra i seguenti grafici, quale rappresenta la variazione dell'entropia S dell'acqua in funzione della temperatura T , alla pressione costante di 101325 Pa?



36. Soluzione

L'entropia (disordine molecolare) aumenta durante il passaggio di stato solido-liquido ($0^\circ C$) e aumenta ancora di più nel passaggio liquido-vapore ($100^\circ C$). Vi è un piccolo aumento anche all'aumentare di T . (Risposta A)

37. Alla temperatura di 293 K le tensioni di vapore di due liquidi A e B, che formano soluzioni ideali in tutti i rapporti, sono $12,5 \cdot 10^3$ Pa e $5,9 \cdot 10^3$ Pa. Indicare un valore possibile della tensione di vapore di una soluzione dei due componenti, a 293 K.

- A) $5,1 \cdot 10^3$ Pa B) $10,3 \cdot 10^3$ Pa C) $14,4 \cdot 10^3$ Pa D) $18,4 \cdot 10^3$ Pa

37. Soluzione

La tensione di vapore della soluzione dei due componenti deve avere un valore intermedio tra le tensioni di vapore dei due liquidi puri. Tra le risposte, solo la tensione di vapore B è intermedia. (Risposta B)

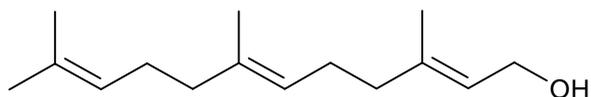
38. Indicare la coppia di ioni che si trova nella soluzione che si ottiene dopo il trattamento di un pezzo di latta (ferro stagnato) con acido nitrico $HNO_{3(aq)}$?

- A) $Sn^{2+}_{(aq)}$ e $Fe^{2+}_{(aq)}$ B) $Sn^{2+}_{(aq)}$ e $Fe^{3+}_{(aq)}$
 C) $Sn^{4+}_{(aq)}$ e $Fe^{3+}_{(aq)}$ D) $Sn^{4+}_{(aq)}$ e $Fe^{2+}_{(aq)}$

38. Soluzione

$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V; $E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15$ V; $E^\circ_{NO_3^-/NO} = 0,96$ V. Il potenziale dell'acido nitrico è maggiore sia di quello Fe^{3+}/Fe^{2+} sia di quello Sn^{4+}/Sn^{2+} , quindi entrambe le coppie vengono ossidate da HNO_3 . (Risposta C)

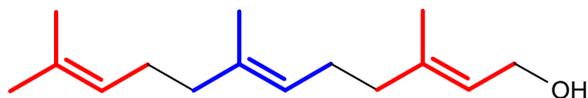
39. La sostanza di cui è riportata la formula:



appartiene alla classe di composti conosciuti come:

- A) steroidi B) terpeni C) trigliceridi D) polienoli

39. Soluzione



La molecola è composta da tre unità isopreniche evidenziate a colori nella figura qui a lato. Si può immaginare che questa molecola sia stata ottenuta sommando 3 monomeri di isoprene (2-metil-1,3-butadiene). Due unità isopreniche fanno un

monoterpene, quattro unità fanno un diterpene, tre unità (come in questo caso) fanno un sesquiterpene.

Gli steroidi sono molecole policicliche, i trigliceridi sono esteri di acidi grassi e glicerolo, i polienoli sono molecole generiche che contengono doppi legami e gruppi alcolici. (Risposta B)

40. Qual è la relazione esistente fra i volumi V_1 e V_2 di $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ necessari, rispettivamente, per la titolazione di un volume V di $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ 0,1 M e per la titolazione di un volume uguale V di $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 0,1 M? L'indicatore usato è fenolftaleina.

- A) $V_1 = V_2$ B) $V_1 < V_2$ C) $V_1 > V_2$ D) $2 V_1 = V_2$

40. Soluzione

Il carbonato può consumare due equivalenti di H^+ : col primo H^+ si forma bicarbonato, col secondo H^+ si forma acido carbonico. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

La K_a del bicarbonato è $4,8 \cdot 10^{-11}$, quindi il $\text{p}K_a$ è 10,3. Aggiungendo HCl al carbonato, quando il pH arriva a 10,3 se ne è titolato il 50%, a pH 9,3 se ne è titolato il 90%, a pH 8,3 il 99%. Usando come indicatore fenolftaleina, che vira attorno a pH 8,5, si titola il carbonato formando bicarbonato e quindi si usa un solo equivalente di HCl.

Per titolare anche il bicarbonato si dovrebbe scendere fino a pH 4,5. Anche per titolare NaOH si consuma un equivalente di HCl. Quindi per entrambe le titolazioni servono uguali volumi di titolante: $V_1 = V_2$. (Risposta A)

41. Mescolando soluzioni acide (pH \approx 1) dei seguenti ioni: Mg^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- , Cl^- , Cr^{3+} , S^{2-} , precipita:

- A) MgCl_2 B) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ C) CuS D) CrCl_3

41. Soluzione

Tra i sali proposti, quello poco solubile è CuS , che ha $K_{ps} = 6,0 \cdot 10^{-37}$. (Risposta C)

42. Un tipo di laminato plastico comunemente utilizzato per la fabbricazione di mobili e arredi è costituito di:

- A) resine fenolo-formaldeide B) fibre di vetro C) derivati della cellulosa D) resine poliesteri

42. Soluzione

La resina fenolo-formaldeide forma la bachelite, un polimero termoindurente che veniva usato per oggetti che dovevano resistere al calore, ma non è adatto a formare laminati plastici.

La fibra di vetro è un materiale irritante che è usato mescolato ad altre resine come il polistirene per costruire oggetti sagomati o nello stucco per carrozzieri, ma non si usa per produrre laminati plastici.

I derivati della cellulosa come l'acetato di cellulosa sono usati per produrre pellicole o fibre per tessuti, ma non per laminati plastici (non resistono al calore e ai solventi).

Le resine poliesteri sono usate per produrre fibre e tessuti, pannelli fonoassorbenti o altri oggetti, ma la fibra è labile chimicamente e non è adatta per laminati plastici.

La formica è un tipico laminato plastico termoindurente ottenuto da melammina e formaldeide. (Risposta X?)

43. Fra i seguenti tipi di reazione, quali possono essere utilizzati per la preparazione di un chetone R-CO-R ?

1. acilazione di Friedel-Crafts 2. ozonolisi degli alcheni
3. addizione di acqua agli alchini 4. ossidazione di alcoli secondari
A) 1 e 4 B) 2 e 4 C) 1, 2 e 4 D) 1, 2, 3 e 4

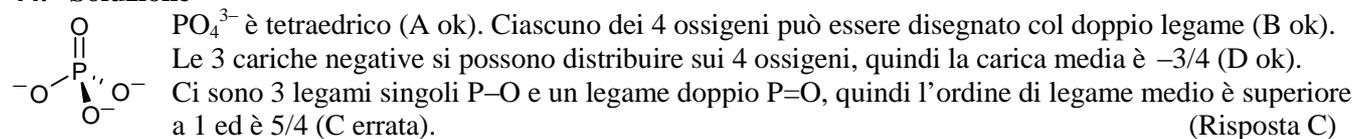
43. Soluzione

Tutte e quattro queste reazioni possono formare chetoni. (Risposta D)

44. Relativamente allo ione fosfato PO_4^{3-} , quale delle seguenti affermazioni NON è vera?

- A) ha forma geometrica tetraedrica
 B) è rappresentabile mediante 4 strutture limite di risonanza più rappresentative
 C) presenta legami fosforo-ossigeno di ordine 1/4
 D) presenta atomi di ossigeno con carica $-3/4$

44. Soluzione



45. Se in un campione di acqua a 25°C si riscontra un valore dell'alcalinità diverso da zero, è possibile affermare che il pH del campione:

- A) è maggiore di 7
 B) è uguale a 7
 C) è minore di 7
 D) può essere maggiore, uguale o minore di 7

45. Soluzione

Se il campione di acqua è alcalino, il pH è maggiore di 7.

(Risposta A)

46. A 18°C la solubilità del solfato di piombo(II) PbSO_4 in acqua è circa $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Qual è la solubilità di PbSO_4 in una soluzione acquosa $0,1 \text{ M}$ di Na_2SO_4 ? Circa:

- A) $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ B) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ C) $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ D) $1 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$

46. Soluzione

La dissociazione è: $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$ $K_{ps} = (10^{-4})^2 = 10^{-8}$
 In $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, da: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ si ha: $[\text{Pb}^{2+}] = K_{ps}/[\text{SO}_4^{2-}]$ $s = 10^{-8}/0,1 = 10^{-7} \text{ M}$. (Risposta C)

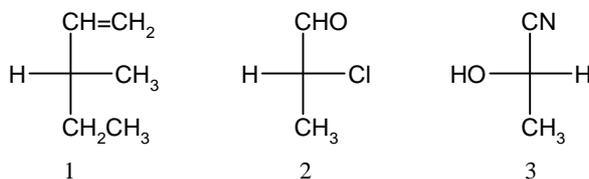
47. L'aggiunta di tracce di mercaptani al metano distribuito nella rete cittadina del gas ha lo scopo di:

- A) evitarne l'autoaccensione B) abbassarne la pressione parziale
 C) segnalarne eventuali perdite D) aumentarne il potere calorifico

47. Soluzione

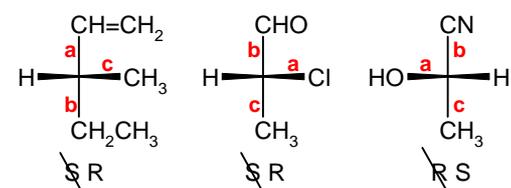
I mercaptani sono tioalcoli dall'odore sgradevole e vengono aggiunti al metano per segnalare eventuali perdite di gas dato che il metano è pericoloso, ma inodore. (Risposta C)

48. Secondo le regole di Cahn, Ingold e Prelog, qual è la sequenza che indica le configurazioni (R) o (S) dei composti 1, 2 e 3?



- A) 1 (R), 2 (R), 3 (S) B) 1 (S), 2 (R), 3 (S) C) 1 (R), 2 (S), 3 (S) D) 1 (S), 2 (S), 3 (R)

48. Soluzione



Nelle proiezioni di Fischer, i sostituenti sui legami orizzontali sporgono verso chi guarda. In queste molecole, l'atomo più leggero (con la priorità più bassa, d) è l'atomo di idrogeno. Secondo le regole CIP la rotazione dei sostituenti a-b-c va letta dopo aver messo l'idrogeno d lontano da noi. Dato che qui, invece, l'idrogeno sporge verso di noi, la rotazione a-b-c che leggiamo è quella opposta e quindi va capovolta (è più facile capovolgere R in S piuttosto che capovolgere tutta la molecola) Le rotazioni che si leggono sono S, S, R e vanno capovolte in R, R, S. (Risposta A)

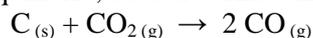
49. Quale delle seguenti sostanze subisce un aumento di massa in seguito a riscaldamento all'aria?

- A) $\text{NaCl}_{(s)}$ B) $\text{I}_{2(s)}$ C) $\text{Mg}_{(s)}$ D) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(s)}$

49. Soluzione

Riscaldando NaCl non si verificano reazioni. I_2 , invece, perde massa perchè sublima. Anche il carbonato d'ammonio, per riscaldamento, perde massa perchè libera NH_3 e CO_2 . La sola sostanza che aumenta di massa è il magnesio che reagisce con l'ossigeno formando MgO . (Risposta C)

50. Relativamente al seguente sistema in equilibrio, cosa si verifica in seguito all'aggiunta di carbonio $\text{C}_{(s)}$?



- A) l'equilibrio si sposta verso la formazione di $\text{CO}_{(g)}$
 B) l'equilibrio si sposta verso la formazione di $\text{CO}_{2(g)}$
 C) il sistema non subisce variazioni
 D) la costante di equilibrio K_p aumenta

50. Soluzione

Il carbonio è solido e ha un'attività fissa $a = 1$. L'aggiunta di carbonio non altera l'equilibrio. (Risposta C)

51. Un campione di $25,0 \text{ cm}^3$ di una soluzione acquosa contenente $140 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ del composto ionico $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ (MM = 243,8 u) presenta un valore della pressione osmotica π di $1,682 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ alla temperatura di 298 K. Qual è il numero degli ioni nella formula minima del composto?

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

51. Soluzione

Le moli di sale sono: $n = 140 \cdot 10^{-4} / 243,8 = 5,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

La concentrazione del sale è: $m = n/kg = 5,74 \cdot 10^{-5} / 25 \cdot 10^{-3} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$

La pressione osmotica in atmosfere vale: $1,682 \cdot 10^4 / 1,013 \cdot 10^5 = 0,166 \text{ atm}$ La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas: $PV = nRT$ quindi la concentrazione di ioni è: $n/V = P/RT = 0,166 / (0,0821 \cdot 298) = 6,79 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Il rapporto tra concentrazione di ioni e quella del sale è: $6,79 / 2,3 = 2,95 (\approx 3 \text{ ioni})$. (Risposta C)

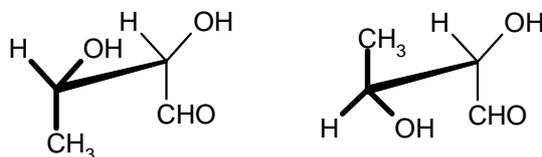
52. Quali delle seguenti modifiche provocano la variazione della solubilità del solfato di calcio CaSO_4 in acqua?

1. aumento della temperatura 2. aumento della forza ionica
 3. aggiunta di ioni SO_4^{2-} 4. aggiunta di ioni Ca^{2+}
 A) 1, 2 e 3 B) 3 e 4 C) 1, 3 e 4 D) 1, 2, 3 e 4

52. Soluzione

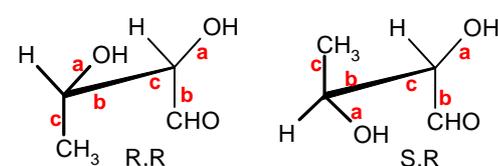
Le variazioni 1, 3, 4 influenzano la solubilità in modo ovvio. Anche l'aumento di forza ionica influenza la solubilità perchè se tra gli ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} (solvatati) si interpongono altri ioni (solvatati) questi ne ostacolano l'avvicinamento e la precipitazione come CaSO_4 . (Risposta D)

53. Le seguenti strutture a cavalletto sono:



- A) enantiomeri B) conformeri C) diastereoisomeri D) isomeri strutturali

53. Soluzione



In queste due molecole la configurazione del carbonio di destra rimane uguale (R), mentre quella del carbonio di sinistra da R diventa S.

Le due molecole, quindi, sono stereoisomeri non speculari, cioè sono diastereoisomeri. (Risposta C)

54. Quale dei seguenti prodotti NON è un polimero?

- A) il teflon B) la gomma naturale C) l'amido D) un clorofluorocarburo (CFC)

54. Soluzione

Il teflon è un polimero di sintesi, mentre l'amido e la gomma sono polimeri naturali. I clorofluorocarburi sono piccole idrocarburi alogenati con cloro e fluoro e sono responsabili del buco dell'ozono. (Risposta D)

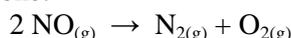
55. Nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, 7 dm³ del gas X hanno la stessa massa di 1 dm³ di N₂ (MM = 28 u). La massa molecolare di X è:

- A) 2 u B) 4 u C) 7 u D) 28 u

55. Soluzione

Nelle stesse condizioni di T e P, volumi uguali contengono le stesse moli, quindi 7 mol di X hanno la stessa massa di 1 mole di N₂, cioè 28 g. La massa molare di X è: 28/7 = 4 g/mol (He). (Risposta B)

56. L'ossido di azoto, che è presente nei gas di scarico delle autovetture, persiste nell'atmosfera, inquinandola, giacché non subisce la seguente decomposizione:



$$\Delta G^\circ = -87 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta H^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La persistenza di questo gas è giustificabile in quanto la sua decomposizione:

- A) è esotermica B) ha elevata energia di attivazione
C) avviene con diminuzione di energia libera D) avviene con diminuzione di entropia

56. Soluzione

Dalla relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ si ricava: $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$ $\Delta S^\circ = (-90 + 87)/298 = -10 \text{ J/mol K}$

La reazione data avviene con diminuzione di entropia (-10 J/mol K), ed è anche esotermica (-90 kJ/mol) ma non è questo che la ostacola. (NO in atmosfera si ossida piuttosto a NO₂).

La degradazione di NO a N₂ e O₂ ha sia ΔG che ΔH favorevoli, quindi, se non avviene a T ambiente, è perchè ha un'energia di attivazione elevata. Questa reazione, infatti, avviene nelle marmitte catalitiche dove è presente un opportuno catalizzatore che abbassa l'energia di attivazione. (Risposta B)

57. Facendo riferimento ai potenziali standard, quale dei seguenti fenomeni si verificano al catodo (cat) e all'anodo (an) durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa 1 M di NiSO₄ con elettrodi di nichel Ni_(s)?

- A) cat: formazione di un deposito di Ni_(s) an: consumo dell'elettrodo di Ni_(s)
B) cat: sviluppo di H_{2(g)} an: consumo dell'elettrodo di Ni_(s)
C) cat: formazione di un deposito di Ni_(s) an: sviluppo di O_{2(g)}
D) cat: sviluppo di H_{2(g)} an: sviluppo di O_{2(g)}

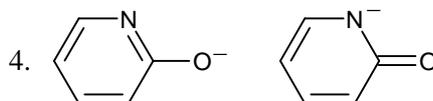
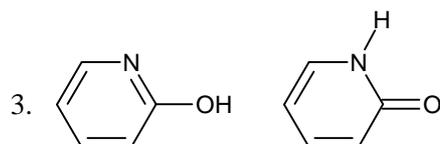
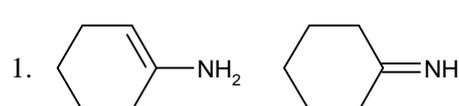
57. Soluzione

$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,23 \text{ V}; E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 \text{ V}; E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ V}.$$

All'anodo (ossidazione) Ni si ossida a Ni²⁺, cioè si consuma l'elettrodo di Ni ($E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} < E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) (C e D errate)

Al catodo (riduzione) H⁺ si riduce ad H₂, cioè si sviluppa H₂ ($E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$). (Risposta B)

58. Indicare le coppie di tautomeri.



A) 1 e 3

B) 2 e 3

C) 3 e 4

D) 2 e 4

58. Soluzione

Le coppie 2 e 4 non contengono due isomeri, ma due forme limite di risonanza della stessa molecola.

Le coppie 1 e 3 contengono due tautomeri cioè isomeri che si convertono rapidamente uno nell'altro. (Risposta A)

59. Qual è, circa, la concentrazione di ione ascorbato $C_6H_6O_6^{2-}$ in una soluzione di acido ascorbico $H_2C_6H_6O_6$ 0,01 M? ($K_1 = 7,9 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$).

- A) $3 \cdot 10^{-3}$ M
- B) $8 \cdot 10^{-5}$ M
- C) $7 \cdot 10^{-8}$ M
- D) $2 \cdot 10^{-12}$ M

59. Soluzione

La 1^a dissociazione è: $H_2A \rightarrow HA^- + H^+$ $K_a = [HA^-][H^+]/[H_2A]$ dato che: $[HA^-] \approx [H^+]$ si ha: $K_a = [HA^-]^2/C$
 Da cui: $[HA^-] = (K_a C)^{1/2}$ $[HA^-] = (7,9 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01)^{1/2} = 8,9 \cdot 10^{-4}$ M $[HA^-] \approx [H^+] = 8,9 \cdot 10^{-4}$ M
 La 2^a dissociazione è: $HA^- \rightarrow A^{2-} + H^+$ $K_a = [A^{2-}][H^+]/[HA^-]$ $[A^{2-}] = K_a [HA^-]/[H^+]$
 dato che: $[HA^-]/[H^+] \approx 1$ si ha: $[A^{2-}] \approx K_a = 1,6 \cdot 10^{-12}$. (Risposta D)

60. Gli enzimi:

- A) sono proteine fibrose
- B) presentano la massima attività al pH del sangue
- C) presentano un valore della costante di Michaelis-Menten variabile con la struttura del substrato
- D) catalizzano reazioni la cui cinetica è del primo ordine

60. Soluzione

Gli enzimi sono proteine globulari o, in rari casi, sono catene di RNA (ribozimi) (A errata).

Gli enzimi hanno un pH ideale al quale operano con la massima velocità, ma per ogni enzima questo pH è diverso, per esempio gli enzimi che operano nello stomaco, come la pepsina, hanno un pH ideale di circa 2, quelli che operano nell'intestino, come la tripsina, hanno un pH ideale di circa 8 (B errata)

La cinetica enzimatica che obbedisce alla legge di Michaelis-Menten ha un ordine diverso alle varie concentrazioni di substrato. Con piccole concentrazioni la cinetica è del 1° ordine, e si porta gradualmente ad ordine zero all'aumentare della concentrazione di substrato (D errata).

Il valore della costante di Michaelis-Menten k_m (la concentrazione di substrato alla quale l'enzima opera alla metà della velocità massima) è inversamente proporzionale all'affinità dell'enzima per il substrato, quindi è diversa per ogni substrato sul quale l'enzima opera. (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato