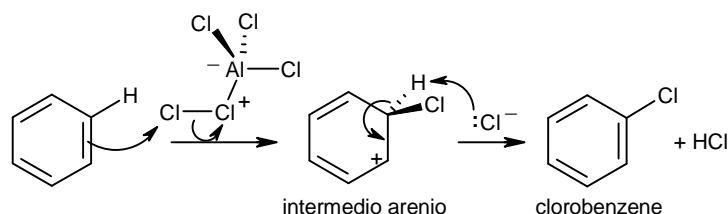


## Giochi della Chimica 1993

### Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1.  $\text{AlCl}_3$  è un catalizzatore della reazione tra benzene e cloro perché:
- abbassa l'energia di attivazione della reazione
  - permette un nuovo meccanismo con minore energia di attivazione
  - perché  $\text{AlCl}_3$  è solubile in benzene
  - perché aumenta l'energia chimica della reazione

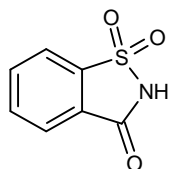
#### 1. Soluzione



$\text{AlCl}_3$  è un acido di Lewis che, legandosi a  $\text{Cl}_2$ , forma un complesso molto reattivo in grado di cedere  $\text{Cl}^+$  al benzene. In questo modo la reazione procede con un meccanismo diverso rispetto a quello in assenza di  $\text{AlCl}_3$ , con un'energia di attivazione minore e quindi con una velocità maggiore. (Risposta B)

2. Il glucosio è un aldoso. Quale delle seguenti affermazioni non si riferisce al glucosio?
- è uno zucchero riducente
  - è ottenibile per idrolisi della saccarina
  - è un isomero del fruttosio
  - reagisce con  $\text{HNO}_3$  per dare acido glucarico

#### 2. Soluzione



La saccarina è un dolcificante artificiale che non ha niente a che fare con gli zuccheri. Il saccarosio, invece, è un disaccaride e dalla sua idrolisi si possono ottenere i due zuccheri di cui è composto, glucosio e fruttosio, che formano una miscela con un potere dolcificante maggiore del saccarosio di partenza. (Risposta B)

3. Identificare l'affermazione ERRATA riguardo al reattivo di Fehling.
- serve per riconoscere le aldeidi, ma non i chetoni
  - serve per riconoscere sia aldosi che chetosi
  - si usa solo per analisi qualitativa
  - si usa per analisi qualitativa e quantitativa

#### 3. Soluzione

Il reattivo di Fehling ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ ) ossida le aldeidi ad acidi carbossilici. I chetoni non vengono ossidati a meno che non si possano trasformare in aldeidi per tautomeria cheto-enolica (isomerizzazione alcalina) come il fruttosio che si può trasformare in una miscela glucosio, mannosio e fruttosio. Il reattivo di Fehling si usa soprattutto per l'analisi qualitativa degli zuccheri riducenti, ma può anche essere usato in un'analisi quantitativa. (Risposta C)

4. La maggior parte della benzina verde viene ottenuta per:
- distillazione topping
  - distillazione vacuum
  - cracking e reforming
  - dalla soia, per estrazione

#### 4. Soluzione

La maggior parte della benzina si ottiene dalle frazioni più pesanti del greggio che vengono sottoposte a cracking e reforming per ottenere catene più corte e ramificate. (Risposta C)

5. I detersivi biologici si caratterizzano per:
- la presenza di enzimi proteolitici
  - la biodegradabilità al 100%
  - la non tossicità per l'ecosistema
  - perché non contengono alchilbenzensolfonati

#### 5. Soluzione

I detersivi devono essere tutti rispettosi dell'ambiente e, quindi, devono essere biodegradabili e non tossici per l'ecosistema. Alcuni detersivi possono essere definiti biologici, perché contengono enzimi proteolitici che li aiutano ad eliminare lo sporco (proteine non solubili con i tensioattivi) con un'azione biochimica. (Risposta A)

6. Il solfato di sodio anidro  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  viene sparso sulle piste da sci perché:

- A) si idrata ed asciuga la neve bagnata
- B) è più bianco e migliora le riprese TV
- C) assorbe nell'UV e migliora la visibilità
- D) cede  $\text{H}_2\text{O}$  e rende più morbida la neve ghiacciata

### 6. Soluzione

Il solfato di sodio anidro  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  è un buon disidratante e quindi assorbe acqua.

(Risposta A)

7. Nel cracking a vapore il vapore NON serve a:

- A) diluire i reagenti
- B) ridurre le pressioni parziali
- C) fornire idrogeno
- D) fornire ossigeno

### 7. Soluzione

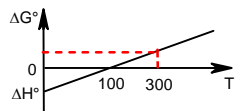
Il cracking a vapore si usa soprattutto per produrre etilene per pirolisi della virgin nafta in presenza di vapor d'acqua. La reazione avviene per via radicalica, per un tempo molto breve, dell'ordine del secondo, a temperature tra i 600 e gli 800 °C. Il vapore ha la funzione di ridurre le pressioni parziali dei reagenti per aumentare la resa (A e B esatte) e inoltre serve a degradare il carbon coke, che si forma come sottoprodotto della reazione, cedendogli ossigeno e liberando idrogeno:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  (C e D esatte).

(Risposta X?)

8. La reazione di sintesi del metanolo è esotermica ed il suo  $\Delta G^\circ$  si annulla a poco più di 100 °C. La reazione è condotta a temperature di 200-300 °C, infatti:

- A) la reazione risulta spontanea quando  $\Delta G > 0$
- B) lavorando con alta pressione di reagenti, si ottiene  $\Delta G < 0$
- C) tutte le reazioni sono tanto più favorite termodinamicamente quanto più è alta la temperatura
- D) così si evitano corrosioni nel reattore

### 8. Soluzione



Se il  $\Delta H^\circ$  è negativo (reazione esotermica) e il  $\Delta G^\circ$  si annulla a 100 °C, significa che a 300 °C il  $\Delta G^\circ$  è positivo (sfavorevole). La reazione è:  $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

Se la reazione è sfavorita a 300 °C in condizioni standard (1 atm), ad alta pressione può essere favorita ( $\Delta G < 0$ ) per il principio dell'equilibrio mobile dato che 4 molecole ne danno una sola.

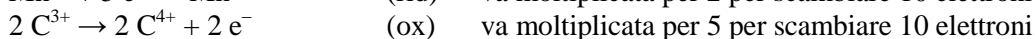
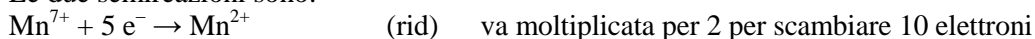
(Risposta B)

9. La reazione tra permanganato ed ossalato in ambiente acido ha una K di equilibrio pari a:

- A)  $10^{340}$
- B)  $10^{34}$
- C)  $10^{3,4}$
- D)  $10^1$

### 9. Soluzione

Le due semireazioni sono:



$$E^\circ(\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ V}; \quad \Delta E^\circ = 1,51 + 0,49 = 2,0 \text{ V}$$

$$\text{Dalla relazione: } \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad \text{si ottiene: } \Delta G^\circ = -10 \cdot 96485 \cdot 2 = -1930 \text{ kJ}$$

$$\text{Dalla relazione: } \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{si ha: } \ln K = -\Delta G^\circ/RT = 1930000/8,314 \cdot 298 = 779 \quad K = 10^{340}. \quad (\text{Risposta A})$$

10. La grandezza misurata dall'elettrodo a vetro è:

- A) la ddp tra le due facce della membrana
- B) l'adsorbimento degli ioni  $\text{H}^+$
- C) la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$
- D) il pH

### 10. Soluzione

Nel bulbo dell'elettrodo a vetro vi è una sottile membrana di vetro permeabile agli  $\text{H}^+$ . Lo strumento misura la ddp tra le due facce della membrana che è proporzionale alla concentrazione di  $\text{H}^+$  nella soluzione in cui è immerso l'elettrodo.

(Risposta A)

11. Il grado di dissociazione di una base in acqua dipende da:

- A)  $K_b$                       B)  $C_b$                       C)  $K_b$  e  $C_b$                       D)  $E_{att}$

### 11. Soluzione

Consideriamo la reazione:  $BOH \rightarrow B^+ + OH^-$   
 all'equilibrio:  $C(1-\alpha)$                        $C\alpha$                        $C\alpha$                       da cui  $K_b = C\alpha^2/(1-\alpha)$

Più alta è  $K_b$ , più grande è il grado di dissociazione  $\alpha$ . Più bassa è la concentrazione  $C$  più è grande  $\alpha$ , cioè, più la base è dissociata. Quindi il grado di dissociazione dipende da  $K_b$  e  $C_b$ . (Risposta C)

12. Un acido è forte quando:

- A)  $\alpha$  tende a 1                      B)  $K_a > 1$                       C)  $K_a > 100$                       D)  $K_a > 0,01$

### 12. Soluzione

L'espressione acido forte è qualitativa per cui non esiste una risposta esatta a questa domanda. Una definizione generale può essere che un acido è molto forte se è completamente dissociato in acqua, quindi se ha una costante di dissociazione che tende a 1, ma è come dire che un acido è molto forte quando è molto forte.

Per essere completamente dissociato, l'acido deve essere più forte di  $H_3O^+$ . Dato che la  $pK_a$  di  $H_3O^+$  è circa  $-1$ , un acido è molto forte se ha  $pK_a < -1$  cioè se ha  $K_a > 10$ . Quindi, sono esatte le risposte A, B e C. (Risposta X?)

13. Per la reazione:  $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$

si hanno i seguenti dati:  $\Delta H^\circ = 180 \text{ kJ}$ ,  $\Delta S^\circ = 25 \text{ J/K}$ . Il monossido d'azoto NO si forma all'interno dei motori a scoppio e viene poi rilasciato nell'atmosfera dove non subisce decomposizione perché:

- A) la concentrazione di NO nell'atmosfera è troppo bassa per permettere la reazione  
 B) la reazione di decomposizione non è un processo spontaneo a temperatura ambiente  
 C) la reazione di decomposizione è un processo spontaneo ma la velocità di reazione è molto bassa  
 D) la presenza di azoto e di ossigeno nell'atmosfera, influenzando l'equilibrio della reazione, non consente una apprezzabile decomposizione dell'ossido di azoto

### 13. Soluzione

Dalla relazione  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  si può calcolare la temperatura alla quale le specie sono in equilibrio in condizioni standard:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$  quindi:  $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$  da cui  $T = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$

$T = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ = 180000/25 = 7200 \text{ K}$  La formazione di NO è all'equilibrio a 7200 K. Nel motore a scoppio NO si forma in piccole quantità a causa delle alte temperature e pressioni. A T ambiente dovrebbe decomporre spontaneamente, se questo non accade è perché la velocità della reazione è molto bassa. (Risposta C)

Piuttosto si verifica la reazione, lenta:  $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$  Poi, nelle ore di massima insolazione estiva, le radiazioni del vicino UV provocano la dissociazione di  $NO_2$  ( $NO_2 \rightarrow NO + O$ ) che libera ossigeno atomico. Questo, reagendo con  $O_2$ , produce  $O_3$ , un gas molto reattivo che provoca irritazioni e malattie delle vie aeree.

14. Quale dei seguenti processi richiede un contributo di energia libera dall'esterno?

- A) dissoluzione del cloruro di sodio in acqua  
 B) formazione di ruggine sul ferro  
 C) formazione di una soluzione di colore uniforme dopo che qualche goccia di colorante è stata aggiunta all'acqua  
 D) sintesi di proteine da amminoacidi all'interno delle cellule

### 14. Soluzione

Ogni amminoacido incorporato in una proteina consuma un ATP nel momento in cui viene legato con il tRNA. Un altro ATP viene speso dopo l'ingresso di ogni amminoacido nella proteina per far slittare in avanti il ribosoma lungo il mRNA verso una nuova tripletta. (Risposta D)

15. In condizioni standard in quale dei seguenti sistemi NON avviene alcuna reazione?

- A)  $Cl_2(g)$  che gorgoglia in una soluzione di NaI                      B) spirale di Ag immersa in una soluzione di  $CuCl_2$   
 C) spirale di Pb immersa in una soluzione di  $CuCl_2$                       D) soluzione di  $FeSO_4$  esposta all'aria

### 15. Soluzione

Il  $Cl_2$  ossida  $I^-$  a  $I_2$  (A reagisce). Il piombo riduce  $Cu^{2+}$  a Cu metallico (C reagisce).  $Fe^{2+}$  si ossida all'aria a  $Fe^{3+}$  (D reagisce). L'Ag metallico ( $E^\circ 0,80 \text{ V}$ ) non riduce  $Cu^{2+}$  che ha un potenziale minore (0,34 V). (Risposta B)

16. Quale delle seguenti affermazioni relative alla costante di velocità di una reazione NON è vera?
- A) aumenta all'aumentare della temperatura                      B) dipende dalla natura delle sostanze reagenti  
C) dipende dallo stato fisico dei reagenti                              D) dipende dalla concentrazione dei reagenti

**16. Soluzione**

La  $k$  di velocità è data dall'equazione di Arrhenius  $k = A e^{(-E_a/RT)}$  dove si vede la dipendenza di  $k$  dalla  $T$  (A esatta). Ogni reazione ha una diversa  $k$  (B esatta). Le reazioni in fase gassosa hanno  $k$  diverse da quelle in soluzione (C esatta). Nell'espressione della velocità:  $v = k C$  si vede che la velocità dipende dalla concentrazione, mentre la  $k$  è la velocità che si ottiene a concentrazione unitaria. (Risposta D)

17. Individua in quale delle seguenti prove si manifesta una reazione chimica:

- A) si fa gorgogliare dell'idrogeno gassoso in una soluzione in cui sono presenti ioni  $Ag^+$   
B) si fa gorgogliare dell'idrogeno gassoso in una soluzione in cui sono presenti ioni  $Zn^{2+}$   
C) si immerge una lamina di argento in una soluzione in cui sono presenti ioni  $Zn^{2+}$   
D) si immerge una lamina di argento in una soluzione di HCl 12 M

**17. Soluzione**

L'idrogeno gassoso ( $E^\circ = 0$  V) riduce  $Ag^+$  ( $E^\circ = 0,80$  V):  $H_2 + 2 Ag^+ \rightarrow 2 H^+ + 2 Ag$ . (Risposta A)

18. Nel libretto di istruzione delle caldaie ad uso domestico si può leggere "sul coperchio è posto il tappo porta anodo di magnesio per la protezione interna della caldaia".

Tale frase può essere compresa sapendo che:

- A) il magnesio protegge la caldaia dalla corrosione perché si ossida più facilmente del ferro  
B) il magnesio è uno dei metalli che si ossida più difficilmente, per questo non può essere corrosivo  
C) il magnesio si comporta da anodo perché ha grande tendenza a ridursi  
D) la presenza del magnesio impedisce che si formi un deposito di calcare sulla superficie interna della caldaia

**18. Soluzione**

Il Mg ( $E^\circ = -2,37$  V) protegge la caldaia dalla corrosione (anodo sacrificale) perché si ossida più facilmente del Fe ( $E^\circ = -0,44$  V): ossidandosi fornisce gli elettroni al ferro per mantenerlo nello stato ridotto. (Risposta A)

19. L'equivalente chimico nelle reazioni redox è:

- A) 1 mol di elettroni scambiati  
B) 1 mol di cariche elettriche di uno ione  
C) la massa di un reagente redox che scambia 1 mol di elettroni  
D) la massa di 1 mol di reagente redox

**19. Soluzione**

L'equivalente chimico nelle reazioni redox è la massa di reagente che scambia 1 mol di elettroni. (Risposta C)

20. Quale dei seguenti ioni è più fortemente paramagnetico?

- A)  $Mn^{2+}$                       B)  $Co^{2+}$                       C)  $V^{2+}$                       D)  $Ti^{3+}$

**20. Soluzione**

Uno ione è tanto più paramagnetico quanto più alto è lo spin risultante dei suoi elettroni, cioè quanti più sono i suoi elettroni spaiati. Esaminando la posizione di questi metalli di transizione nella tavola periodica, si vede che  $Ti^{3+}$  ha 1 elettrone spaiato negli orbitali  $3d$ ,  $V^{2+}$  ha 3 elettroni spaiati,  $Mn^{2+}$  ha 5 elettroni spaiati,  $Co^{2+}$  ha 7 elettroni ( $5 + 2$ ) quindi ha 3 elettroni spaiati e 2 coppie. Lo ione con più elettroni spaiati è  $Mn^{2+}$ . (Risposta A)

21. Una sostanza deliquescente:

- A) assorbe un po' di umidità dall'aria e diventa incolore  
B) assorbe molta umidità dall'aria e si colora  
C) assorbe dall'aria acqua in quantità tale da formare una soluzione  
D) cede la sua acqua di cristallizzazione all'aria

**21. Soluzione**

Una sostanza deliquescente, se esposta all'aria, assorbe acqua in quantità tale da formare una soluzione. E' questo il caso, per esempio, dell'anidride fosforica. (Risposta C)

22. Quale delle affermazioni seguenti NON è corretta?

- A)  $\text{NaOH}_{(s)}$  si riveste di carbonato quando è esposto all'aria  
 B)  $\text{NaOH}_{(s)}$  si scioglie in acqua con notevole sviluppo di calore  
 C) le soluzioni di NaOH precipitano gli idrossidi di rame e ferro  
 D) quando  $\text{CO}_2$  gorgoglia in una soluzione di NaOH precipita il carbonato

**22. Soluzione**

Se è fatta gorgogliare in una soluzione di NaOH, la  $\text{CO}_2$  viene catturata come carbonato, ma non precipita perchè il carbonato di sodio è solubile. (Risposta D)

23. X, Y e Z sono tre dei composti sotto elencati. X e Y reagiscono tra loro per formare un estere.

X e Z reagiscono anch'essi per dare lo stesso estere (come X e Y) ma molto meno velocemente.

X reagisce col sodio formando  $\text{H}_2$  e un solido bianco. Il composto Y potrebbe essere:

- A) cloruro di propanoile      B) acido propanoico      C) propan-1-olo      D) propanale

**23. Soluzione**

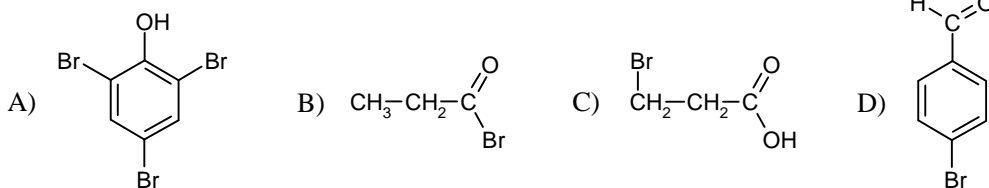
Per formare un estere devono reagire un acido carbossilico o un suo derivato (in questo caso abbiamo acido propanoico e cloruro di propanoile) con un alcol (qui c'è 1-propanolo).

X forma un estere sia con Y sia con Z, quindi X è 1-propanolo (che con sodio forma l'alcoossido)

X e Y formano l'estere velocemente (quindi Y è il cloruro di propanoile). (Risposta A)

X e Z formano l'estere più lentamente (quindi Z è l'acido propanoico).

24. Un composto organico reagisce vivacemente con acqua, dando una soluzione acida che istantaneamente produce un precipitato di AgBr se trattato con  $\text{AgNO}_3$ . Il composto potrebbe essere:



**24. Soluzione**

Il solo composto, tra questi, che reagisce velocemente con acqua è il bromuro di propanoile che forma acido propanoico e HBr. Questo con  $\text{AgNO}_3$  forma AgBr che precipita. (Risposta B)

25. La migliore prova che gli elettroni di un atomo sono distribuiti su livelli energetici discreti è basata sull'osservazione che:

- A) gli elettroni emessi dagli atomi radioattivi (particelle beta) hanno grande energia cinetica  
 B) gli spettri atomici consistono di righe nette e non di bande continue  
 C) un atomo ionizzato positivamente ha un'energia di ionizzazione più alta del corrispondente atomo neutro  
 D) gli elettroni ruotano intorno al nucleo

**25. Soluzione**

Uno spettro atomico a righe indica che ad ogni transizione elettronica corrisponde una precisa energia che coincide con la differenza di energia tra i due livelli tra i quali si è mosso l'elettrone. L'insieme delle righe dello spettro offre una panoramica di tutte le possibili transizioni dell'elettrone e quindi ci mostra le esatte differenze di energia tra gli orbitali dell'atomo. (Risposta B)

26. Le energie di prima e di seconda ionizzazione dell'elio valgono rispettivamente 2372 e 5250 kJ/mol. La differenza fra le due energie è dovuta:

- A) al fatto che nell'atomo He le distanze medie dei due elettroni dal nucleo sono differenti  
 B) al fatto che la distanza media nucleo-elettrone è più piccola nello ione  $\text{He}^+$  che nell'atomo neutro  
 C) alla repulsione fra i due elettroni  
 D) a entrambe le ragioni B e C

**26. Soluzione**

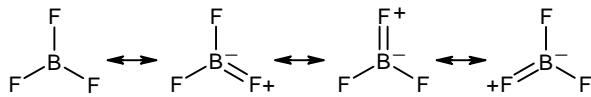
Lo strappo del primo elettrone dall'atomo di He deve vincere l'attrazione nucleo-elettrone diminuita della repulsione elettrone-elettrone. Lo strappo del secondo elettrone deve vincere la sola attrazione  $\text{He}^+$ -elettrone che è aumentata a causa della carica positiva dello ione che attira l'elettrone più vicino al nucleo. (Risposta D)

27. Quale delle seguenti molecole ha momento dipolare nullo?

- A)  $\text{BF}_3$                       B)  $\text{NF}_3$                       C)  $\text{OF}_2$                       D)  $\text{ClF}$

**27. Soluzione**

In una molecola con momento dipolare nullo, i dipoli dei vari legami devono annullarsi tra loro a causa di una simmetria interna.  $\text{NF}_3$  ha una struttura piramidale come  $\text{NH}_3$ , i suoi dipoli non si annullano.  $\text{OF}_2$  è angolata come  $\text{H}_2\text{O}$ , i suoi dipoli non si annullano.  $\text{ClF}$  ha un singolo dipolo. La sola molecola con dipoli che si annullano tra loro



è  $\text{BF}_3$ , planare trigonale con angoli di  $120^\circ$ . Ogni atomo di fluoro, per risonanza, può donare elettroni pigreco al boro centrale sul suo orbitale  $2p$  vuoto stabilizzando la struttura planare della molecola. (Risposta A)

28. Quale degli ioni seguenti dà, in soluzione diluita, per aggiunta di una soluzione bollente di  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , un precipitato bianco che rimane invariato se si raffredda e se si aggiunge  $\text{HNO}_3$  diluito?

- A)  $\text{Cl}^-$                       B)  $\text{CO}_3^{2-}$                       C)  $\text{NO}_3^-$                       D)  $\text{SO}_4^{2-}$

**28. Soluzione**

Consultando la tabella dei sali poco solubili del piombo, si trova:  $\text{PbCl}_2$  ( $K_{ps} 1,7 \cdot 10^{-5}$ ),  $\text{PbCO}_3$  ( $K_{ps} 1,5 \cdot 10^{-13}$ ),  $\text{PbSO}_4$  ( $K_{ps} 1,8 \cdot 10^{-8}$ ). Il cloruro, in soluzione diluita e calda, non è abbastanza poco solubile. Il carbonato e il solfato precipitano, ma il carbonato si scioglie per aggiunta di  $\text{HNO}_3$  diluito (l'acido carbonico è un acido debole) mentre il solfato non si scioglie ( $\text{HSO}_4^-$  è un acido più forte e  $\text{SO}_4^{2-}$  non si protona). (Risposta D)

29. Quale delle affermazioni seguenti è ERRATA?

- A) sia il metilarancio che la fenolftaleina sono adatti per la titolazione dell' $\text{HCl}$  con  $\text{NaOH}$   
 B) sia il metilarancio che la fenolftaleina cambiano colore in un intervallo di circa due unità di pH  
 C) la fenolftaleina viene usata per la titolazione di un acido debole con una base forte, il metilarancio no  
 D) per titolare 25 mL di  $\text{HCl}$  0,1 M è necessario un volume di  $\text{NaOH}$  0,1 M maggiore che per titolare 25 mL di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M

**29. Soluzione**

Il metilarancio vira intorno a pH 4, a questo pH la concentrazione di  $\text{HCl}$  non ancora titolata è  $10^{-4}$  M per cui possiamo ritenere conclusa la titolazione. La fenolftaleina vira intorno a pH 9, invece che a pH 7, l'eccesso di base aggiunto è di  $10^{-5}$  M, anche qui la titolazione si ferma immediatamente dopo il punto equivalente. Entrambi gli indicatori consentono di titolare in modo corretto (A esatta).

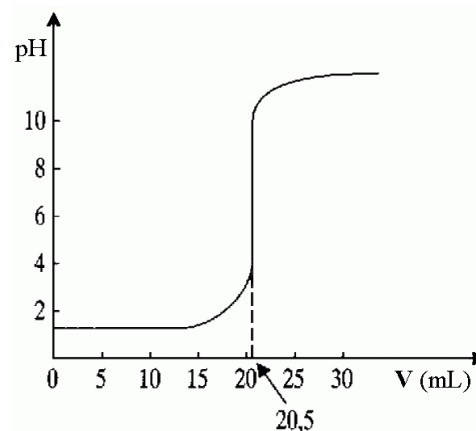
Il metilarancio non è utilizzabile in una titolazione di un acido debole con una base forte perchè arresterebbe la titolazione a pH 4 e con l'acido acetico, per esempio, saremmo solo a metà titolazione dato che a pH 4,7 si forma il tampone acetato (C esatta).

Le titolazioni acido-base sono quantitative, quindi, per titolare due soluzioni di pari concentrazione di  $\text{HCl}$  e di acido acetico, serve lo stesso volume di  $\text{NaOH}$  (D errata). (Risposta D)

30. Una soluzione di base viene aggiunta da una buretta a 25,00 mL di acido. Il grafico mostra la variazione del pH durante l'aggiunta della base.

Quale delle affermazioni seguenti è vera?

- A) l'acido usato può essere  $\text{HCl}$  0,3 M  
 B) la base usata può essere una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$   
 C) la fenolftaleina è un indicatore adatto per questa titolazione  
 D) se la concentrazione dell'acido è 0,3 M quella della base è 1,22 M



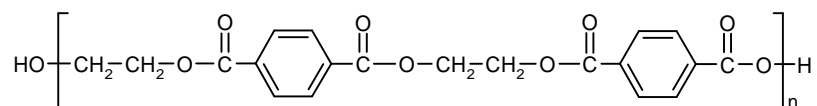
**30. Soluzione**

Se l'acido  $\text{HCl}$  fosse 0,3 M il pH di inizio titolazione sarebbe stato  $\text{pH} = 0,5$  (A errata).

Se la base usata fosse stata  $\text{NH}_3$ , alla fine si sarebbe formato un tampone a pH 9 (B errata)

La fenolftaleina vira intorno a pH 9 e quindi avrebbe indicato correttamente il punto equivalente. (Risposta C)

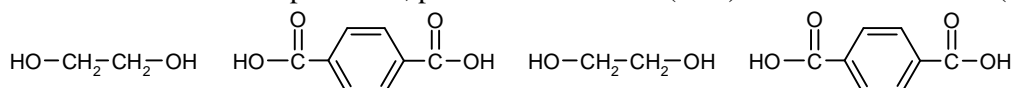
31. La seguente sostanza è:



- A) un poliestere
- B) una gomma
- C) un olio naturale o un grasso
- D) una proteina

### 31. Soluzione

La sostanza è un polimero formato dai due monomeri: acido tereftalico (acido 1,4-benzendicarbossilico) e glicole etilenico (1,2-etandiolo). Questi due monomeri sono legati insieme per policondensazione a 250°C eliminando l'acqua per distillazione e formano un poliestere, polietilentereftalato (PET). (Risposta A)



32. L'anilina (fenilammina) è una base più debole dell'ammoniaca, quando entrambe sono in soluzione acquosa, perché:

- A) l'anilina è molto meno solubile in acqua dell'ammoniaca
- B) gli acidi sostituiscono gli idrogeni dell'anello benzenico dell'anilina piuttosto che formare sali
- C) la molecola di anilina è troppo grande per catturare facilmente ioni idrogeno
- D) il doppietto elettronico dell'atomo di azoto dell'anilina è in risonanza con l'anello benzenico

### 32. Soluzione

Il gruppo NH<sub>2</sub> dell'anilina è meno basico dell'NH<sub>3</sub> perché non può disporre completamente del doppietto di non legame dell'azoto. Questo doppietto, per risonanza, è condiviso con l'anello che diventa così ricco di elettroni da rendere l'anilina la molecola più reattiva nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. (Risposta D)

33. Un composto organico ha le seguenti proprietà: 1°: decolora una soluzione di Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>. 2°: reagisce con soluzione alcolica di KOH, dando luogo ad un composto con due doppi legami C=C. 3°: per ebollizione con acqua o con soluzioni alcaline viene idrolizzato e diventa un composto con due gruppi alcolici. La struttura di questo composto potrebbe essere:

- A) BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCl
- B) ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>OH
- C) ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CHCOOH
- D) HOCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

### 33. Soluzione

Il composto decolora una soluzione di Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>, quindi ha un doppio legame che può sommare Br<sub>2</sub> (A errata). Il composto forma con KOH un nuovo doppio legame, quindi con OH<sup>-</sup> dà una reazione di eliminazione che è tipica degli alogenuri alchilici (D errata).

Il composto subisce una sostituzione con H<sub>2</sub>O (in ambiente meno basico di prima), quindi ha un alogeno da sostituire (come in B e C), ma solo la molecola B, alla fine, può avere due OH alcolici. (Risposta B)

34. Quale dei seguenti processi NON avviene con aumento di entropia?

- A) fusione di un solido
- B) sublimazione di un solido
- C) solidificazione di un liquido
- D) evaporazione di un liquido

### 34. Soluzione

La fusione di un solido forma uno stato liquido più disordinato e quindi fa aumentare l'entropia (A errata).

La sublimazione di un solido forma uno stato gassoso più disordinato e quindi fa aumentare l'entropia (B errata).

L'evaporazione di un liquido forma uno stato gassoso più disordinato e quindi fa aumentare l'entropia (D errata).

La solidificazione di un liquido forma uno stato solido più ordinato e quindi fa diminuire l'entropia. (Risposta C)

35. Quale dei seguenti processi avviene con aumento di entropia?

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

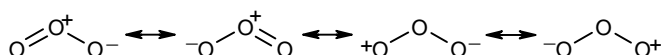
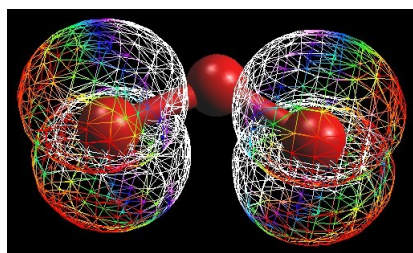
**35. Soluzione**

Un solido AgCl che si scioglie e si dissocia in  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$  ha un'entropia molto maggiore. (Risposta A)

36. I tre atomi della molecola di ozono ( $\text{O}_3$ ) 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

**36. Soluzione**



La molecola di  $\text{O}_3$  è angolata come  $\text{H}_2\text{O}$ , ma ha un angolo di legame un po' maggiore a causa dell'ingombro sterico dei due ossigeni terminali. L'angolo di legame di  $\text{O}_3$  è di circa  $113^\circ$ , quindi ha la forma di un triangolo isoscele. Qui è mostrato l'orbitale HOMO di  $\text{O}_3$  (l'orbitale pieno di maggior energia) che è costituito dagli orbitali 2p di non legame degli ossigeni. Sul bordo della molecola si vede affiorare una certa carica negativa (colore rosso) (molecola realizzata con ArgusLab). (Risposta C)

37. In un recipiente vuoto si versano 500 mL di NaOH 2,0 N e poi lo si riempie con acqua. 50,0 mL della soluzione ottenuta vengono poi titolati con 8,0 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N. Qual è il volume del recipiente in cui si è diluita la soda?

- A) 12,5 L                      B) 20,0 L                      C) 32,0 L                      D) 6,25 L

**37. Soluzione**

Gli equivalenti di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sono:  $\text{eq} = N V = 0,5 \cdot 8,0 = 4,0 \text{ meq}$ . La concentrazione della soluzione basica titolata è:  $M = n/V$      $M = 4,0/50 = 0,08 \text{ M}$ . Le moli di NaOH introdotte sono state:  $n = M V = 2,0 \cdot 0,5 = 1,0 \text{ mol}$ . Il volume del recipiente è:  $V = n/M = 1,0/0,08 = 12,5 \text{ L}$ . (Risposta A)

38. Qual è la percentuale di azoto in un campione di 2,00 g di sostanza organica che, trattato secondo il metodo di Kjeldhal, libera  $\text{NH}_3$  che viene raccolta in 50,0 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1067 N il cui eccesso è neutralizzato con 30,1 mL di NaOH 0,1065 N?

- A) 4,50 %                      B) 1,49 %                      C) 2,25 %                      D) 2,98 %

**38. Soluzione**

Le moli di NaOH per neutralizzare l'eccesso sono:  $n = M V = 0,1065 \cdot 30,1 = 3,206 \text{ mmol}$ .

Gli equivalenti di totali  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sono:  $\text{eq} = N V = 0,1067 \cdot 50 = 5,335 \text{ meq}$ .

Le moli di  $\text{NH}_3$  ottenute sono date dalla differenza:  $5,335 - 3,206 = 2,129 \text{ mmol}$ .

La massa di azoto è:  $2,129 \cdot 14 = 29,8 \text{ mg}$ . La % di N è:  $0,0298/2,00 = 1,49\%$ . (Risposta B)

39. Qual è la durezza temporanea di un'acqua se per eliminarla occorrono 21 g di HCl per  $0,5 \text{ m}^3$  di acqua?

- A)  $57,6^\circ\text{F}$                       B)  $3,23^\circ\text{F}$                       C)  $5,76^\circ\text{F}$                       D)  $11,5^\circ\text{F}$

**39. Soluzione**

I bicarbonati di calcio e magnesio costituiscono la durezza temporanea perché possono essere eliminati facendoli precipitare per semplice ebollizione. Le moli complessive di bicarbonato di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  vanno considerate tutte come  $\text{CaCO}_3$ . Un grado francese sono 10 mg/L di  $\text{CaCO}_3$ .

Le moli di HCl sono:  $n = m/MM = 21/36,45 = 0,576 \text{ mol}$  che coincidono con le moli di bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$ .

Le moli di  $\text{Ca}^{2+}$  sono la metà  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ :  $0,576/2 = 0,288 \text{ mol}$ .

La massa molare di  $\text{CaCO}_3$  è:  $40 + 12 + 48 = 100 \text{ g/mol}$ . La massa di  $\text{CaCO}_3$  è:  $100 \cdot 0,288 = 28,8 \text{ g}$ .

La massa su 1 L è:  $28,8/500 = 0,0576 \text{ g/L}$  cioè  $5,76 (10 \text{ mg})/\text{L}$  quindi  $5,76^\circ\text{F}$ . (Risposta C)



- 40.** La scala elettrochimica definisce:
- un insieme ordinato di semireazioni redox
  - un insieme di reazioni di riduzione
  - una via metabolica con diversi gradini energetici
  - niente di tutto questo

**40. Soluzione**

La scala elettrochimica, secondo la convenzione europea, è un insieme ordinato di semireazioni di riduzione. (Risposta X?)

- 41.** Noti i seguenti valori di  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , e  $T$  quale dei seguenti processi NON è termodinamicamente spontaneo?
- $\Delta H = 25 \text{ kJ}$     $\Delta S = 5 \text{ J/K}$     $T = 300 \text{ K}$
  - $\Delta H = 25 \text{ kJ}$     $\Delta S = 100 \text{ J/K}$     $T = 300 \text{ K}$
  - $\Delta H = -10 \text{ kJ}$     $\Delta S = 5 \text{ J/K}$     $T = 298 \text{ K}$
  - $\Delta H = -10 \text{ kJ}$     $\Delta S = -40 \text{ J/K}$     $T = 200 \text{ K}$

**41. Soluzione**

In una reazione spontanea si deve avere:  $\Delta G < 0$ . Quindi:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$    cioè:  $\Delta H < T\Delta S$

Nel primo processo: 25000 non è minore di:  $5 \cdot 300 = 1500 \text{ J}$  (A non spontaneo)                      (Risposta A)

Nel secondo processo: 25000 è minore di:  $100 \cdot 300 = 30000 \text{ J}$  (B spontaneo)

Nel terzo processo:  $-10000$  è minore di:  $5 \cdot 298 = 1490 \text{ J}$  (B spontaneo)

Nel quarto processo:  $-10000$  è minore di:  $-40 \cdot 200 = 8000 \text{ J}$  (B spontaneo)

- 42.** L'anodizzazione dell'alluminio serve per produrre:

- elettrodi negativi di Al
- elettrodi positivi di Al
- Al più resistente all'ossidazione
- ossido di alluminio

**42. Soluzione**

All'anodo avvengono ossidazioni (a-o: vocale-vocale). L'alluminio viene ossidato per via elettrochimica e si forma uno stato superficiale molto sottile, ma resistente, di ossido di alluminio che protegge l'alluminio sottostante da ulteriori ossidazioni. (risposte C e D). (Risposta X?)

- 43.** Una soluzione acquosa di acido acetico  $10^{-8} \text{ M}$  ha:

- pH = 8,0
- pH = 7,0
- pH = 6,9
- pH = 6,1

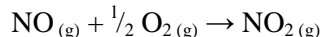
**43. Soluzione**

Introducendo in acqua una quantità molto piccola di acido debole, il pH non può diventare basico (A errata) e nemmeno può restare neutro (B errata). Il pH si abbassa in modo lieve (6,9). (Risposta C)

Anche ammettendo che l'acido si dissocia al 100%, la quantità massima di  $\text{H}^+$  che può liberare è  $10^{-8} \text{ M}$ .

Sommando a questi gli  $\text{H}^+$  dell'autoprotolisi dell'acqua si ha:  $[\text{H}^+] = 10^{-7} + 10^{-8} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ , quindi pH = 6,96.

- 44.** Qual è il valore a  $25^\circ\text{C}$  della  $K_{\text{eq}}$  della reazione:



$\Delta H_f^\circ(\text{NO}) = 90,4 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_f^\circ(\text{NO}) = 86,8 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) = 33,9 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) = 51,9 \text{ kJ/mol}$

- A)  $1,1 \cdot 10^{14}$                       B)  $1,2 \cdot 10^6$                       C)  $8,2 \cdot 10^{-7}$                       D)  $9,7 \cdot 10^{-15}$

**44. Soluzione**

Il  $\Delta G$  è una funzione di stato, per la legge di Hess si ha:  $\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \Delta G_f^\circ(\text{reagenti}) = \Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{NO})$

$\Delta G^\circ = 51,9 - 86,8 = -34,9 \text{ kJ/mol}$ . Dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$                       si ottiene:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$

$\ln K = 34900/(8,314 \cdot 298) = 14,086$  da cui:  $K = 1,3 \cdot 10^6$ . (Risposta B)

45. Perché la fotometria di fiamma in assorbimento (AA) è più sensibile di quella in emissione?  
 A) alla temperatura di una comune fiamma, il numero degli atomi nello stato fondamentale è molto maggiore di quello negli stati eccitati  
 B) le lampade a catodo cavo emettono radiazioni molto più intense delle comuni fiamme  
 C) una riga di assorbimento in una fiamma è sempre più larga di una di emissione a causa dell'effetto Doppler  
 D) i rivelatori usati per misurare l'assorbimento di radiazioni sono più sensibili di quelli usati per misurare l'emissione

#### 45. Soluzione

Le risposte B, C e D sono prive di significato. Alla temperatura di una comune fiamma (intorno ai 2200 °C) gli atomi allo stato eccitato sono una minoranza, e questo aumenta la sensibilità della tecnica in assorbimento, ma nella fiamma gli atomi analizzati sono molto pochi rispetto a quelli iniettati e questo riduce la sensibilità a meno di non operare in un fornello di grafite. La sensibilità delle tecniche in emissione aumenta aumentando la T, per esempio usando un plasma indotto, perché aumenta la percentuale di atomi nello stato eccitato. (Risposta A)

46. A 900 °C la  $K_p$  della reazione:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  vale 1,04 atm.

Un recipiente di 50,0 L viene riempito con diverse quantità dei tre composti; la temperatura viene poi portata a 900 °C. In quale, fra i seguenti casi, si avrà un aumento della quantità di biossido di carbonio?

- A) 655 g  $\text{CaCO}_3$  95,0 g  $\text{CaO}$  58,4 g  $\text{CO}_2$   
 B) 780 g  $\text{CaCO}_3$  1,00 g  $\text{CaO}$  23,76 g  $\text{CO}_2$   
 C) 0,14 g  $\text{CaCO}_3$  5000 g  $\text{CaO}$  23,76 g  $\text{CO}_2$   
 D) 715 g  $\text{CaCO}_3$  813 g  $\text{CaO}$  4,82 g  $\text{CO}_2$

#### 46. Soluzione

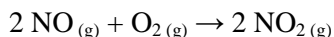
La massa molare della  $\text{CO}_2$  è:  $12 + 32 = 44$  g/mol. Le moli di  $\text{CO}_2$  nel primo caso sono:  $58,4/44 = 1,33$  mol

$P = nRT/V = (1,33 \cdot 0,0821 \cdot 1173)/50 = 2,56$  atm ( $> K_p$ : la  $\text{CO}_2$  diminuisce).

Con 23,76 g di  $\text{CO}_2$  la P è:  $P : 2,56 = 23,76 : 58,4$  da cui:  $P = 1,04$  atm ( $= K_p$ : la  $\text{CO}_2$  resta costante)

Con 4,82 g di  $\text{CO}_2$  la P è:  $P : 2,56 = 4,82 : 58,4$  da cui:  $P = 0,21$  atm ( $< K_p$ : la  $\text{CO}_2$  aumenta). (Risposta D)

47. Per la reazione



si è trovato sperimentalmente che la velocità di reazione è  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ . Fra i meccanismi proposti vi sono:

Meccanismo 1:  $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$  reazione veloce

$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$  reazione lenta

Meccanismo 2:  $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$  reazione veloce

$\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$  reazione lenta

L'espressione della velocità di reazione indica che:

- A) è valido soltanto il meccanismo 1  
 B) è valido soltanto il meccanismo 2  
 C) sono possibili entrambi i meccanismi 1 e 2  
 D) non si può trarre alcuna deduzione dall'espressione della velocità di reazione

#### 47. Soluzione

La velocità di reazione dipende dal passaggio lento.

Nel mecc. 1 la velocità è data da:  $v = k [\text{NO}_3][\text{NO}]$  il valore di  $[\text{NO}_3]$  si ricava dalla  $K_{\text{eq}}$  della prima reazione:

$K = [\text{NO}_3]/[\text{NO}][\text{O}_2]$  da cui  $[\text{NO}_3] = K [\text{NO}][\text{O}_2]$  sostituendo nell'espressione della velocità si ottiene:

$v = k [\text{NO}][\text{O}_2][\text{NO}]$   $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$  (mecc. 1 corretto)

Nel mecc. 2 la velocità è data da:  $v = k [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$  il valore di  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  si ricava dalla  $K_{\text{eq}}$  della prima reazione:

$K = [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2$  da cui  $[\text{N}_2\text{O}_2] = K [\text{NO}]^2$  sostituendo nell'espressione della velocità si ottiene:

$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$  (mecc. 2 corretto). Entrambi i meccanismi sono possibili. (Risposta C)

48. Quale delle seguenti molecole NON può formare un legame dativo con altre specie molecolari?

- A)  $\text{SiO}_2$                       B)  $\text{NH}_3$                       C)  $\text{SO}_3$                       D)  $\text{CH}_4$

#### 48. Soluzione

Per formare un legame dativo (per esempio legando  $\text{H}^+$ ) la molecola deve possedere almeno un orbitale pieno di non legame.  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SO}_3$  hanno orbitali pieni di non legame sugli atomi di ossigeno.  $\text{NH}_3$  ha un orbitale pieno di non legame sull'azoto.  $\text{CH}_4$  non ha orbitali di non legame e non si può protonare. (Risposta D)

49. Un recipiente è riempito con 2,0 mol di  $\text{SO}_2(g)$  e 2,0 mol di  $\text{NO}_2(g)$ . La miscela viene riscaldata e portata ad una certa temperatura. Quando si raggiunge l'equilibrio sono presenti 1,3 mol di  $\text{NO}(g)$ . Qual è la costante di equilibrio della reazione?

- A) 0,3  
B) 0,4  
C) 2,6  
D) 3,4

**49. Soluzione**

La reazione è:  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$

$$K = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} =$$

moli iniziali    2,0    2,0    0    0

moli finali      0,7    0,7    1,3    1,3

$$K = 1,3^2/0,7^2 = 3,4.$$

(Risposta D)

50. Un composto X dopo fusione con sodio, in soluzione acida reagisce con nitrato d'argento formando un precipitato. Il composto X è:

- A)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
B)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$   
C)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$   
D)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

**50. Soluzione**

Questa è la procedura dell'analisi elementare. Un bromuro alchilico produce NaBr che poi fa precipitare AgBr nel trattamento con nitrato d'argento. La molecola incognita è 1-bromopropano. (Risposta D)

51. In gascromatografia la risoluzione è tanto MINORE quanto:

- A) maggiore è la distanza tra i picchi  
B) maggiore è l'efficienza della colonna  
C) maggiore è il numero di piatti teorici  
D) maggiore è l'ampiezza dei picchi

**51. Soluzione**

La risoluzione in gascromatografia è data dal rapporto tra la distanza di due picchi adiacenti e la semisomma delle loro larghezze alla base, inoltre è proporzionale alla radice quadrata del numero di piatti teorici.

L'efficienza è tanto maggiore quanto più i picchi sono sottili. Quindi picchi lontani tra loro, picchi sottili e grande numero di piatti teorici sono tutti fattori desiderabili in una cromatografia che aumentano la risoluzione.

Una maggiore ampiezza dei picchi, invece, indica una scarsa efficienza e abbassa la risoluzione. (Risposta D)

52. Per la reazione



si ha  $\Delta H = 39,7$  kJ. Quale dei seguenti fattori sposta la reazione verso destra?

- A) diminuzione del volume del reattore a temperatura costante  
B) aggiunta di  $\text{NO}(g)$   
C) abbassamento della temperatura  
D) innalzamento della temperatura

**52. Soluzione**

Per il principio dell'equilibrio mobile, una reazione endotermica ( $\Delta H > 0$ ) all'equilibrio, in seguito ad un aumento della temperatura, si sposta verso destra (tende ad annullare la perturbazione). (Risposta D)

53. Al secondo punto di equivalenza della titolazione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con NaOH hanno reagito:

- A) 1 eq  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 1 eq NaOH  
B) 2 eq  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 1 eq NaOH  
C) 1 eq  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 2 eq NaOH  
D) 2 eq  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 2 eq NaOH

**53. Soluzione**

Al secondo punto di equivalenza, hanno reagito 2 eq. di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 2 eq. di NaOH.

(Risposta D)

54. Quale delle seguenti reazioni NON avviene con l'acetone?

- A) la riduzione ad alcol
- B) la formazione di cristalli con 2,4-dinitrofenilidrazina
- C) la riduzione del reattivo di Fehling.
- D) la formazione di iodoformio con ipiodito di sodio

**54. Soluzione**

Il reattivo di Fehling ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ ) ossida le aldeidi ad acidi carbossilici. Ossida anche le molecole, come gli alfa-idrossimetilchetoni (ad es. fruttosio), che si possono trasformare in aldeidi per isomerizzazione alcalina. L'acetone è un metilchetone, ma non ha un OH sul carbonio alfa, non diventa aldeide in ambiente basico, e quindi non si fa ossidare dal reattivo di Fehling. (Risposta C)

55. Per la reazione



si è osservato che la costante di velocità ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) si riduce a 1/3 passando da 25 °C a 35 °C.

Da questi dati si può desumere che:

- A) i dati sperimentali devono essere errati
- B) lo stadio lento della reazione ha una energia di attivazione negativa
- C) la reazione procede con un meccanismo complesso
- D) la reazione ha un  $\Delta H$  negativo

**55. Soluzione**

La costante di velocità è legata alla temperatura dall'equazione di Arrhenius:  $k = A e^{(-E_a/RT)}$

All'aumentare della temperatura aumenta la  $k$  di velocità. Per temperature molto basse  $e^{(-E_a/RT)}$  tende a zero e così la  $k$  di velocità tende a zero. Per temperature molto alte  $e^{(-E_a/RT)}$  tende ad uno e la  $k$  di velocità tende al valore  $A$ .

Se all'aumentare della temperatura la  $k$  di velocità diminuisce, o i dati sperimentali sono errati o la domanda è fuori luogo. (Risposta X?)

56. Per la reazione fra  $\text{NO}_{(g)}$  e  $\text{Cl}_{2(g)}$  che forma  $\text{NOCl}$  a 18 °C, si sono ottenuti i seguenti dati:

$[\text{Cl}_2]$	$[\text{NO}]$	velocità iniziale
M	M	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
0,050	0,050	$1,0 \cdot 10^{-3}$
0,150	0,050	$3,0 \cdot 10^{-3}$
0,050	0,150	$9,0 \cdot 10^{-3}$

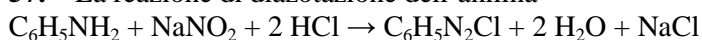
la reazione è:

- A) di primo ordine rispetto a  $\text{Cl}_2$  e di ordine zero rispetto a  $\text{NO}$
- B) di primo ordine rispetto a  $\text{Cl}_2$  e di primo ordine rispetto a  $\text{NO}$
- C) di primo ordine rispetto a  $\text{Cl}_2$  e di secondo ordine rispetto a  $\text{NO}$
- D) di secondo ordine rispetto a  $\text{Cl}_2$  e di primo ordine rispetto a  $\text{NO}$

**56. Soluzione**

Usando come riferimento la prima serie di dati, si vede che se  $[\text{Cl}_2]$  triplica, la velocità triplica, quindi la reazione è di ordine 1 rispetto a  $\text{Cl}_2$ . Se, invece, triplica  $[\text{NO}]$ , la velocità aumenta di 9 volte, quindi la reazione è di ordine 2 rispetto a  $\text{NO}$ . Quindi:  $v = k [\text{Cl}_2][\text{NO}]^2$ . (Risposta C)

57. La reazione di diazotazione dell'anilina



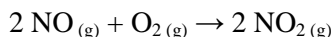
deve essere eseguita mantenendo la temperatura sotto i 10 °C. Si opera così per evitare:

- A) la volatilizzazione dell'anilina
- B) la formazione troppo rapida del sale di diazonio
- C) la formazione di acido nitroso
- D) la decomposizione del sale di diazonio

**57. Soluzione**

Il sale di diazonio è instabile e non può essere isolato perchè a secco diventa esplosivo. Se la soluzione, dove si prepara il sale di benzendiazonio, viene scaldata, questo perde azoto che è sostituito dall'acqua e si forma fenolo. Per fare una reazione sul sale di diazonio, che non sia la sintesi di fenolo, la soluzione deve essere mantenuta intorno ai 5 °C per prevenire la decomposizione spontanea del sale. (Risposta D)

**58.** La costante d'equilibrio  $K_c$  per la reazione



vale  $0,1 \text{ M}^{-1}$  a  $1000 \text{ K}$ . Ammettendo che in certe condizioni le concentrazioni all'equilibrio di  $\text{NO}_{(g)}$  e di  $\text{NO}_{2(g)}$  siano uguali, quale dei seguenti valori individua la concentrazione di  $\text{O}_{2(g)}$ ?

- A)  $0,1 \text{ M}$
- B)  $1,0 \text{ M}$
- C)  $10 \text{ M}$
- D)  $100 \text{ M}$

**58. Soluzione**

La costante d'equilibrio vale:  $K_c = [\text{NO}_2]^2 / [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$  se  $[\text{NO}_2] = [\text{NO}]$  si ha:  $K_c = 1 / [\text{O}_2]$

Da cui si ottiene:  $[\text{O}_2] = 1 / K_c = 1 / 0,1 = 10 \text{ M}$ .

(Risposta C)

**59.** Qual è la massa del carbonato di sodio presente in una soluzione titolata da  $36,0 \text{ mL}$  di  $\text{HCl}$   $0,12 \text{ N}$  con indicatore metilarancio?

- A)  $0,158 \text{ g}$
- B)  $0,229 \text{ g}$
- C)  $0,458 \text{ g}$
- D)  $0,240 \text{ g}$

**59. Soluzione**

Le due  $K_a$  dell'acido carbonico sono:  $K_{a1} = 4,2 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ . I due  $\text{p}K_a$  sono:  $\text{p}K_{a1} = 6,4$ ;  $\text{p}K_{a2} = 10,3$ .

A due gradini di  $\text{pH}$  sotto  $6,4$  possiamo considerare completa la titolazione anche del secondo equivalente del carbonato. Dato che il metilarancio vira intorno a  $\text{pH}$   $4$ , consente di titolare entrambi gli equivalenti del carbonato. Le moli di  $\text{HCl}$  sono:  $n = M V = 0,12 \cdot 36 = 4,32 \text{ mmol}$ . Le moli di carbonato sono la metà:  $4,32 / 2 = 2,16 \text{ mmol}$ .

La massa molare di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  è:  $23 \cdot 2 + 12 + 48 = 106 \text{ g/mol}$ . La massa è:  $106 \cdot 0,00216 = 0,229 \text{ g}$ . (Risposta B)

**60.** Quale coppia di sostanze NON è utilizzabile per la preparazione diretta, in condizioni appropriate, di un estere?

- A) cloruro di acetile e propan-1-olo
- B) acido benzoico e propan-1-olo
- C) cloruro di acetile e fenolo
- D) acido benzoico e fenolo

**60. Soluzione**

Il fenolo è un alcol molto meno nucleofilo dei normali alcoli alchilici come l'1-propanolo. Il doppietto di non legame dell'ossigeno dà agli alcoli un carattere nucleofilo, ma nel fenolo questo doppietto è impegnato nella risonanza con l'anello benzenico. Proprio questa risonanza rende l'anello più ricco di elettroni e quindi lo rende molto attivato nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

La sintesi di un estere col fenolo può riuscire solo se l'acido si presenta in forma attivata come anidride o come cloruro acilico come accade nella sintesi della risposta C. La sintesi dell'estere tra acido benzoico (acido non attivato) e fenolo (alcol poco reattivo come nucleofilo) non può avvenire con facilità. (Risposta D)

Ricordate, per esempio, la sintesi dell'aspirina: si esegue facendo reagire l'OH fenolico dell'acido salicilico con anidride acetica, una forma attivata dell'acido acetico.

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato