

## Giochi della Chimica 1993

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. L'autoionizzazione dell'acqua è un processo endotermico. Ti aspetti che l'acqua distillata abbia lo stesso pH a tutte le temperature?

- A) sì, perchè il prodotto ionico dell'acqua è costante      B) no, aumentando la temperatura aumenta anche il pH  
C) no, aumentando la temperatura diminuisce il pH      D) sì, perchè l'acqua distillata è sempre neutra

#### 1. Soluzione

Dato che la reazione:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  è endotermica, un aumento di T la sposta più a destra. Quindi, ad una T maggiore, la concentrazione di  $\text{H}^+$  dell'acqua distillata è maggiore ed il pH è più basso. (Risposta C)

2. Un sistema è all'equilibrio quando:

- A) tutte le possibili reazioni sono terminate  
B) la concentrazione dei reagenti è uguale a quella dei prodotti  
C) le concentrazioni di reagenti e prodotti sono costanti a temperatura costante  
D) le velocità di tutte le reazioni che avvengono sono uguali

#### 2. Soluzione

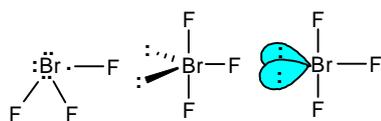
Un sistema è all'equilibrio se, a T costante, le concentrazioni di reagenti e prodotti sono costanti. (Risposta C)

3. Secondo il modello VSEPR, quale delle seguenti molecole ha una forma a T ?

- A)  $\text{BrF}_3$                       B)  $\text{PCl}_3$                       C)  $\text{SO}_3$                       D)  $\text{COCl}_2$

#### 3. Soluzione

$\text{PCl}_3$  è piramidale come  $\text{NH}_3$  (A errata).  $\text{SO}_3$  e  $\text{COCl}_2$  sono planari trigonali (C e D errate). Resta solo  $\text{BrF}_3$  (A).



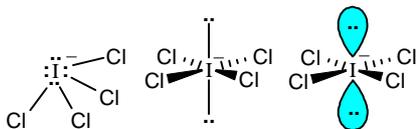
Il bromo ha 7 elettroni di valenza. Usa 3 elettroni per legare i 3 atomi di fluoro, i restanti 4 elettroni costituiscono 2 coppie di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno al bromo sono 5 (3 di legame e 2 di non legame) e si dispongono a bipiramide trigonale. Le coppie di non legame (più ingombranti) si dispongono su due vertici di base (angoli di  $120^\circ$ ). Sulle 3 posizioni restanti

si legano i 3 atomi di fluoro.  $\text{BrF}_3$  ha una forma a T. (Risposta A)

4. Secondo il modello VSEPR lo ione  $\text{ICl}_4^-$  ha una struttura:

- A) tetraedrica              B) planare quadrata              C) piramidale quadrata              D) nessuna delle precedenti

#### 4. Soluzione



Lo ione  $\Gamma$  ha  $7 + 1 = 8$  elettroni di valenza. Usa 4 elettroni per legare i 4 atomi di cloro, gli altri 4 elettroni costituiscono 2 coppie di non legame.

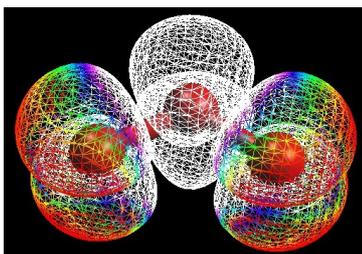
Le coppie di elettroni da sistemare attorno allo iodio sono 6 (4 di legame e 2 di non legame) e si dispongono ad ottaedro regolare. Le coppie di non legame (ingombranti) si dispongono ai due vertici dell'asse (da parti opposte).

Sulle 4 posizioni restanti si legano i 4 atomi di cloro.  $\text{ICl}_4^-$  ha una forma planare quadrata. (Risposta B)

5. Quale delle seguenti molecole ha momento di dipolo diverso da zero?

- A)  $\text{CO}_2$                       B)  $\text{SF}_6$                       C)  $\text{O}_3$                       D)  $\text{SO}_3$

#### 5. Soluzione



In una molecola con legami simmetrici, i dipoli si annullano a vicenda e il dipolo risultante è zero.  $\text{CO}_2$  (lineare),  $\text{SF}_6$  (ottaedrica) e  $\text{SO}_3$  (planare trigonale) hanno dipoli che si annullano tra loro.  $\text{O}_3$ , invece, anche se è formato da atomi uguali, è una molecola polare perchè ha una struttura angolata. L'ossigeno centrale è positivo perchè è sottoposto all'attrazione di due ossigeni, mentre sui due ossigeni terminali affiora una parziale carica negativa (rossa) come si vede in questa immagine della molecola che mostra l'orbitale LUMO mappato con colori legati alla carica elettrostatica. Il bianco più positivo, il rosso negativo.

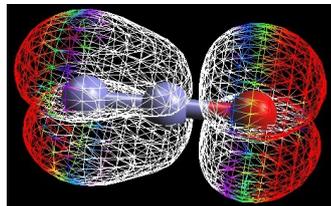


Il dipolo di  $\text{O}_3$  si ottiene anche valutando le 4 forme limite di risonanza della teoria VB. (Risposta C)

6. I tre atomi della molecola di ossido nitroso ( $N_2O$ ) si trovano:

- A) su una retta
- B) ai vertici di un triangolo equilatero
- C) ai vertici di un triangolo isoscele
- D) ai vertici di un triangolo scaleno

### 6. Soluzione



La struttura dell'ossido nitroso si può ottenere aggiungendo un ossigeno a  $N_2$ .



Dato che l'ossigeno si lega all'orbitale sp dell'azoto, la molecola è lineare.

Qui a lato è mostrata la molecola  $N_2O$  ottenuta con ArgusLab in cui è rappresentato l'orbitale HOMO mappato con i colori della carica elettrostatica. (Risposta A)

7. Quale delle affermazioni seguenti è vera?

- A) tutti i cloruri comuni tranne  $AgCl$  sono solubili in acqua fredda
- B) tutti i nitrati sono solubili in acqua fredda
- C) tutti i carbonati sono insolubili in acqua fredda
- D) tutti gli idrossidi sono solubili in acqua fredda

### 7. Soluzione

Oltre ad  $AgCl$ , vi sono altri cloruri poco solubili come  $Hg_2Cl_2$ . I nitrati, invece, sono più solubili perchè lo ione nitrato ha una sola carica negativa distribuita su una superficie più grande di quella del cloruro. (Risposta B)

8. Quali delle seguenti prove NON identifica la presenza di  $NH_3$  ?

- A) una goccia di reattivo di Nessler diventa bruna
- B) una goccia di soluzione di  $CuSO_4$  diventa azzurro intenso
- C) una goccia di soluzione di  $KMnO_4$  diventa incolore
- D) una goccia di soluzione di  $Hg_2(NO_3)_2$  diventa nera

### 8. Soluzione

Il reattivo di Nessler è molto sensibile nel rivelare la presenza di  $NH_3$ :  $HgI_4^{2-} + NH_3 \rightarrow NH_2HgI_3$  (arancione).

Il  $Cu^{2+}$ , in presenza di  $NH_3$ , forma un precipitato blu:  $Cu^{2+} + 4 NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Il permanganato può ossidare l'ammoniaca e decolorarsi.

Il nitrato di  $Hg(I)$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$ , giallo, è una specie instabile che si decompone in  $Hg$  e  $Hg^{2+}$ . (Risposta D)

9. Un campione di 15,0 mL di aceto ( $d = 1,060$  g/mL) richiede 45,0 mL di base 0,25 N per la titolazione. Qual è la percentuale in peso di acido acetico?

- A) 4,2 %
- B) 4,8 %
- C) 4,7 %
- D) 5,3 %

### 9. Soluzione

Le moli di  $NaOH$  sono:  $n = M V = 0,25 \cdot 0,045 = 0,01125$  mol che corrispondono alle moli di acido acetico.

La massa molare di  $CH_3COOH$  è:  $24 + 4 + 32 = 60$  g/mol. La massa di acido acetico è:  $0,01125 \cdot 60 = 0,675$  g.

La massa del campione è:  $m = d V = 1,06 \cdot 15 = 15,9$  g. La percentuale è:  $0,675/15,9 = 4,2\%$ . (Risposta A)

10. Un campione di acciaio di 2,5 g viene ossidato con  $HClO_4$  per trasformare il cromo in bicromato. Eliminato l'eccesso di  $HClO_4$ , si aggiungono alla soluzione 20,0 mL di una soluzione 1,00 N di sale di Mohr e si titola l'eccesso di  $Fe^{2+}$  con 14,0 mL di  $KMnO_4$  0,10 N. Qual è la percentuale di cromo nell'acciaio?

- A) 7,9%
- B) 4,7%
- C) 10,1%
- D) 12,9%

### 10. Soluzione

L'eccesso di  $Fe^{2+}$  ossidato da  $KMnO_4$  è:  $n = N V = 0,1 \cdot 14 = 1,4$  mmol. Le mmoli di  $Fe^{2+}$  in 20 mL di sale di Mohr sono:  $n = N V = 1,0 \cdot 20 = 20$  mmol. Le mmoli di  $Fe^{2+}$  ossidate dal bicromato sono:  $20 - 1,4 = 18,6$  mmol.

Le moli di  $Cr^{6+}$  sono  $1/3 (Cr^{6+} + 3 e^- \rightarrow Cr^{3+})$ :  $18,6/3 = 6,2$  mmol (Cr). La massa di Cr è:  $6,2 \cdot 52 = 322$  mg.

La percentuale di cromo nell'acciaio è:  $0,322/2,5 = 12,9\%$ . (Risposta D)

11. Quale concentrazione deve avere una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  affinché 1,0 mL di soluzione corrisponda a 1,0 mg di  $\text{Fe}^{2+}$ ?

- A) 0,0358 M                      B) 0,0895 M                      C) 0,00358 M                      D) 0,0179 M

### 11. Soluzione

Le mmol di  $\text{Fe}^{2+}$  in 1,0 mg sono:  $1,0/55,85 = 0,0179$  mmol.      Data la semireazione:  $\text{Mn}^{7+} + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$   
 le mmol di  $\text{MnO}_4^-$  in 1 mL (mol/L) devono essere:  $0,0179/5 = 0,00358$  M.                      (Risposta C)

12. Qual è il COD, in mg/L di  $\text{O}_2$ , di un'acqua di scarico se, dopo il trattamento di 20,0 mL di acqua, per la titolazione dell'eccesso di bicromato occorrono 9,8 mL di soluzione di sale di Mohr 0,2500 M e se per la titolazione del bianco ne servono 12,8 mL?

- A) 6000                      B) 1200                      C) 600                      D) 300

### 12. Soluzione

Per la titolazione del bianco le moli di  $\text{Fe}^{2+}$  sono:  $n = M V = 0,25 \cdot 12,8 = 3,2$  mmol.

Per titolare l'eccesso di bicromato le moli di  $\text{Fe}^{2+}$  sono:  $n = M V = 0,25 \cdot 9,8 = 2,45$  mmol.

Il bicromato consumato per il COD corrisponde a:  $3,2 - 2,45 = 0,75$  mmol di  $\text{Fe}^{2+}$  per 20 mL.

Per un litro di acqua servono:  $0,75 \cdot (1000/20) = 37,5$  mmol di elettroni.

La riduzione di una molecola di  $\text{O}_2$  consuma 4 elettroni, quindi le moli di  $\text{O}_2$  del COD sono:  $37,5/4 = 9,375$  mmol

La massa di  $\text{O}_2$  (COD) è:  $9,375 \cdot 32 = 300$  mg/L.                      (Risposta D)

13. Nella fermentazione degli zuccheri ad opera dei saccaromiceti si ottengono 60 mL di etanolo da 100 g di glucosio. Facendo fermentare 3 kg di saccarosio si ottengono:

- A) 1900 g di etanolo  
 B) 1,9 L di etanolo  
 C) non si può ottenere alcol perchè il saccarosio non è fermentabile  
 D) 1800 mL di etanolo

### 13. Soluzione

La massa molare del glucosio  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  è:  $6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16 = 180$  g/mol. In 100 g vi sono  $100/180 = 0,556$  mol.

Il saccarosio è formato da un glucosio e un fruttosio che, legandosi, hanno perso una molecola di acqua.

Entrambi gli zuccheri, glucosio e fruttosio, vengono trasformati in etanolo dalla fermentazione alcolica dato che, nel secondo passaggio della glicolisi, il glucosio-6-fosfato si trasforma in fruttosio-6-fosfato.

La massa molare del saccarosio è:  $2 \cdot 180 - 18 = 342$  g/mol. Le moli di saccarosio sono:  $3000/342 = 8,77$  mol.

Le moli di glucosio e fruttosio che si ottengono per idrolisi del saccarosio sono:  $8,77 \cdot 2 = 17,54$  mol.

Il volume di etanolo che si ottiene dalla fermentazione è:  $0,556 : 17,54 = 60 : x$        $x = 1895$  mL.      (Risposta B)

14. Identificare l'affermazione NON corretta:

- A) un alimento può essere alterato ma non adulterato  
 B) un alimento può essere adulterato ma non alterato  
 C) se un alimento è adulterato, è sicuramente alterato  
 D) prima o poi un alimento si altera sempre, ma non è detto invece che prima o poi venga sempre adulterato

### 14. Soluzione

Un alimento alterato può essere stato attaccato da batteri o muffe o può avere subito modifiche chimiche o biochimiche. Un alimento adulterato è stato prodotto con tecniche non consentite dalla legge come, per esempio, l'olio d'oliva addizionato con olio di semi e venduto per olio d'oliva extravergine.

Un olio d'oliva adulterato può essere sano e non alterato da irrancidimento.

(Risposta C)

15. Le lamiere di ferro vengono zincate perchè:

- A) il potenziale elettrochimico normale della coppia  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  è negativo  
 B) la sovratensione di scarica dell'idrogeno sullo zinco è maggiore del potenziale elettrochimico di reazione  
 C) la sovratensione di scarica dell'ossigeno sullo zinco è maggiore del potenziale elettrochimico di reazione  
 D) le piogge sono acide

### 15. Soluzione

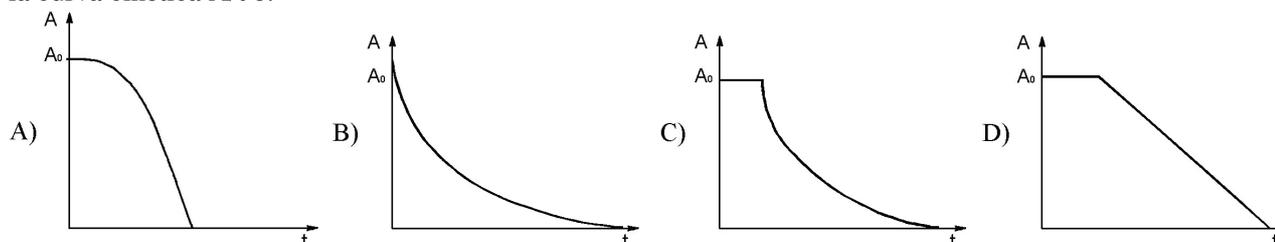
Lo zinco forma uno strato di ossido in superficie che lo difende da ulteriori ossidazioni, quindi, per la sua ossidazione con  $\text{O}_2$ , è necessaria una sovratensione maggiore della semplice differenza di potenziale.      (Risposta C)

16. L'equilibrio della reazione:  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$  ( $\Delta E^\circ = -0,03 \text{ V}$ ;  $K = 0,316$ ;  $C_{\text{iniz}} = 0,01 \text{ M}$ ) è:
- A) spostato nettamente verso destra  
 B) spostato verso destra  
 C) spostato verso sinistra  
 D) spostato nettamente verso sinistra

### 16. Soluzione

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ . Dato che il potenziale dell'argento è un po' maggiore di quello del ferro,  $\text{Ag}^+$  si riduce e  $\text{Fe}^{2+}$  si ossida, e la reazione è spostata a sinistra. La differenza di potenziale, però, è piccola ( $\Delta E^\circ = 0,03 \text{ V}$ ), quindi la reazione è spostata a sinistra, ma non nettamente ( $K = 0,316$ ). (Risposta C)

17. Studiando spettrofotometricamente la cinetica della reazione tra permanganato e ossalato ( $\text{pH} = 0$ ) a  $560 \text{ nm}$ , la curva cinetica  $A/t$  è:



### 17. Soluzione

L'ossidazione dell'ossalato nei primi istanti è molto lenta fino a quando si forma un po' di  $\text{Mn}^{2+}$  che fa da catalizzatore. La reazione parte quindi con un po' di ritardo e poi la velocità si smorza mano a mano che si esaurisce l'ossalato. (Risposta C)

18. Le basi forti in soluzione acquosa hanno tutte la stessa forza perchè:

- A) la base di riferimento è sempre  $\text{OH}^-$   
 B) le  $K_b$  sono tutte uguali  
 C) le  $K_b$  sono maggiori dell'unità  
 D) le  $K_a$  coniugate sono minori dell'unità

### 18. Soluzione

Le basi più forti di  $\text{OH}^-$  strappano quantitativamente  $\text{H}^+$  all'acqua e formano  $\text{OH}^-$ :  $\text{RO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{OH}^-$ . Quindi, la vera base presente in soluzione acquosa è  $\text{OH}^-$  e non la base originale. (Risposta A)

19. In laboratorio, su una bottiglia di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molto concentrato, non si riesce a leggere la concentrazione sull'etichetta. Hai fretta, cosa fai?

- A) butti via l'acido e prendi una bottiglia nuova  
 B) controlli il pH con una cartina universale e con il calcolo risali alla concentrazione  
 C) prepari una soluzione di  $\text{NaOH}$  a titolo noto e provi a titolare diverse aliquote dell'acido finché ne determini la concentrazione  
 D) misuri la densità con un densimetro e dalle tabelle risali alla concentrazione

### 19. Soluzione

L'opzione C è corretta, ma non se si ha fretta. Con un densimetro si può capire se si tratta di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98% che ha una densità di  $1,84 \text{ g/mL}$ . Se la densità è diversa si risale alla concentrazione con opportune tabelle. (Risposta D)

20. I reattivi di Grignard:

- A) si devono usare sempre in presenza di acqua  
 B) sono importanti intermedi per la preparazione di carbocationi  
 C) sono basi forti in soluzione acquosa  
 D) sono acidi forti in soluzione acquosa

### 20. Soluzione

I reattivi di Grignard sono fortemente basici e in presenza anche solo di tracce di acqua si distruggono formando il rispettivo alcano:  $\text{R-MgBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-H} + \text{MgBr}^+ + \text{OH}^-$  (Risposta C)

21. Un solido reagisce con acido solforico liberando un gas che, fatto passare attraverso una soluzione di mercurio(II), forma un precipitato insolubile negli acidi. Il solido è probabilmente:

- A) un carbonato      B) un solfato      C) un solfuro      D) un ossido

### 21. Soluzione

Trattando un carbonato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si libera  $\text{CO}_2$  gassoso. Trattando un solfuro con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si libera  $\text{H}_2\text{S}$  gassoso. Entrambi i gas possono formare un precipitato con  $\text{Hg}^{2+}$ . Il carbonato non è molto stabile, mentre il solfuro  $\text{HgS}$  è stabile e non si scioglie in acidi se non molto concentrati. (Risposta C)

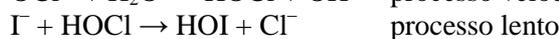
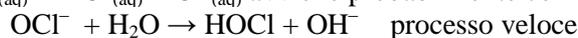
22. Una soluzione contiene ioni  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Per separarli si hanno a disposizione tre soluzioni diluite di  $\text{NaCl}$  (soluzione 1),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (soluzione 2) e  $\text{Na}_2\text{S}$  (soluzione 3). In quale ordine andranno aggiunte per compiere la separazione?

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

### 22. Soluzione

Aggiungendo  $\text{NaCl}$  precipita solo  $\text{AgCl}$  ( $K_{ps} 1,8 \cdot 10^{-10}$ ). Il supernatante va trattato con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  che fa precipitare solo  $\text{BaSO}_4$  ( $K_{ps} 1,1 \cdot 10^{-10}$ ). Infine aggiungendo  $\text{Na}_2\text{S}$  precipita  $\text{NiS}$  ( $K_{ps} 3,2 \cdot 10^{-19}$ ). (Risposta A)

23. La reazione:  $\text{I}^-_{(aq)} + \text{OCI}^-_{(aq)} \rightarrow \text{IO}^-_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$  avviene probabilmente con il seguente meccanismo:



Qual è la legge di velocità per questa reazione?

- A)  $v = k [\text{OCI}^-] [\text{H}_2\text{O}]$       B)  $v = k [\text{OCI}^-] [\text{I}^-] / [\text{OH}^-]$   
 C)  $v = k [\text{OCI}^-] [\text{I}^-]$       D)  $v = k [\text{OCI}^-] [\text{I}^-] / [\text{Cl}^-]$

### 23. Soluzione

L'ultimo processo è veloce e quindi è ininfluente ai fini della velocità di reazione.

La velocità dipende dal processo lento quindi da  $[\text{I}^-]$  e  $[\text{HOCl}]$  e si avrebbe:  $v = k [\text{I}^-] [\text{HOCl}]$

Il valore di  $[\text{HOCl}]$  si ottiene dalla prima reazione per la quale vale:  $K = [\text{HOCl}][\text{OH}^-] / [\text{OCI}^-]$  da cui:

$[\text{HOCl}] = K [\text{OCI}^-] / [\text{OH}^-]$ , quindi la velocità vale:  $v = k [\text{I}^-] [\text{OCI}^-] / [\text{OH}^-]$ . (Risposta B)

24. Per la reazione  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  si ottengono i seguenti dati di concentrazione (mol/L) contro tempo (minuti):

tempo	0	2,0	4,0	6,0	8,0	15,0
A	0,360	0,270	0,210	0,170	0,140	0,140
B	0,000	0,180	0,300	0,380	0,440	0,440

In un secondo esperimento, dopo 9 minuti si trova che  $\text{A} = 0,095 \text{ M}$  e  $\text{B} = 0,300 \text{ M}$ .

In questo secondo esperimento il sistema è in equilibrio?

- A) i dati non sono sufficienti per rispondere      B) sì  
 C) no, ed il sistema si sposta verso sinistra      D) no, ed il sistema si sposta verso destra

### 24. Soluzione

Il primo esperimento è arrivato all'equilibrio dato che le concentrazioni dopo 8 e 15 min rimangono costanti.

La  $K_{eq}$  vale:  $K = [\text{B}] / [\text{A}] = 0,44 / 0,14 = 3,14$ . Il Quoziente di reazione del secondo esperimento vale:

$Q = [\text{B}] / [\text{A}] = 0,300 / 0,095 = 3,16 (> K)$ . Il sistema non è ancora arrivato all'equilibrio, la concentrazione di B è troppo alta: la reazione si deve spostare a sinistra. (Risposta C)

25. Fra Na, K, Rb e Cs quest'ultimo è il più reattivo perchè:

- A) l'elettrone esterno è più vicino al nucleo  
 B) attira più fortemente gli elettroni di valenza  
 C) ha il maggior numero di elettroni di valenza  
 D) l'elettrone esterno è più lontano dal nucleo

### 25. Soluzione

I metalli alcalini si ossidano con facilità perchè hanno un elettrone nell'orbitale  $s$  che è schermato dal guscio completo sottostante nel quale ci sono 8 elettroni negli orbitali  $s$  e  $p$ . Nel Cesio l'elettrone esterno è nell'orbitale  $6s$ , quindi è più lontano dal nucleo rispetto agli altri alogeni ed è ancora meno trattenuto. (Risposta D)

26. Nell'atomo di idrogeno l'energia emessa nella transizione da  $n = 3$  a  $n = 2$  ( $n =$  numero quantico principale) è pari a 182,3 kJ/mol. L'energia emessa nella transizione da  $n = 2$  a  $n = 1$  è vicina a:

- A) 984,3 kJ/mol  
 B) 364,6 kJ/mol  
 C) 273,5 kJ/mol  
 D) 91,2 kJ/mol

### 26. Soluzione

Nell'atomo di idrogeno l'energia dell'elettrone nei singoli livelli è data da:  $E = -E^\circ/n^2$ , ( $E^\circ = E$  di ionizzazione)

Quindi l'energia per i livelli, con  $n = 1, n = 2, n = 3$ , è:  $E_1 = -E^\circ/1$   $E_2 = -E^\circ/4$   $E_3 = -E^\circ/9$

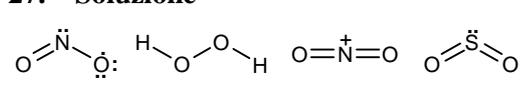
Il  $\Delta E$  per le due transizioni vale:  $\Delta E_{2/1} = E^\circ(-1/4 + 1) = 0,75 E^\circ$   $\Delta E_{3/2} = E^\circ(-1/9 + 1/4) = 0,139 E^\circ$

Da cui:  $\Delta E_{2/1}/\Delta E_{3/2} = 0,75 E^\circ/0,139 E^\circ = 5,4$  Quindi  $\Delta E_{2/1} = 5,4 \cdot 182,3 = 984,4$  kJ/mol. (Risposta A)

27. Quale delle seguenti molecole o ioni è lineare?

- A)  $\text{NO}_2$                       B)  $\text{H}_2\text{O}_2$                       C)  $\text{NO}_2^+$                       D)  $\text{SO}_2$

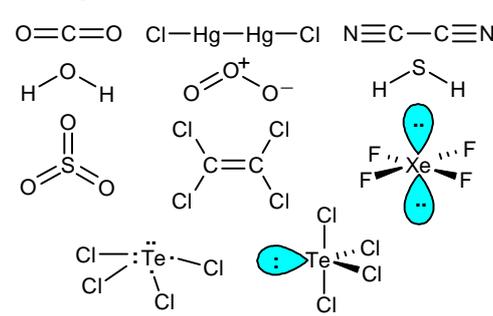
### 27. Soluzione

 Lo ione nitronio  $\text{NO}_2^+$  è lineare, infatti è isoelettronico della  $\text{CO}_2$ . Sull'azoto c'è una carica positiva perchè ha 4 elettroni di valenza (come il carbonio), uno in meno dei normali 5 el. (Risposta C)

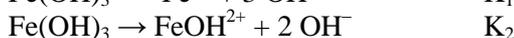
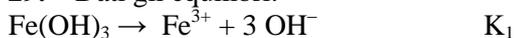
28. Quale terna contiene una molecola o ione di struttura diversa da quella indicata a fianco?

- A)  $\text{CO}_2$      $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$      $(\text{CN})_2$     lineare  
 B)  $\text{H}_2\text{O}$      $\text{O}_3$      $\text{H}_2\text{S}$     angolare  
 C)  $\text{SO}_3$      $\text{C}_2\text{Cl}_4$      $\text{XeF}_4$     planare  
 D)  $\text{TeCl}_4$      $\text{ClO}_4^-$      $\text{SO}_4^{2-}$     tetraedrica

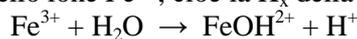
### 28. Soluzione

 Le prime tre molecole sono lineari (A esatta).  
 Le tre successive sono angolate (B esatta).  
 Nel gruppo C tutte le molecole sono planari compresa  $\text{XeF}_4$ , planare quadrata. Lo xenon ha 4 coppie di legame + 2 coppie di non legame che in totale fanno  $4 + 4 = 8 =$  elettroni di Xe (C esatta).  
 Nel gruppo D,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sono tetraedriche, ma  $\text{TeCl}_4$  non lo è, infatti Te non è nel gruppo del carbonio, ma è in quello dell'ossigeno. Il Tellurio ha 6 elettroni di valenza, 4 elettroni legano i 4 atomi di cloro, 2 elettroni formano una coppia di non legame. Le coppie da sistemare attorno al tellurio sono 5 (4 di legame e 1 di non legame) e vengono disposte a bipiramide trigonale. La coppia di non legame (ingombrante) occupa una posizione di base, le altre 4 posizioni sono occupate dai legami con gli atomi di cloro. La struttura è a cavalletto. (Risposta D)

29. Dati gli equilibri:



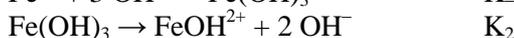
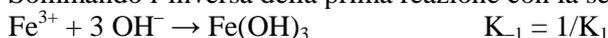
si può determinare la costante di acidità dello ione  $\text{Fe}^{3+}$ , cioè la  $K_x$  della reazione:



- A)  $\text{p}K_x = \text{p}K_2 - \text{p}K_1$   
 B)  $\text{p}K_x = \text{p}K_2 + \text{p}K_w - \text{p}K_1$   
 C)  $\text{p}K_x = 2 \text{p}K_w - \text{p}K_1 + \text{p}K_2$   
 D)  $\text{p}K_x = 2 \text{p}K_w - \text{p}K_1 - \text{p}K_2$

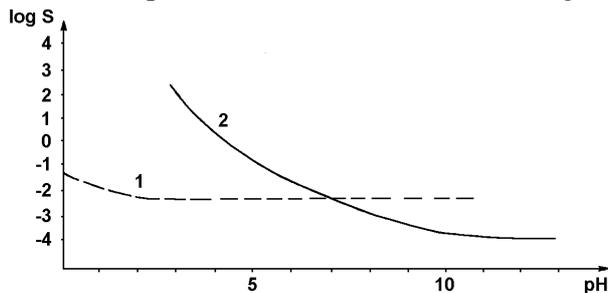
### 29. Soluzione

Sommando l'inversa della prima reazione con la seconda e con la dissociazione dell'acqua si ha:



Passando ai logaritmi si ottiene:  $\text{p}K_x = \text{p}K_2 + \text{p}K_w - \text{p}K_1$  (Risposta B)

30. Le due curve 1 e 2 rappresentano il logaritmo della solubilità  $S$ , a diversi pH, per due sali MX ( $M^{2+} X^{2-}$ ).



Scegli l'affermazione ERRATA, sapendo che in nessuno dei due casi lo ione  $M^{2+}$  ha carattere acido:

- A)  $K_{ps1} > K_{ps2}$   
 B) l'acido  $H_2X$  è lo stesso nei due sali  
 C) dalle due curve si possono ricavare le due  $K_{ps}$   
 D)  $K_{a2}$  per l'acido  $H_2X$  del sale 2 è minore di  $10^{-10}$

### 30. Soluzione

Dato che i due cationi  $M^{2+}$  non hanno carattere acido, l'andamento così diverso delle solubilità dei due sali si può spiegare solo se si formano due acidi  $H_2X$  molto diversi (B errata).

Il sale 1 ha una solubilità costante al variare del pH solo a pH più acidi di 2 quindi forma un acido con un  $pK_{a2}$  intorno a 2 come  $H_2SO_4$  e l'anione potrebbe essere  $SO_4^{2-}$ . Possiamo immaginare che il sale 1 sia  $CaSO_4$ .

Il sale 2 ha una solubilità che diminuisce all'aumentare del pH, quindi forma un acido con due  $pK_a$  distribuiti su valori centrali della scala, il primo intorno a 4, il secondo intorno a 11 ( $K_{a2} < 10^{-10}$ ), valori simili a quelli dell'acido carbonico  $H_2CO_3$ , quindi l'anione potrebbe essere  $CO_3^{2-}$  e il sale 2 potrebbe essere  $CaCO_3$  (D esatta).

A pH molto basici gli anioni dei due sali sono liberi, la solubilità del sale 1 è  $s_1 = 10^{-2}$  M, mentre  $s_2 = 10^{-4}$  M.

Dato che  $K_{ps} = s^2$  si ha:  $K_{ps1} = (10^{-2})^2 = 10^{-4}$  e  $K_{ps2} = (10^{-4})^2 = 10^{-8}$  (A e C esatte). (Risposta B)

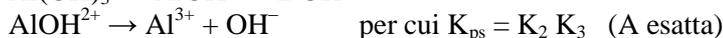
31.  $Al(OH)_3 \rightarrow AlO_2^- + H_3O^+ \quad K_1 = 4 \cdot 10^{-13}$   
 $Al(OH)_3 \rightarrow AlOH^{2+} + 2 OH^- \quad K_2 = 10^{-24}$   
 $AlOH^{2+} \rightarrow Al^{3+} + OH^- \quad K_3 = 10^{-9}$

Supponendo che questi siano i principali equilibri che intervengono nella solubilizzazione in acqua dell'idrossido di Al, quale delle seguenti affermazioni NON è corretta?

- A)  $K_{ps}$  di  $Al(OH)_3$  è  $K_2 K_3$   
 B) a  $pH < 5$  la forma ionica prevalente è  $Al^{3+}$   
 C) a  $pH 9,5$  la solubilità è uguale a quella a  $pH 4$   
 D) l'idrossido di Al precipita quantitativamente in ambiente basico

### 31. Soluzione

La  $K_{ps}$  di  $Al(OH)_3$  è riferita alla reazione  $Al(OH)_3 \rightarrow Al^{3+} + OH^-$  che si ottiene sommando le due reazioni:



In ambiente acido  $Al^{3+}$  è la specie prevalente, infatti, dalla terza reazione si ottiene:  $[Al^{3+}]/[AlOH^{2+}] = 10^{-9}/[OH^-]$   
 a  $pH = 4$  si ha che:  $[OH^-] = 10^{-10}$  quindi  $[Al^{3+}]/[AlOH^{2+}] = 10^{-9}/10^{-10} = 10$  ( $[Al^{3+}]/[AlOH^{2+}] = 10$ ) (B esatta)

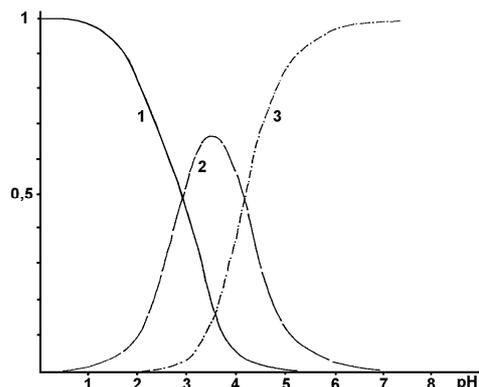
$Al(OH)_3$  in ambiente basico è solubile, infatti, dalla prima reazione si ottiene:  $[AlO_2^-] = 4 \cdot 10^{-13}/[H_3O^+]$

a  $pH = 12$  si ha che:  $[H_3O^+] = 10^{-12}$  quindi  $[AlO_2^-] = 4 \cdot 10^{-13}/10^{-12} = 0,4$  M (D errata). (Risposta D)

32. Le curve 1, 2 e 3 rappresentano rispettivamente le frazioni di  $H_2A$ ,  $HA^-$  e  $A^{2-}$  in funzione del pH per un acido biprotico  $H_2A$ .

Scegli l'affermazione ERRATA:

- A) dal grafico si possono ricavare i valori di  $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$   
 B) le due  $K_a$  sono poco diverse  
 C) a  $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$  è presente solo  $HA^-$   
 D) l'acido  $H_2A$  potrebbe essere un acido bicarbossilico



**32. Soluzione**

Il valore di  $pK_{a1}$  è quel valore di pH al quale le specie 1 e 2 sono presenti in uguale quantità, quindi vale 2,9.

Il valore di  $pK_{a2}$  è 4,1, a questo pH le specie 2 e 3 sono presenti in uguale quantità (A esatta).

I due valori 2,9 e 4,1 sono molto vicini (B esatta).

Al valor medio dei due  $pK_a$ , la specie 2 presenta un massimo di frazione molare (70%), ma non è la sola specie presente, in soluzione c'è circa il 15% della specie 1 e altrettanto della specie 3 (C errata). (Risposta C)

**33.** A quale dei seguenti sistemi chimici può essere applicata la seguente affermazione: la composizione non cambia durante una transizione di fase?

- A) miscuglio omogeneo
- B) miscuglio eterogeneo
- C) azeotropo di massima
- D) soluzione

**33. Soluzione**

Una miscela azeotropica, per definizione, è una soluzione che bollendo forma una fase gassosa con la sua stessa composizione. (Risposta C)

**34.** Il numero di Avogadro è:

- A) un numero puro
- B) una costante adimensionale
- C) una costante dimensionata
- D) uno standard di riferimento per la mole

**34. Soluzione**

Il numero di Avogadro è una costante dimensionata che ha le dimensioni di  $\text{mol}^{-1}$ . Indica il numero di atomi o molecole contenuti in una mole. Il numero N coincide col rapporto grammo/u. (Risposta C)

**35.** La costante dell'equilibrio chimico è:

- A) una funzione della pressione
- B) indipendente dal bilancio di massa
- C) indipendente dalla temperatura
- D) una variabile di stato

**35. Soluzione**

La  $K_{eq}$  dipende dalla temperatura, infatti da:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si ottiene:  $\ln K = -\Delta G^\circ / RT$  (A e C errate).

Non è una funzione di stato (D errata). Non dipende dal bilancio di massa. (Risposta B)

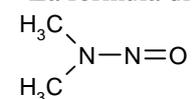
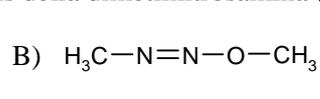
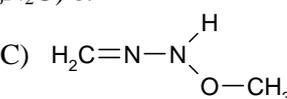
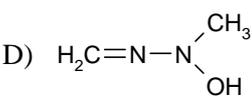
**36.** Nello ione  $\text{ClO}_3^-$  la carica formale attribuibile secondo la regola dell'ottetto a Cl e O è:

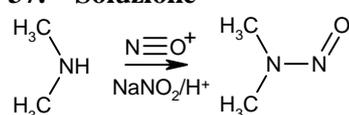
- A) pari al numero di ossidazione
- B) Cl +2; O -1
- C) Cl +3; O -1
- D) Cl 0; O -1

**36. Soluzione**

Nello ione  $\text{ClO}_3^-$  la sola carica formale è la carica negativa su uno degli ossigeni. (Risposta D)

**37.** La formula di Lewis della dimetilnitrosamina ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ ) è:

- A)  B)  C)  D) 

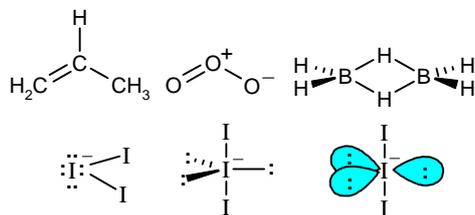
**37. Soluzione**

Le N-nitroso ammine si preparano a partire dalle ammine secondarie per trattamento con acido nitroso. In questo caso la N,N-dimetilammina, trattata con nitrito di sodio e HCl, reagisce con lo ione nitrosonio  $\text{NO}^+$  per formare la N-nitroso-N,N-dimetilammina. (Risposta A)

38. Quale delle seguenti serie contiene 3 molecole a geometria lineare?

- A)  $I_3^-$      $CO_2$      $C_2H_2$   
 B)  $CO_2$      $BeCl_2$      $C_3H_6$   
 C)  $O_3$      $HCN$      $N_2O$   
 D)  $CS_2$      $B_2H_6$      $NO_2^+$

### 38. Soluzione



In B, la molecola non lineare è il propene  $C_3H_6$  (angoli di  $120^\circ$ ).

In C, la molecola non lineare è  $O_3$  (angolata).

In D, la molecola non lineare è il diborano.

In A, le 3 molecole sono lineari. Oltre a  $CO_2$  ed etilene, anche  $I_3^-$  è lineare. Lo iodio negativo ha 8 elettroni di valenza: 2 elettroni legano 2 atomi di iodio, i 6 elettroni rimanenti costituiscono 3 coppie di non legame. Le coppie da sistemare attorno allo iodio sono 5 (2 di legame e

3 di non legame) e si dispongono a bipiramide trigonale. Le 3 coppie di non legame (ingombranti) occupano le 3 posizioni sulla base (angoli di  $120^\circ$ ). Sulle due posizioni assiali si legano i due atomi di iodio. (Risposta A)

39. In determinate condizioni operative, per la reazione  $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$  la conversione è pari al 30% e la selettività è pari al 30%. La resa è quindi pari al:

- A) 60%  
 B) 30%  
 C) 15%  
 D) 9%

### 39. Soluzione

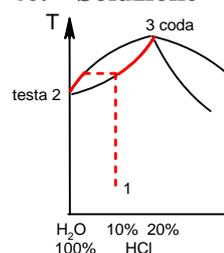
In queste condizioni, il 30% dell'etilene reagisce e produce varie molecole, di queste solo il 30% è acetilene.

La resa è il 30% del 30% cioè:  $30 \cdot 0,3 = 9\%$ . (Risposta D)

40. Le soluzioni HCl/ $H_2O$  presentano un azeotropo con  $T_{eb}$  massima alla concentrazione di 20,15 % m/m in HCl. Alimentando una colonna di rettifica con una soluzione al 10 % di HCl si ottengono:

- A) azeotropo in testa ed in coda  
 B) HCl in testa ed  $H_2O$  in coda  
 C) in testa  $H_2O$  ed in coda l'azeotropo  
 D) in testa HCl ed in coda l'azeotropo

### 40. Soluzione



L'azeotropo di massima ha il 20,15% di HCl. Distillando la soluzione (1) al 10% si raccoglie in testa il componente più basso bollente tra acqua e azeotropo, quindi in testa si raccoglie acqua (2), mentre in coda resta l'azeotropo al 20%. (Risposta C)

41. La costante cinetica del primo ordine per la decomposizione di un pesticida in acqua a  $12^\circ C$  vale  $1,45 \text{ anni}^{-1}$ . Nel mese di maggio una certa quantità del pesticida arriva ad un lago: la sua concentrazione è di  $5 \cdot 10^{-7} \text{ g/mL}$ . Considerando  $T = 12^\circ C$ , la sua concentrazione in acqua nel maggio successivo, sarà:

- A) invariata  
 B) nulla  
 C)  $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ g/mL}$   
 D)  $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ g/mL}$

### 41. Soluzione

La legge cinetica del primo ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  sostituendo i dati si ottiene:  $\ln(A_0/A) = 1,45 \cdot 1 = 1,45$  da cui:  $A_0/A = 4,263$  la quantità finale è:  $A = A_0/4,263 = 5 \cdot 10^{-7}/4,263 = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ g/mL}$ . (Risposta D)

42. E' possibile ottenere un polimero cristallino al 100 %?
- A) sì, quando i polimeri sono stereoregolari  
 B) no, mai; perchè esisteranno sempre zone amorfe  
 C) solo se il PM è sufficientemente alto, perchè ciò favorisce un  $\Delta S$  negativo  
 D) solo se il polimero non è reticolato, perchè la reticolazione impedisce l'allontanamento delle catene

#### 42. Soluzione

I polimeri possono essere più o meno cristallini a seconda di quanto sono abbondanti le zone altamente ordinate nella loro struttura. Queste sono zone in cui le catene di polimero sono allineate in modo ordinato le une alle altre. I polimeri più cristallini sono quelli stereoregolari come il polipropilene isotattico o il polietilene ad alta densità che si possono impaccare in modo più stretto ed efficiente. Il grado di cristallinità dei polimeri in generale varia dal 20% all'80%, ma può anche arrivare al 95% per i polimeri stereoregolari. Resta sempre nella loro struttura qualche zona amorfa per cui il grado di cristallinità non può mai raggiungere il 100%. (Risposta B)

43. I materiali polimerici amorfi sono spesso trasparenti; è possibile ottenere polimeri cristallini trasparenti?
- A) no, perchè i cristalli hanno indice di rifrazione diverso nelle tre direzioni  
 B) no, perchè sono sempre presenti inclusioni di varie impurezze  
 C) sì, se le dimensioni dei cristalliti sono più piccole della lunghezza d'onda della luce incidente  
 D) sì se non sono colorati.

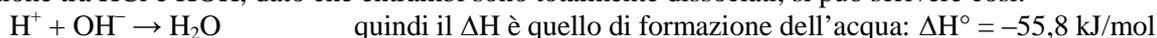
#### 43. Soluzione

I polimeri cristallini possono essere trasparenti se l'indice di rifrazione delle zone amorfe è uguale a quello delle zone cristalline come accade nel poli 4-metil-1-pentene (cristallino al 65%). Inoltre, sono trasparenti i polimeri che hanno le zone di cristallinità (cristalliti) più piccole della lunghezza d'onda della luce. (Risposta C)

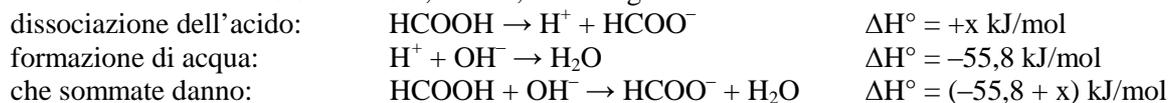
44. Nelle reazioni di neutralizzazione degli acidi HCOOH ed HCl in soluzioni acquose  $10^{-2}$  M, con KOH  $10^{-2}$  M:
- A) il calore di neutralizzazione di HCl è maggiore perchè in soluzione acquosa è totalmente ionizzato; mentre con HCOOH bisogna rompere il legame HCOO-H  
 B) i due calori di neutralizzazione sono quasi uguali, perchè l'energia di solvatazione di HCOO<sup>-</sup> compensa l'energia di dissociazione di HCOOH  
 C) la neutralizzazione di HCOOH è praticamente atermica  
 D) la reazione con HCOOH è più esotermica, perchè la carica negativa dell'anione è delocalizzata su due ossigeni.

#### 44. Soluzione

La reazione tra HCl e KOH, dato che entrambi sono totalmente dissociati, si può scrivere così:



Nella reazione tra HCOOH e KOH, invece, intervengono due reazioni:



Dato che l'acido formico  $10^{-2}$  M è dissociato solo al 12,5%, il suo  $\Delta G$  di dissociazione è positivo, quindi anche il  $\Delta H$  è positivo (quindi sfavorevole) dato che il  $\Delta S$  di dissociazione è sempre positivo (favorevole).

Il calore di neutralizzazione di HCOOH, quindi, è inferiore a quello di HCl perchè la reazione di dissociazione del legame HCOO-H è endotermica. (Risposta A)

45. Dati gli acidi HCOOH e HCl in soluzioni acquose  $10^{-2}$  M, possiamo dire che:
- A) i due  $\Delta G^\circ$  di ionizzazione sono circa uguali  
 B) i due  $\Delta G^\circ$  di ionizzazione sono uno positivo e uno negativo  
 C) i due  $\Delta G$  di ionizzazione sono circa uguali  
 D) i due  $\Delta G$  di ionizzazione sono uno positivo e uno negativo

#### 45. Soluzione

Il  $\Delta G^\circ$  si riferisce a soluzioni standard, cioè 1 M, mentre in condizioni diverse si parla di  $\Delta G$  (A e B errate).

Dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si deduce che:  $\Delta G^\circ < 0$  se  $\ln K > 0$  cioè se  $K > 1$ .

Dato che l'acido formico, in soluzioni  $10^{-2}$  M, è dissociato solo al 12,5%, il suo  $\Delta G$  di dissociazione è positivo (sfavorevole), mentre quello di HCl, dissociato al 100%, è negativo (favorevole). (Risposta D)

46. Sciogliendo 1 mol di  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  in 100 L di acqua si ottengono in soluzione le seguenti specie chimiche:

- A)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$  (1 mol) +  $\text{Cl}^-$  (2 mol)  
 B)  $\text{Pt}^{4+}$  (1 mol) +  $\text{NH}_3$  (4 mol) +  $\text{Cl}^-$  (4 mol)  
 C)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{4+}$  (1 mol) +  $\text{Cl}^-$  (4 mol)  
 D)  $\text{PtCl}_6^{2-}$  (0,67 mol) +  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{4+}$  (0,33 mol) +  $\text{NH}_3$  (2,67 mol)

#### 46. Soluzione

Sciogliendo in acqua il sale complesso, per prima cosa avverrà la dissociazione del catione dai due anioni  $\text{Cl}^-$ :  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ . Dato che l'acqua è un legando più forte del  $\text{Cl}^-$ , in breve tempo sostituirà i due ioni cloro del complesso, mentre l'ammoniaca, un legando più forte dell'acqua, non verrà scalzata.

Alla fine il sale complesso sarà diventato:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{4+}_{(\text{aq})} + 4 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ . (Risposta C)

47. Quale delle seguenti reazioni è endotermica?

- A)  $2 \text{Na}_{(\text{s})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NaCl}_{(\text{s})}$       B)  $\text{Cl}_{(\text{g})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{g})}$   
 C)  $\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Cl}_{(\text{g})}$       D)  $\text{Na}^+_{(\text{g})} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})}$

#### 47. Soluzione

La reazione A è spontanea ed esotermica, infatti il sodio metallico è un forte riducente, il cloro gassoso è un forte ossidante e la reazione è fortemente spostata a destra e libera una grande energia.

La reazione B è spontanea ed esotermica, infatti, dato che il cloro è un atomo molto elettronegativo, si lega ad un elettrone e libera energia (affinità elettronica).

La reazione D è spontanea ed esotermica, il catione  $\text{Na}^+$ , sciogliendosi in acqua, libera il calore di idratazione.

La reazione C è endotermica: per rompere  $\text{Cl}_2$  bisogna fornire un calore pari all'energia di legame. (Risposta C)

48. La conduttimetria acido/base NON è un metodo conveniente per:

- A) titolare HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M      B) titolare l'acidità del vino rosso  
 C) titolare l'acido bórico      D) titolare il fenolo

#### 48. Soluzione

La conduttimetria acido/base è un metodo conveniente per titolare acidi forti o di media forza e sfrutta la maggiore conducibilità degli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  rispetto a quella di altri cationi e anioni.

Con gli acidi deboli con  $\text{pK}_a \approx 4$  il punto di equivalenza non è facilmente leggibile perchè sono troppo pochi gli  $\text{H}^+$  liberi in soluzione. La situazione migliora diluendo la soluzione da titolare per aumentare la dissociazione dell'acido debole.

Con gli acidi molto deboli con  $5 < \text{pK}_a < 10$  si può operare aggiungendo un eccesso di  $\text{NH}_3$  che reagendo con l'acido forma una quantità corrispondente di ione ammonio  $\text{NH}_4^+$ . La titolazione con una base forte sottrae  $\text{NH}_4^+$  (che ha una buona conducibilità) sostituendolo con  $\text{Na}^+$  (che conduce meno) quindi nella curva di titolazione si osserva una diminuzione di conducibilità fino al punto equivalente seguita da un aumento della stessa a causa dell'accumulo dello ione  $\text{OH}^-$ .

Le titolazioni A e B di HCl e del vino si possono eseguire con facilità.

La titolazione D del fenolo ( $\text{pK}_a$  9,9) si può eseguire aggiungendo un eccesso di  $\text{NH}_3$ .

La titolazione C dell'acido bórico ( $\text{pK}_{a1}$  9,1;  $\text{pK}_{a2}$  12,7;  $\text{pK}_{a3}$  13,8) non è realizzabile perchè  $\text{NH}_3$  in eccesso reagirebbe con il primo  $\text{H}^+$  e con una quantità indefinita del secondo  $\text{H}^+$  e inoltre l'aggiunta di NaOH nella titolazione titolerebbe  $\text{NH}_4^+$  e una quantità indefinita degli  $\text{H}^+$  residui dell'acido bórico. (Risposta C)

49. L'energia libera della reazione di idrolisi dell'ATP ad ADP in condizioni cellulari ( $[\text{ATP}]/[\text{ADP}] \approx 10$ ;  $[\text{P}] \approx 10^{-2} \text{ M}$ ) è circa:

- A)  $-7 \text{ kcal/mol}$       B)  $+7 \text{ kcal/mol}$       C)  $+11 \text{ kcal/mol}$       D)  $-11 \text{ kcal/mol}$

#### 49. Soluzione

La reazione di idrolisi dell'ATP è:  $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}$

Il  $\Delta G^\circ$  della reazione è di  $-7,3 \text{ kcal/mol}$  ( $-30,5 \text{ kJ/mol}$ ) ed è calcolato in condizioni standard 1 M.

Se  $[\text{ATP}] = 10 [\text{ADP}]$  e il fosfato è  $10^{-2} \text{ M}$ , la reazione è ancora più favorevole: il  $\Delta G$  deve essere  $-11 \text{ kcal/mol}$ .

Il  $\Delta G$  alla concentrazione attuale è dato dall'espressione:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

dove Q è il quoziente di reazione:  $Q = [\text{ADP}][\text{P}]/[\text{ATP}] = 10^{-2}/10 = 10^{-3}$ .

Sostituendo i dati:  $\Delta G = -30,5 + 8,314 \cdot 298 \ln 10^{-3}$        $\Delta G = -47,6 \text{ kJ/mol}$

trasformando in kcal:  $\Delta G = -47,6/4,184 = -11,4 \text{ kcal/mol}$ . (Risposta D)

50. Identificare l'affermazione FALSA fra le seguenti:

- A) tutte le molecole danno reazioni di dissociazione ad 800 °C
- B) tutte le grosse molecole organiche danno reazioni di cracking ad alta temperatura
- C) tutte le polimerizzazioni diminuiscono l'entropia del sistema
- D) tutte le decomposizioni termiche aumentano l'entropia del sistema

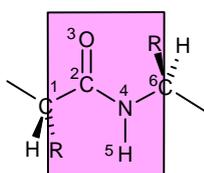
**50. Soluzione**

Ci sono molecole, come le diossine, che non si rompono se vengono scaldate solo fino a 800 °C. Per questo negli inceneritori si devono raggiungere temperature di 1200 °C. (Risposta A)

51. Gli atomi nel piano definito da un legame peptidico sono:

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

**51. Soluzione**



Il legame peptidico è stabilizzato dalla risonanza dell'azoto con il carbonile. Questi atomi possono sovrapporre i loro orbitali p greco solo se i loro orbitali  $sp^2$  giacciono sullo stesso piano. Questo costringe a restare sullo stesso piano anche ogni altro atomo legato agli orbitali  $sp^2$ , quindi, in totale sono 6 gli atomi nel piano.

In una proteina, quindi, si formano una serie tratti planari che si snodano uno con l'altro a livello del carbonio alfa di ogni amminoacido, come una collana fatta di medaglioni

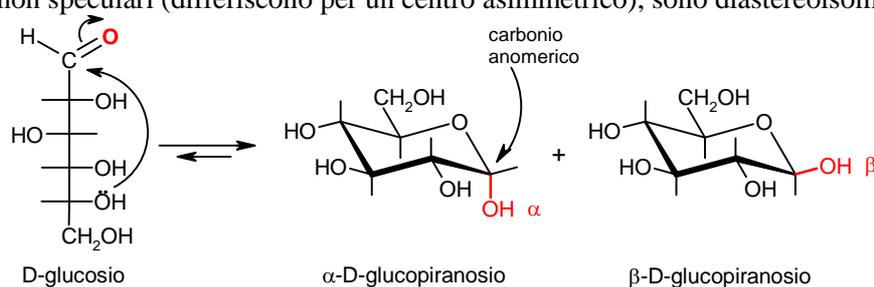
rettangolari agganciati gli uni agli altri con il carbonio alfa. (Risposta D)

52. Gli anomeri:

- A) ruotano il piano della luce polarizzata verso destra
- B) ruotano il piano della luce polarizzata verso sinistra
- C) sono coppie di enantiomeri
- D) sono coppie di diastereoisomeri

**52. Soluzione**

Quando il glucosio si chiude ad anello formando un semiacetale tra il carbonio aldeidico e l'OH sul C-5, si forma un nuovo carbonio asimmetrico che può essere R o S. Le due molecole che si formano hanno 5 carboni asimmetrici, 4 di questi sono identici per entrambe, il quinto è diverso. Normalmente molecole che differiscono per un solo centro asimmetrico vengono chiamate epimeri, ma in questo caso il nuovo centro può rapidamente cambiare configurazione e passare da S a R e viceversa attraverso l'apertura e la nuova chiusura dell'anello. Per distinguerli dai normali epimeri, questi isomeri sono stati chiamati anomeri cioè epimeri in rapida interconversione. Dato che sono stereoisomeri non speculari (differiscono per un centro asimmetrico), sono diastereoisomeri. (Risposta D)



53. I D-aldosi sono composti che contengono una funzione aldeidica e due o più funzioni alcoliche.

- A) hanno tutti sei atomi di carbonio
- B) sono tutti destrorotatori
- C) sono isomeri del glucosio
- D) riducono il reattivo di Fehling.

**53. Soluzione**

I D-aldosi hanno 3 o più atomi di carbonio (A errata). Il potere rotatorio è legato dall'appartenenza o meno alla serie stereochimica D (B errata). Gli isomeri del glucosio, tra gli aldosi, sono solo gli aldoesosi (C errata).

Dato che gli aldosi sono aldeidi, riducono il reattivo di Fehling ( $Cu^{2+} \rightarrow CuO$ ).

(Risposta D)

54. Le temperature di ebollizione di soluzioni acquose di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 molale e di  $\text{HCOOH}$  1 molale sono:

- A) 100,0 °C e 101,0 °C                      B) 101,0 °C e 101,0 °C  
C) 101,0 °C e 100,5 °C                      D) 102,0 °C e 100,0 °C

#### 54. Soluzione

$\text{H}_2\text{SO}_4$  1 m libera 1 mole di  $\text{H}^+$ , quindi ha concentrazione totale 2 m.

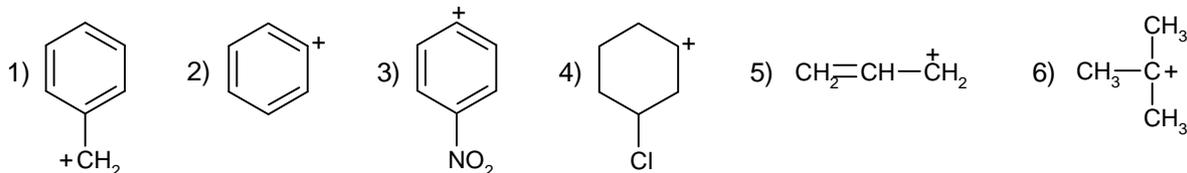
L'acido formico 1 m è dissociato all'1,3% quindi la sua concentrazione totale è circa 1 m.

Ricordando che l'innalzamento ebullioscopico vale:  $\Delta T = k m$  si ottiene:  $\Delta T_1 = 0,5 \cdot 2 = 1 \text{ °C}$

$\Delta T_2 = 0,5 \cdot 1 = 0,5 \text{ °C}$  quindi  $T_1 = 101,0 \text{ °C}$ ;  $T_2 = 100,5 \text{ °C}$ .

(Risposta C)

55. Quali dei seguenti carbocationi sono stabilizzati per risonanza?



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

#### 55. Soluzione

Sono stabilizzati per risonanza solo i carbocationi benzilico (1) e allilico (5) nei quali la carica positiva è su un orbitale pigreco vuoto in posizione alfa (cioè coniugata) ad un doppio legame. (Risposta B)

56. Nel punto isoelettrico di un aminoacido:

- A) le cariche degli  $\text{NH}_3^+$  bilanciano le cariche dei  $\text{COO}^-$     B) abbiamo una coppia di zwitterioni  
C) abbiamo un acido ed una base coniugati                      D) le cariche elettriche bilanciano il campo elettrico esterno

#### 56. Soluzione

Il punto isoelettrico (PI) di un aminoacido è quel valore di pH al quale le cariche positive bilanciano quelle negative e la molecola è mediamente neutra.

Al PI, l'amminoacido è presente come zwitterione (ione ermafrodita) non come coppia di zwitterioni (B errata).

Ad ogni pH sono presenti quantità variabili di acido e base coniugata (C errata).

Al PI, le cariche elettriche sono mediamente zero e non devono bilanciare un campo esterno (D errata).

Resta la risposta A, ma anche questa è errata, infatti, non tutti gli aminoacidi hanno cariche positive e negative costituite solo da gruppi  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{COO}^-$ : alcuni, come prolina, istidina, arginina, hanno gruppi positivi diversi, altri, come cisteina, hanno gruppi negativi diversi ( $\text{RS}^-$ ) (A errata). (Risposta X?)

57. Nel punto isoelettrico di una proteina:

- A) abbiamo una carica positiva  $\text{NH}_3^+$  ed una negativa  $\text{COO}^-$   
B) la proteina non si muove per elettroforesi  
C) i ponti disolfuro vengono rotti  
D) le cariche positive bilanciano quelle negative e quindi si rompono i legami a idrogeno

#### 57. Soluzione

Al PI la proteina ha mediamente carica elettrica zero, quindi non si muove per elettroforesi. (Risposta B)

58. Identificare l'affermazione ERRATA.

Nella reazione di titolazione di  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{MnO}_4^-$  in soluzione acida:

- A) abbiamo uno stato di equilibrio dopo ogni aggiunta di titolante  
B) la concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  all'equilibrio è 5 volte maggiore di quella di  $\text{MnO}_4^-$   
C) la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  non varia sensibilmente  
D) il viraggio è dopo il punto di equivalenza

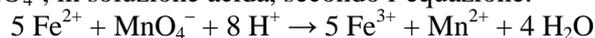
#### 58. Soluzione

La reazione è:  $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Il rapporto tra le moli consumate di  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{MnO}_4^-$  è 5:1, ma questo non è il rapporto tra le specie all'equilibrio.

Dopo ogni aggiunta di titolante, si raggiunge uno stato di equilibrio, il  $\text{MnO}_4^-$  aggiunto si esaurisce, mentre la concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  è quella residua ancora da titolare. (Risposta B)

59.  $\text{Fe}^{2+}$  viene titolato con  $\text{MnO}_4^-$ , in soluzione acida, secondo l'equazione:



Per titolare 100 mL di  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  0,2 M occorrono:

- A) 20 mmol di  $\text{MnO}_4^-$  ed almeno 0,1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- B) 4 mmol di  $\text{MnO}_4^-$  ed almeno 0,1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- C) 100 mmol di  $\text{MnO}_4^-$  ed almeno 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- D) 4 mmol di  $\text{MnO}_4^-$  ed almeno 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$

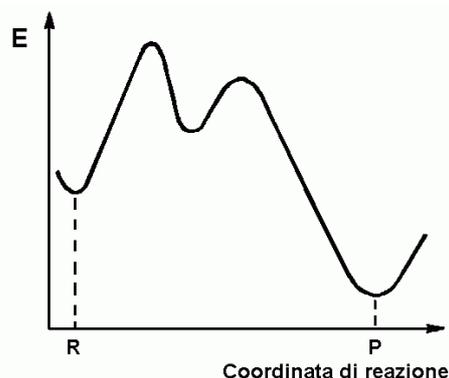
**59. Soluzione**

Le moli di  $\text{Fe}^{2+}$  sono:  $n = M V = 0,2 \cdot 100 = 20$  mmol. Le moli necessarie di  $\text{MnO}_4^-$  sono:  $20/5 = 4$  mmol.

Le moli di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  consumate sono:  $(20/5) \cdot 8 = 32$  mmol, ma qui si chiede quante moli servono.

Per realizzare pH 0 in 100 mL servono 0,1 mol cioè 100 mmol di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Alla fine della titolazione ne sono rimaste  $100 - 32 = 68$  mmol. Il pH finale è 0,17 ancora molto acido. (Risposta B)

60. Il seguente grafico rappresenta una reazione con:



- A) un intermedio di reazione poco stabile
- B) uno stato attivato
- C) tre intermedi di reazione
- D) tre stati attivati

**60. Soluzione**

In questa reazione si formano due complessi attivati in corrispondenza dei due massimi (B e D errate). Si forma anche un intermedio di reazione poco stabile rappresentato dalla concavità tra i due massimi. (Risposta A)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato