

## Giochi della Chimica 1998

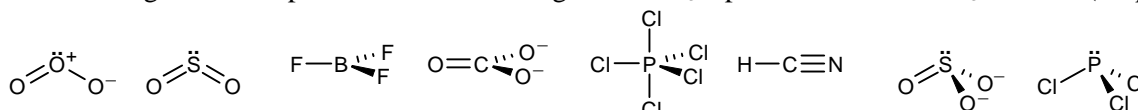
### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Indicare la coppia di specie piramidali:

- A)  $O_3$ ,  $SO_2$   
 B)  $BF_3$ ,  $CO_3^{2-}$   
 C)  $PCl_5$ ,  $HCN$   
 D)  $SO_3^{2-}$ ,  $PCl_3$

#### 1. Soluzione

In A,  $O_3$  e  $SO_2$  sono entrambe angolate. In B,  $BF_3$  e  $CO_3^{2-}$  sono entrambe planari. In C,  $PCl_5$  è bipyramidale a base triangolare,  $HCN$  è lineare. Resta solo la coppia D.  $SO_3^{2-}$  ha un impianto tetraedrico come  $SO_4^{2-}$ , ma le manca un ossigeno così la sua geometria è piramidale a base triangolare.  $PCl_3$  è piramidale come  $NH_3$ . (Risposta D)



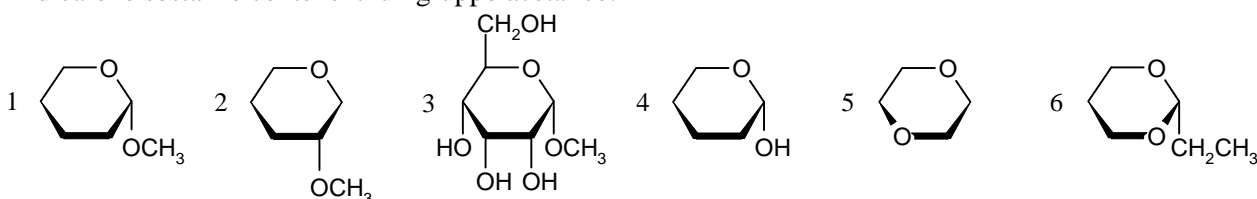
2. Per reazione dell'acido benzoico con acido nitrico e solforico concentrati (miscela solfonitrica) si ottiene:

- A) acido solfanilico  
 B) acido 3-nitrobenzoico  
 C) nitrobenzene  
 D) acido 2-nitrobenzoico

#### 2. Soluzione

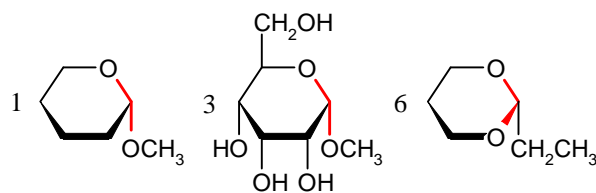
Il carbossile dell'acido benzoico è disattivante, meta orientante: si forma acido 3-nitrobenzoico. (Risposta B)

3. Indicare le sostanze contenenti un gruppo acetalico.



- A) 2, 6, 4, 5  
 B) 3, 4, 6  
 C) 1, 3, 6  
 D) 1, 4, 5, 6

#### 3. Soluzione



Un carbonio acetalico è doppiamente etere, cioè è legato a due gruppi OR. Questi due legami sono messi in evidenza in rosso nella figura qui a lato nelle tre molecole che contengono un acetale: 1, 3, 6. (Risposta C)

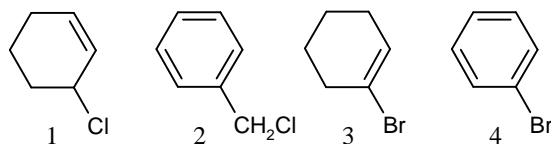
4. Per standardizzare una soluzione acquosa di NaOH (0,1 M) da usare in titolazioni acido-base, con buretta da 50,00 mL (divisione 0,1 mL), il miglior volume a cui progettare il viraggio è:

- A) 20 - 25 mL  
 B) 25 - 30 mL  
 C) 40 - 45 mL  
 D) 45 - 50 mL

#### 4. Soluzione

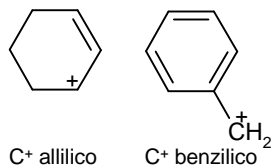
Il miglior volume a cui progettare la fine della titolazione è tra 40 e 45 mL per avere il minor errore percentuale (0,1/45), ma senza rischiare di esaurire il titolante per vedere il completamento del viraggio. (Risposta C)

5. Indicare i composti che possono dare sostituzione nucleofila con meccanismo SN1.



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

### 5. Soluzione

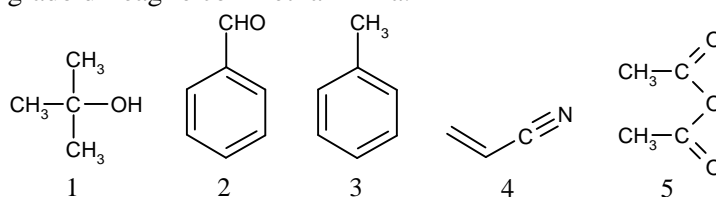


Le molecole che danno reazioni SN1 sono quelle che possono formare un carbocatione abbastanza stabile. Ricordiamo l'ordine di stabilità dei carbocationi:  
vinilico, fenilico, metilico < 1° < 2° < 3° < allilico, benzilico.

I carbocationi meno stabili si ottengono dalle molecole 3 e 4 che formano un carbocatione vinilico e uno fenilico e quindi non sono in grado di dare reazioni SN1.

Le molecole reattive con meccanismo SN1 sono la 1 e la 2 che formano rispettivamente un carbocatione allilico e uno benzilico. (Risposta A)

6. Indicare i composti in grado di reagire con metilammina.



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

### 6. Soluzione

Un'ammina primaria come la metilammina può reagire con l'aldeide 2 per formare un'immina, col nitrile 4 per formare un'ammide, con l'anidride 5 per formare un'ammide. (Risposta D)

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

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

### 7. Soluzione

L'amianto è un silicato naturale formato da filamenti sottilissimi (da 100 a 1000 volte più sottili di un capello) che si è rivelato molto pericoloso per la salute perché provoca un tumore chiamato mesotelioma che compare molti anni dopo l'esposizione a causa di un'inflammatione cronica innescata dalle cellule del sistema immunitario che inglobano queste fibre per degradarle, ma non ci riescono, vengono perforate come se fossero infilzate da uno spillo e muoiono. (Risposta A)

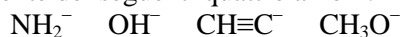
8. La determinazione del glucosio nei liquidi biologici può essere eseguita per via redox o per via enzimatica. Normalmente si preferisce il metodo enzimatico perché presenta migliore:

- A) sensibilità  
B) accuratezza  
C) precisione  
D) specificità

### 8. Soluzione

Mentre il saggio di ossidazione (per esempio il saggio di Fehling) è positivo per tutti gli zuccheri semplici che vengono ossidati ad acidi carbossilici, il metodo enzimatico è in grado di riconoscere in modo specifico solo il glucosio. (Risposta D)

9. Indicare l'ordine di basicità decrescente dei seguenti quattro anioni:



- A)  $\text{NH}_2^-$      $\text{CH}\equiv\text{C}^-$      $\text{CH}_3\text{O}^-$      $\text{OH}^-$   
 B)  $\text{CH}\equiv\text{C}^-$      $\text{NH}_2^-$      $\text{CH}_3\text{O}^-$      $\text{OH}^-$   
 C)  $\text{CH}_3\text{O}^-$      $\text{OH}^-$      $\text{NH}_2^-$      $\text{CH}\equiv\text{C}^-$   
 D)  $\text{OH}^-$      $\text{CH}_3\text{O}^-$      $\text{CH}\equiv\text{C}^-$      $\text{NH}_2^-$

### 9. Soluzione

L'anione più basico è  $\text{NH}_2^-$  ( $\text{pK}_a$  36) (risposta A). Il secondo è l'acetiluro  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$  ( $\text{pK}_a$  25), poi vengono a pari merito l'idrossido  $\text{OH}^-$  e il metossido  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ( $\text{pK}_a$  15,5). (Risposta A)

10. L'amilasi è un enzima appartenente, in base alla classificazione internazionale, alla classe delle:

- A) liasi                      B) isomerasi                      C) idrolasi                      D) ligasi

### 10. Soluzione

L'amilasi è una idrolasi: è un enzima che idrolizza l'amido tagliandolo in disaccaridi (maltosio). (Risposta C)

Una liasi, invece, rompe il legame senza l'ausilio di acqua, cioè senza idrolisi e nemmeno reazioni redox.

Una ligasi infine, è un enzima che forma un nuovo legame usando come coenzima ATP.

11. Indicare quale delle seguenti reazioni corrisponde ad un processo realizzabile.

- A)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + 2 \text{Na}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Na}(\text{s}) + \text{NaH}(\text{s})$   
 B)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}(\text{g}) + \text{Na}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa}(\text{s}) + 1/2 \text{H}_2(\text{g})$   
 C)  $\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$   
 D)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$

### 11. Soluzione

La sola realizzabile è la reazione B nella quale il sodio metallico si ossida ad  $\text{Na}^+$  riducendo  $\text{H}^+$  ad  $\text{H}_2$ . La reazione è possibile perchè l'idrogeno terminale di un alchino è leggermente acido ( $\text{pK}_a$  25), così può staccarsi e reagire col sodio formando  $\text{H}_2$  e un acetiluro di sodio, un composto organometallico nucleofilo. (Risposta B)

12. La conducibilità molare di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in acqua varia da  $\Lambda_m = 48 \text{ S cm}^2/\text{mol}$  per soluzioni 0,010 M a  $\Lambda_m = 5,2 \text{ S cm}^2/\text{mol}$  per soluzioni 0,10 M. La variazione è causata da:

- A) formazione di dimeri  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$   
 B) diminuzione della ionizzazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
 C) diminuzione del campo elettrico medio per particella  
 D) aumento delle molecole d'acqua bloccate per idratazione

### 12. Soluzione

L'acido acetico è un acido debole che si dissocia di più in soluzioni più diluite. Nella soluzione 0,1 M l'acido acetico è meno dissociato che in quella 0,01 M e quindi la conducibilità molare diminuisce. (Risposta B)

13. Un additivo usato per le carni conservate (insaccati e carni in scatola) può formare nitrosammine (sostanze cancerogene) per reazione con i gruppi amminici delle proteine. Tale additivo è:

- A) acido glutammico  
 B) nitrito di sodio  
 C) polifosfato di sodio  
 D) acido L-ascorbico

### 13. Soluzione

Il nitrito di sodio è usato come antiossidante per le carni conservate, ma può essere pericoloso perchè, in ambiente acido, forma acido nitroso  $\text{HNO}_2$  che, perdendo una molecola di acqua, forma lo ione nitrosonio  $\text{NO}^+$ . Questo, reagendo con le ammine primarie, forma sali di diazonio che fanno perdere azoto all'ammina trasformandola in un alcol. L'azione più pericolosa dello ione nitrosonio si ha quando reagisce con un'ammina secondaria con la quale forma N-nitrosammina, una trasportatrice di ione nitrosonio. Se questa cede  $\text{NO}^+$  ad un'ammina primaria di una base azotata del DNA, la trasforma in un alcol e la base alterata costituisce una mutazione genetica. Se gli enzimi di riparazione del DNA non riescono a sostituire la base mutata, questa mutazione si trasmette alle cellule figlie e, cumulata con altre mutazioni, può provocare un tumore. (Risposta B)

14. Indicare tra le seguenti affermazioni quella ERRATA:

- A) i coenzimi e i cofattori agiscono di solito come trasportatori di elettroni, di atomi o di gruppi funzionali  
 B) i coenzimi  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  e  $\text{FAD}$  sono accettori di idrogeno e di elettroni, in presenza di deidrogenasi specifiche  
 C) il coenzima A è un composto che agisce da trasportatore di gruppi acile  
 D) il sito attivo è quella regione della proteina enzimatica a cui si lega il substrato con legami covalenti

#### 14. Soluzione

Questa domanda è stata annullata perchè, nella riunione coi docenti prima della correzione dei test a Frascati, io stesso ho chiesto di cancellarla. La risposta D non è accettabile perchè vi sono moltissimi casi di substrati che si legano covalentemente nel sito attivo mentre reagiscono. L'enzima, infatti non favorisce le reazioni in modo astratto, ma realizza vere e proprie reazioni di chimica organica che spesso coinvolgono gli amminoacidi del sito attivo. Per esempio, la tripsina taglia le proteine sul legame ammidico di lisina e arginina. Per fare questo riconosce la catena laterale basica, ad es di una lisina, poi attacca il legame ammidico con l'OH di una serina del sito attivo, lo rompe e forma un estere tra la serina e la lisina. In questo momento il frammento N-terminale della proteina è legato covalentemente al sito attivo dell'enzima. Il passaggio successivo è rompere questo legame estere con una molecola di acqua e liberare l'enzima per consentirgli di continuare ad agire.

Naturalmente non sempre si realizzano legami covalenti enzima-substrato, ma la domanda resta inaccettabile.

15. La lunghezza del legame ionico in  $\text{NaCl}$ , che cristallizza con reticolo cubico, è  $d = 278$  pm, perciò il lato della sua cella elementare è di:

- A) 278 pm                      B) 556 pm                      C) 381 pm                      D) 439 pm

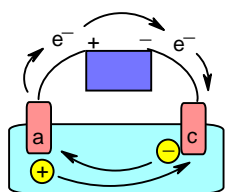
#### 15. Soluzione

Nella cella elementare di  $\text{NaCl}$ , gli ioni  $\text{Cl}^-$  hanno una struttura cubica faccio-centrata. Tra due ioni  $\text{Cl}^-$  sui vertici di una faccia del cubo, vi è uno ione  $\text{Na}^+$  a metà del lato, quindi in un lato del cubo abbiamo:  $\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ . Il lato del cubo contiene due legami  $\text{Na}-\text{Cl}$ , quindi è lungo:  $278 \cdot 2 = 556$  pm. (Risposta B)

16. Quando due lamine metalliche chimicamente inerti collegate ad un accumulatore vengono immerse in una soluzione elettrolitica, nel circuito esterno gli elettroni migrano:

- A) dal polo negativo a quello positivo                      B) dal catodo all'anodo  
 C) dal polo positivo a quello negativo                      D) dall'anodo al polo positivo

#### 16. Soluzione



Nel circuito esterno alla soluzione, gli elettroni migrano dall'anodo al catodo (non è tra le risposte).

Dal polo negativo dell'accumulatore alla cella, al polo positivo dell'accumulatore (non è tra le risposte)

Dal polo positivo dell'accumulatore al polo negativo passando all'interno dell'accumulatore stesso (domanda malposta). (Risposta C)

17. Per determinare la  $K_b$  di una base debole  $\text{R-NH}_2$  un chimico ne scioglie in  $\text{H}_2\text{O}$  una quantità non precisata e la titola con  $\text{HCl}$  di concentrazione non definita. Dopo aver aggiunto 10,00 mL di acido, misura l'acidità della soluzione con un piaccametro e rileva un  $\text{pH} = 8,99$ . Continua a titolare fino al viraggio della timolftaleina ( $\text{pH}$  tra 9,3 e 11) che corrisponde al punto di equivalenza della reazione e dove la lettura della buretta dà  $V = 21,55$  mL. A questo punto si può concludere che la  $K_b$  di  $\text{R-NH}_2$ :

- A) non è calcolabile con questi dati, perché non è nota la concentrazione dell' $\text{HCl}$   
 B) non è calcolabile con questi dati, perché non è nota la quantità o la concentrazione della base  
 C) vale  $8,6 \cdot 10^{-6}$   
 D) vale  $4,3 \cdot 10^{-5}$

#### 17. Soluzione

C'è un piccolo errore nel problema. Se con 10 mL di  $\text{HCl}$  il  $\text{pH}$  scende fino a 8,99, con 21,55 mL di  $\text{HCl}$  il  $\text{pH}$  deve diventare acido. L'indicatore non può essere timolftaleina ( $\text{pH}$  tra 9,3 e 11), ma metilarancio ( $\text{pH}$  4)!

La frazione titolata con 10 mL di  $\text{HCl}$  è diventata  $\text{RNH}_3^+$  ed è:  $10/21,55 = 46,4\%$  del totale.

La frazione rimasta di  $\text{RNH}_2$  dopo 10 mL di  $\text{HCl}$  è:  $100 - 46,4 = 53,6\%$  del totale

Il  $\text{pH}$  della soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{acido/base}$  da cui:  $\text{pK}_a = \text{pH} + \log \text{acido/base}$

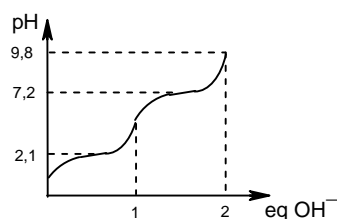
$\text{pK}_a = 8,99 + \log(46,4/53,6)$      $\text{pK}_a = 8,93$      $\text{pK}_b = 14 - 8,93 = 5,07$      $K_b = 8,5 \cdot 10^{-6}$  (Risposta C)

18. Si fa reagire una soluzione acquosa di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (30 mL; 0,10 M) [10 mL] con una soluzione acquosa di NaOH (10 mL, 0,20 M). Al termine della reazione:

- A) hanno reagito quantitativamente 2 mol di NaOH per ogni mole di  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
 B) hanno reagito i primi due equivalenti di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ma la reazione non è quantitativa  
 C) la reazione è incompleta perché la  $K_{a2}$  di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  è bassa (circa  $10^{-8}$ ) e la soluzione finale è leggermente acida (viraggio del metilarancio)  
 D) la reazione è incompleta perché la  $K_{a2}$  di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  è bassa (circa  $10^{-8}$ ) e la soluzione finale è leggermente basica (viraggio della fenolftaleina)

### 18. Soluzione

Il problema è stato annullato perché la quantità di soluzione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  era errata e doveva essere: (10 mL; 0,10 M). Usando il dato corretto avremmo avuto un rapporto in moli NaOH :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  di 2:1.



Dopo l'aggiunta di due equivalenti di NaOH si forma il sale  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e il volume è raddoppiato (20 mL).

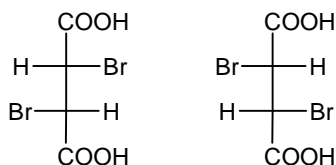
Calcoliamo, quindi, il pH di una soluzione di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,05 M.

Il suo pH è la media tra  $\text{p}K_{a2}$  e  $\text{p}K_{a3}$  di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $(7,2 + 12,4)/2 = 9,8$

Per sapere qual è il rapporto tra  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  si usa l'equazione delle soluzioni tampone:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log(\text{acido/base})$  da cui:  $\log(\text{acido/base}) = \text{p}K_a - \text{pH}$   
 $\log(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2 - 9,8 = -2,6$  da cui:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-} = 0,0025$

Il rapporto ( $\text{HPO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) è 400:1. Se consideriamo quantitativa una reazione dove il rapporto tra specie reagita e non reagita è 1000:1, questa reazione non è quantitativa (per pochissimo). (Risposta B)

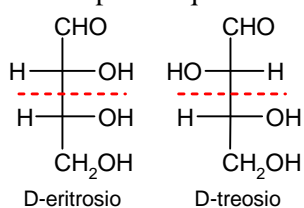
19. Le due strutture seguenti sono:



- A) isomeri costituzionali (detti anche di struttura)  
 B) isomeri conformazionali  
 C) due enantiomeri eritro  
 D) due enantiomeri treo

### 19. Soluzione

Queste due molecole sono enantiomeri come si vede dal fatto che sono speculari e non sovrapponibili (A e B sono errate). La loro struttura con i due atomi di bromo da parti opposte (non speculari tra loro) ricorda quella del treosio per cui questi sono chiamati enantiomeri treo. (Risposta D)

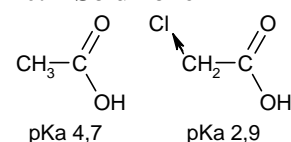


Ricordiamo che per distinguere D-treosio da D-eritrosio (i due D-aldotetrosi isomeri) basta ricordare che nella parola eritro vi è una *i* al centro ed *i* è il simbolo della simmetria per *in*versione. Quindi, l'eritrosio è la molecola con i due gruppi OH simmetrici dalla stessa parte, mentre il treosio ha un OH da un lato e un OH dall'altro come gli atomi di bromo delle molecole di questo problema.

20. L'introduzione di un sostituito elettron-attrattore sull'atomo di carbonio in  $\alpha$  al carbossile di un acido organico produce:

- A) una destabilizzazione dell'anione carbossilato  
 B) un aumento del  $\text{p}K_a$  dell'acido  
 C) una diminuzione del  $\text{p}K_a$  dell'acido  
 D) un cambiamento nella ibridazione di tale atomo

### 20. Soluzione



L'acido acetico ha  $\text{p}K_a = 4,7$  mentre l'acido cloroacetico ha  $\text{p}K_a = 2,9$ . Questo dipende dall'effetto induttivo del cloro che stabilizza la carica negativa del carbossilato e quindi rende più acida la molecola e diminuisce il  $\text{p}K_a$  (gli acidi più forti possono dissociarsi a pH minori). (Risposta C)

21. Dai dati della seguente tabella indicare se è possibile ricavare il  $\Delta S$  del processo di evaporazione del benzene:  $C_6H_6(l_{liq}) \rightarrow C_6H_6(g)$

		$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Benzene	(liq)	+49,0	+173	+124
Benzene	(g)	+82,2	+267,0	+120,6
Carbonio	(s)	0,0	+5,74	0,0
Idrogeno	(g)	0,0	+130,7	0,0

- A) no, mancano i dati di pressione e di temperatura  
 B) sì, è 94 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 C) sì, è 94 kJ K<sup>-1</sup>  
 D) sì, è  $(\Delta G_{ev} - \Delta H_{ev})/T$

### 21. Soluzione

Per la reazione di evaporazione:  $benzene(l_{liq}) \rightarrow benzene(g)$

$$\Delta S_{ev}^\circ = S^\circ(g) - S^\circ(l_{liq}) = 267 - 173 = 94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (B e C errate)}$$

$$\Delta G_{ev}^\circ = \Delta H_{ev}^\circ - T\Delta S_{ev}^\circ \quad \text{da cui:} \quad \Delta S_{ev}^\circ = (\Delta H_{ev}^\circ - \Delta G_{ev}^\circ)/T \text{ (D errata)}$$

Resta solo la risposta A, del resto il problema non chiede  $\Delta S_{ev}^\circ$  (P e T standard), ma  $\Delta S_{ev}$ . (??) (Risposta A)

22. Viene preparato acido solforico diluito 1:4 mescolando 100 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96% (d = 1,84 g/mL) con 400 mL di H<sub>2</sub>O (d = 1,00 g/mL). Il volume finale è 478 mL (T = 25 °C), mentre la densità è:

- A) 1,35 g/mL      B) 0,95 g/mL      C) 1,22 g/mL      D) 1,04 g/mL

### 22. Soluzione

100 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96% pesano 184 g. La massa di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> è:  $184 \cdot 0,96 = 176,64$  g;

La massa della soluzione dopo l'aggiunta di 400 mL di acqua è:  $184 + 400 = 584$  g.

La densità è:  $d = m/V = 584/478 = 1,22$  g/mL.

(Risposta C)

23. Indicare la sequenza in cui le specie Cl<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) e Fe<sup>3+</sup>(aq) si trovano in ordine crescente di forza ossidante in condizioni standard. [E°(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = 0,77 V; E°(Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>) = 1,36 V; E°(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) = 1,78 V].

- A) Fe, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>      B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Fe      C) Fe, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>      D) Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe

### 23. Soluzione

La specie più ossidante è H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (E° = 1,78 V).

(Risposta A)

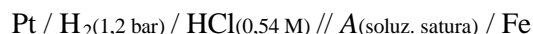
24. Un aumento di temperatura ha un effetto sulla solubilità di un soluto che è:

- A) sempre un aumento  
 B) sempre una diminuzione  
 C) sempre un aumento, perché il  $\Delta S$  di solubilizzazione delle sostanze è sempre positivo  
 D) non determinabile, se non si conosce il soluto e il solvente

### 24. Soluzione

Alcune sostanze liberano calore quando si sciolgono, mentre altre lo assorbono, quindi, per il principio dell'equilibrio mobile, la solubilità delle prime è ostacolata da un aumento di T, per le seconde è il contrario. (Risposta D)

25. La misura della f.e.m. della seguente pila:



fornisce il valore di 0,71 V. La soluzione saturo A è stata ottenuta aggiungendo Fe(OH)<sub>2</sub> solido a KOH 0,01 M. Se il potenziale normale della coppia Fe<sup>2+</sup>/Fe è pari a -0,44 V, il prodotto di solubilità di Fe(OH)<sub>2</sub>:

- A) vale  $2,1 \cdot 10^{-18}$       B) si può calcolare solo se la pressione parziale di H<sub>2</sub> è 1,013 bar  
 C) vale  $1,7 \cdot 10^{-14}$       D) vale  $1,0 \cdot 10^{-16}$

### 25. Soluzione

La reazione nella prima cella è:  $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$        $E_1 = E^\circ + (0,059/2) \log [H^+]^2/P_{H_2}$

$$(P_{H_2} = 1,2/1,103 = 1,185 \text{ atm}) \quad E_1 = 0 + (0,059/2) \log (0,54)^2/1,185 = -0,018 \text{ V}$$

La ddp della pila è:  $\Delta E = E_1 - E_2$  da cui  $E_2 = E_1 - \Delta E$        $E_2 = -0,018 - 0,71 = -0,728 \text{ V}$

La reazione nella seconda cella è:  $Fe^{2+} \rightarrow Fe + 2 e^-$        $E_2 = -0,44 + 0,059/2 \log [Fe^{2+}] = -0,728 \text{ V}$

da cui si ottiene:  $0,059/2 \log [Fe^{2+}] = -0,728 + 0,44$        $\log [Fe^{2+}] = -9,76$        $[Fe^{2+}] = 1,73 \cdot 10^{-10}$

La dissociazione di Fe(OH)<sub>2</sub> è:  $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2 OH^-$

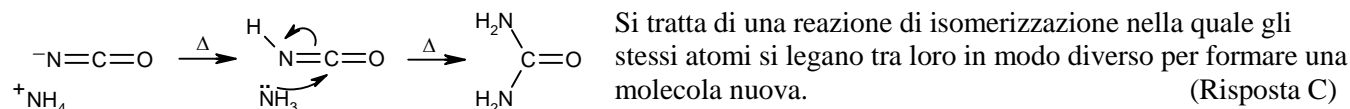
$$K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1,73 \cdot 10^{-10} \cdot (0,01)^2 = 1,73 \cdot 10^{-14}.$$

(Risposta C)

26. L'urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) fu ottenuta da Wohler a partire da isocianato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{NCO}$ ) con una reazione di:

- A) idrolisi                      B) pirolisi                      C) isomerizzazione                      D) redox

26. Soluzione



27. L'entalpia di idratazione di  $\text{LiCl}_{(s)}$  è:  $\Delta H^\circ_{298} = -96,3 \text{ kJ/mol LiCl}$ .

Portando in soluzione 2 mol di  $\text{LiCl}$  in 1 L di acqua a  $20^\circ\text{C}$ , la temperatura della soluzione diventa:

- A)  $100^\circ\text{C}$  + produzione di vapore  
 B)  $100^\circ\text{C}$   
 C)  $44^\circ\text{C}$   
 D)  $66^\circ\text{C}$

27. Soluzione

Il calore liberato sciogliendo in acqua  $\text{LiCl}$  è:  $Q = n(-\Delta H^\circ) = 2 \cdot 96,3 = 192,6 \text{ kJ}$ . Il calore specifico dell'acqua è  $4,184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$  cioè  $4,184 \text{ kJ/L}^\circ\text{C}$ . Il calore liberato può alzare la temperatura di:  $\Delta T = Q/c = 192,6/4,184 = 46^\circ\text{C}$ . La temperatura finale, quindi, è:  $20 + 46 = 66^\circ\text{C}$ . (Risposta D)

28. Per ottenere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 100% partendo da 1 kg di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96%, occorre aggiungere una massa di  $\text{SO}_3$  pari a:

- A) 178 g                      B) 40,0 g                      C) 222 g                      D) 41,7 g

28. Soluzione

In 1 kg di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96%, il restante 4% è acqua quindi vi sono:  $1000 \cdot 0,04 = 40 \text{ g}$  di acqua.

Le moli di acqua sono:  $40/18 = 2,22 \text{ mol}$ . La reazione è  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (servono 2,22 mol di  $\text{SO}_3$ )

La massa molare di  $\text{SO}_3$  è:  $32 + 48 = 80 \text{ g/mol}$ . La massa di  $\text{SO}_3$  è:  $80 \cdot 2,22 = 178 \text{ g}$ . (Risposta A)

29. Sapendo che la costante crioscopica di  $\text{H}_2\text{O}$  vale  $1,86^\circ\text{C/m}$ , il punto di congelamento di una soluzione acquosa di  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  avente concentrazione molale pari a  $0,010 \text{ m}$  è:

- A)  $-0,093^\circ\text{C}$                       B)  $+0,093^\circ\text{C}$                       C)  $-0,465^\circ\text{C}$                       D)  $+0,018^\circ\text{C}$

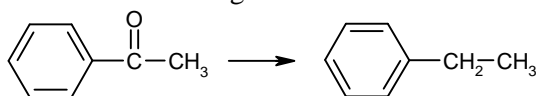
29. Soluzione

La dissociazione è:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$  Ogni molecola di sale produce 5 ioni in acqua.

La concentrazione degli ioni è:  $0,010 \cdot 5 = 0,05 \text{ m}$ .

L'abbassamento crioscopico è:  $\Delta T = k m = 1,86 \cdot 0,05 = 0,093^\circ\text{C}$ . Quindi:  $T_{\text{con}} = -0,093^\circ\text{C}$ . (Risposta A)

30. Indicare i reagenti da usare per far avvenire la seguente reazione:



- A)  $\text{Zn}/\text{H}_3\text{O}^+$                       B)  $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{H}_3\text{O}^+$                       C)  $\text{LiAlH}_4$                       D)  $\text{H}_2/\text{Ni}$

30. Soluzione

La riduzione selettiva dei chetoni che hanno il carbonile in posizione benzilica, si ottiene con zinco in amalgama di mercurio  $\text{Zn}(\text{Hg})$  e  $\text{HCl}$ , reazione nota come riduzione di Clemmensen. (Risposta B)

31. Un legame intramolecolare sigma è costituito:

- A) da due elettroni provenienti da due atomi diversi  
 B) da due elettroni provenienti da due atomi di elementi diversi  
 C) dalla somma di due elettroni con momenti di spin uguali ( $+1/2, +1/2$  oppure  $-1/2, -1/2$ )  
 D) da uno o due elettroni condivisi da due atomi

31. Soluzione

Il legame covalente si realizza quando uno o due elettroni sono ospitati in un orbitale molecolare condiviso tra due o più atomi, nessuna risposta è esatta. (Risposta X?)

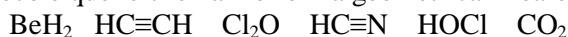
32. I solidi con più elevata conduttività termica a bassa temperatura sono:

- A) Cu ed Ag (metallici)
- B) Cu ed Al (metallici)
- C) C (diamante) e C (grafite nelle direzioni parallele ai piani cristallini)
- D) Ag ed Al (metallici)

### 32. Soluzione

Il diamante ha la più grande conducibilità termica e viene usato nei punti critici dei microchip per estrarre il calore in eccesso. La grafite ha proprietà simili, ma solo parallelamente ai piani molecolari. (Risposta C)

33. Indicare tra le seguenti molecole quelle che hanno forma geometrica lineare.



- A)  $\text{HC}\equiv\text{CH}$     $\text{HC}\equiv\text{N}$     $\text{HOCl}$     $\text{CO}_2$
- B)  $\text{BeH}_2$     $\text{HC}\equiv\text{CH}$     $\text{HC}\equiv\text{N}$     $\text{CO}_2$
- C)  $\text{BeH}_2$     $\text{Cl}_2\text{O}$     $\text{HC}\equiv\text{N}$     $\text{HOCl}$
- D)  $\text{HC}\equiv\text{CH}$     $\text{Cl}_2\text{O}$     $\text{HC}\equiv\text{N}$     $\text{CO}_2$

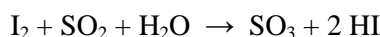
### 33. Soluzione

Le molecole con l'atomo centrale ibridato sp (lineare) sono:  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{N}$ ,  $\text{CO}_2$ .

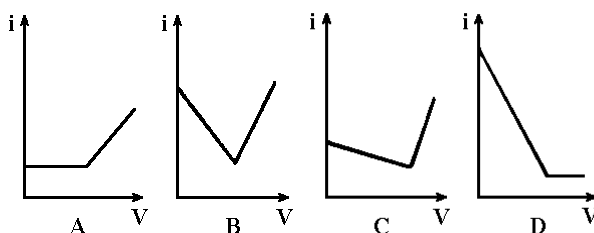
Invece  $\text{Cl}_2\text{O}$  e  $\text{HOCl}$  sono angolate come  $\text{H}_2\text{O}$  (A, C e D errate).

(Risposta B)

34. La quantità di acqua contenuta in un campione analitico può essere determinata col metodo di Karl Fischer che sfrutta la reazione:



Se la titolazione col reattivo di Karl Fischer ( $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{piridina}$ ) viene seguita per via bi-amperometrica, l'andamento del grafico corrente-volume di titolante è del tipo:



### 34. Soluzione

Nelle titolazioni bi-amperometriche si utilizzano due elettrodi inerti e si misura la corrente che scorre.

La corrente fluisce solo quando in soluzione vi è una coppia redox come  $\text{I}_2/\text{I}^-$  perchè  $\text{I}_2$  si riduce ad un elettrodo, mentre all'altro elettrodo  $\text{I}^-$  si ossida. Durante la titolazione del problema, si forma HI, quindi si forma  $\text{I}^-$ , ma non c'è  $\text{I}_2$  perchè viene consumato dalla reazione. La corrente resta a zero fino al punto equivalente quando comincia ad accumularsi  $\text{I}_2$  non reagito. Da questo punto in avanti, all'aumentare di  $\text{I}_2$  la corrente aumenta. (Risposta A)

35. Un'onda elettromagnetica monocromatica nel vuoto ha la velocità di 300000 km/s e  $\lambda = 430$  nm. Nell'acqua la sua velocità è di 200000 km/s. Scegliere l'affermazione ERRATA:

- A) l'indice di rifrazione dell'acqua è  $n = 1,5$
- B) l'energia dei fotoni non cambia, in acqua
- C) il campo elettrico e il campo magnetico del fotone sono fuori fase, in acqua
- D) la lunghezza d'onda dei fotoni non cambia, in acqua

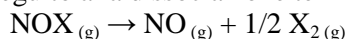
### 35. Soluzione

In un mezzo più denso del vuoto come l'acqua o il vetro, la velocità della luce rallenta tanto più, quanto più corta è la lunghezza d'onda, per cui le radiazioni blu rallentano più di quelle rosse e subiscono una deviazione maggiore se colpiscono obliquamente la superficie del mezzo più denso. Questo fenomeno è noto come rifrazione.

L'energia della radiazione, però, si conserva e quindi, in accordo con l'equazione di Planck ( $E = h\nu$ ) si conserva anche la frequenza. Quindi, se la velocità diminuisce, diminuisce nello stesso modo anche la lunghezza d'onda, ma la frequenza resta uguale ( $c/\lambda = \nu$ ). L'affermazione D, perciò, è errata. (Risposta D)



36. A causa di una scarica elettrica dentro un pallone chiuso contenente il composto NOX gassoso, la pressione passa da  $1,013 \cdot 10^5$  Pa a  $1,073 \cdot 10^5$  Pa in seguito alla dissociazione termica:



La massa relativa percentuale di X<sub>2</sub> nella miscela gassosa è il 6,75% e quella di NO il 5,72%. Se la differenza di temperatura tra lo stato iniziale e quello finale è nulla, possiamo affermare che:

- A) l'elemento X è fluoro
- B) il gas iniziale è NOBr
- C) non è possibile determinare l'elemento X
- D) la massa molare di X<sub>2</sub> è 71 g/mol

### 36. Soluzione

La massa molare di NO è:  $14 + 16 = 30$  g/mol In 100 g di campione vi sono 5,72 g di NO:  $5,72/30 = 0,19$  mol  
Dato che la reazione è:  $\text{NOX} \rightarrow \text{NO} + 1/2 \text{X}_2$

Le moli di X<sub>2</sub> sono la metà di quelle di NO, quindi:  $0,19/2 = 0,095$  mol di X<sub>2</sub> su 100 g di campione.

La massa di X<sub>2</sub> su 100 g è: 6,75 g. La massa molare di X<sub>2</sub> è:  $\text{MM} = m/n = 6,75/0,095 = 71,0$  g/mol. (Risposta D)

37. L'energia reticolare di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> è maggiore della sua energia di idratazione. Pertanto, preparandone una soluzione acquosa 1M:

- A) gli ioni del soluto sono presenti come coppie ioniche (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)
- B) il pH della soluzione è maggiore di 7
- C) la temperatura diminuisce
- D) la reazione di idratazione forma acqua di cristallizzazione

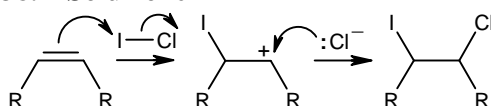
### 37. Soluzione

L'energia liberata dalla reazione di idratazione è inferiore all'energia richiesta per rompere i cristalli (energia reticolare), quindi il processo è endotermico e la temperatura della soluzione diminuisce. (Risposta C)

38. Il cloruro di iodio (ICl) è contenuto nel reattivo di Wijs per l'analisi delle insaturazioni nei grassi. I prodotti della reazione sono:

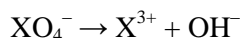
- A) diclododerivati
- B) diiododerivati
- C) cloro-iododerivati
- D) ioduri in posizione allilica

### 38. Soluzione

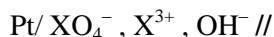


Si formano cloro-iododerivati con una reazione di addizione elettrofila al doppio legame. (Risposta C)

39. E' data la semireazione non bilanciata:



A 250 mL di XO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0,05 M) vengono aggiunti 150 mL di X<sup>3+</sup> (0,2 M), KOH(s) e acqua fino al volume di 1000 mL. Supponendo, per semplicità di calcolo, che le densità di tutte le soluzioni abbiano il valore di 1,00 kg/L, e volendo che il semielemento



assuma un potenziale uguale al potenziale standard, occorre aggiungere:

- A) 0,834 mol di KOH
- B) 0,417 mol di KOH
- C) 1,000 mol di KOH
- D) 0,896 mol di KOH

### 39. Soluzione

La semireazione è:  $\text{X}^{7+} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{X}^{3+}$  completandola si ha:  $\text{XO}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{X}^{3+} + 8 \text{OH}^-$

Le moli di XO<sub>4</sub><sup>-</sup> sono:  $n = M V = 0,05 \cdot 250 = 12,5$  mmol.  $[\text{XO}_4^-] = 12,5/1000 = 0,0125$  M

Le moli di X<sup>3+</sup> sono:  $n = M V = 0,2 \cdot 150 = 30$  mmol.  $[\text{X}^{3+}] = 30/1000 = 0,03$  M

$E = E^\circ + (0,059/4) \log [\text{XO}_4^-]/[\text{X}^{3+}] [\text{OH}^-]^8$  Se  $E = E^\circ$  deve essere:  $\log [\text{XO}_4^-]/[\text{X}^{3+}] [\text{OH}^-]^8 = 0$

Da cui:  $[\text{XO}_4^-] = [\text{X}^{3+}] [\text{OH}^-]^8$  Quindi:  $[\text{OH}^-]^8 = 0,0125/0,03 = 0,4166$  da cui:  $[\text{OH}^-] = 0,896$  M

Le moli di OH<sup>-</sup> da aggiungere:  $n = M V = 0,896 \cdot 1 = 0,896$  mol. (Risposta D)

40. Una miscela di benzene e di toluene bolle alla temperatura di 363 K e alla pressione di 1,013 bar. A tale temperatura le tensioni di vapore delle due sostanze pure sono  $P_B^0 = 1,200$  bar e  $P_T^0 = 0,450$  bar. Quindi si può affermare che la miscela contiene:

- A) più toluene che benzene
- B) benzene e toluene in rapporto equimolare
- C) benzene in rapporto molare 3:1 rispetto al toluene
- D) benzene in rapporto molare 2:1 rispetto al toluene

#### 40. Soluzione

La tensione di vapore totale è data dalla formula:  $P = x_B P_B + x_T P_T$  dove  $x_T = 1 - x_B$

All'ebollizione la tensione di vapore uguaglia la pressione atmosferica, quindi:  $1,013 = x_B 1,200 + (1 - x_B) 0,450$   
 $1,2 x_B + 0,45 - 0,45 x_B = 1,013$        $0,75 x_B = 0,563$       Da cui:  $x_B = 0,75$  e  $x_T = 0,25$ . (3:1). (Risposta C)

41. Identificare la corretta serie di numeri di ossidazione del carbonio nelle tre posizioni della molecola  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ .

- A) -3, -2, -1
- B) +4, 0, +4
- C) -3, 0, +3
- D) +3, 0, -3

#### 41. Soluzione

Il C di sinistra è legato a 3 H (+3) quindi ha n.o. -3 (B e D errate).

Il C centrale è legato a un H (+1) e a un OH (-1) quindi ha n.o. 0 (A errata).

Il C di destra è legato con tre legami ad ossigeni (-3) quindi ha n.o. +3.

(Risposta C)

42. L'idrossido di magnesio ( $K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-11}$ ) può essere precipitato da una soluzione acquosa di  $\text{MgSO}_4 \cdot 10^{-2}$  M per aggiunta di una soluzione acquosa di:

- A) un bicarbonato alcalino (pH = 8,5)
- B) un carbonato alcalino (pH = 11,5)
- C) un cloruro alcalino (pH = 7)
- D)  $\text{NH}_4\text{ClO}$ , 1M (pH = 5,1)

#### 42. Soluzione

La reazione di dissociazione è:  $\text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$        $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  da cui si ricava:  
 $[\text{OH}^-]^2 = K_{ps}/[\text{Mg}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-11}/10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$       quindi:  $[\text{OH}^-] = 3,32 \cdot 10^{-5}$  M      e      pOH = 4,48

Il pH da realizzare per far precipitare  $\text{Mg(OH)}_2$  è almeno:  $14 - 4,48 = 9,5$ .

(Risposta B)

43. Indicare il volume di HCl (0,0600 M) da usare nella titolazione di NaOH (25,00 mL; 0,1000 M) con una buretta da 50,00 mL ( $\pm 0,03$  mL). (Fare attenzione alle cifre significative).

- A) 41,6 mL
- B) 41,66 mL
- C) 42 mL
- D) 41,7 mL

#### 43. Soluzione

Le moli di NaOH sono:  $n = M V = 0,1000 \cdot 25,00 = 2,500$  mmol.

Il volume di HCl è:  $V = n/M$

$V = 2,500/0,0600 = 41,66$  mL (4 cifre significative fino al centesimo di mL).

(Risposta B)

44. Completare la seguente affermazione: Talvolta è possibile non riuscire a percepire l'odore tipico dell'acido solfidrico presente nell'aria perché...

- A)  $\text{H}_2\text{S}$  puro è inodore
- B) i recettori olfattivi per  $\text{H}_2\text{S}$  richiedono un tempo di alcuni minuti per entrare in azione
- C)  $\text{H}_2\text{S}$  blocca lentamente e reversibilmente i recettori olfattivi
- D)  $\text{H}_2\text{S}$  viene immediatamente ossidato a ione solfato dall'ossigeno atmosferico

#### 44. Soluzione

Le risposte A, B e D sono del tutto errate. L'odore di  $\text{H}_2\text{S}$  viene immediatamente avvertito anche se la sostanza è presente in minima quantità, ma la sensazione si attenua dopo un po'.

(Risposta C)

45. Indicare quale tra le seguenti sostanze presenta il punto di fusione più alto.

- A)  $\text{PF}_5$   
 B)  $\text{O}_2\text{F}_2$   
 C)  $\text{CaF}_2$   
 D)  $\text{SiF}_4$

**45. Soluzione**

Le sostanze col punto di fusione più alto sono quelle in cui i legami forti si estendono a moltissimi atomi come nei composti metallici e salini, e non si fermano alla singola molecola come in  $\text{PF}_5$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ .

$\text{CaF}_2$  è un composto ionico ed ha il punto di fusione più alto.

(Risposta C)

46. Nell'analisi HPLC, "lavorare in isocratica" significa lavorare:

- A) a temperatura ambiente, cioè costante  
 B) a concentrazione di soluto costante  
 C) a polarità del solvente costante  
 D) a flusso costante

**46. Soluzione**

Lavorare in isocratica significa lavorare a composizione del solvente costante.

(Risposta C)

47. Indicare quanti atomi sono contenuti nella cella elementare cubica a facce centrate di un cristallo atomico in cui sia presente un atomo in ciascuno dei nodi del reticolo.

- A) 8                              B) 6                              C) 4                              D) 5

**47. Soluzione**

Nella cella elementare cubica a facce centrate, vi è un atomo su ognuno degli 8 vertici del cubo e un atomo in ognuna delle 6 facce. Un atomo sui vertici è condiviso da 8 cubi adiacenti quindi, complessivamente, gli atomi dei vertici interni al cubo sono  $8 \cdot 1/8 = 1$ . Un atomo sulla faccia è condiviso da 2 cubi adiacenti quindi complessivamente, gli atomi delle facce interni al cubo sono  $6 \cdot 1/2 = 3$ .

In totale, gli atomi contenuti nel cubo sono 4: uno sui vertici e tre sulle facce.

(Risposta C)

48. In un contenitore vengono introdotti azoto e idrogeno alla concentrazione 0,500 M e 0,800 M rispettivamente. I due gas reagiscono per dare ammoniaca e raggiungono l'equilibrio quando la concentrazione di  $\text{NH}_3$  è pari a 0,150 M. La  $K_c$ , alla temperatura alla quale si conduce l'esperimento, se si usano in modo corretto le cifre significative, vale:

- A) 0,278                      B) 0,29                      C) 0,614                      D) 0,575

**48. Soluzione**

La reazione è:  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

Moli/L iniziali      0,500      0,800      0

Moli/L finali      0,500-x      0,800-3x      2x      con  $2x = 0,150 \text{ mol/L}$  quindi  $x = 0,075$

All'equilibrio le concentrazioni sono:  $[\text{N}_2] = 0,500 - 0,075 = 0,425 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2] = 0,800 - 3 \cdot 0,075 = 0,575 \text{ M}$ ;

Nel prodotto di misure, il risultato deve avere lo stesso numero di cifre significative della misura meno precisa.

In questo caso tre cifre significative:  $K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = (0,150)^2 / (0,425)[0,575]^3 = 0,278$ . (Risposta A)

49. Indicare il significato del termine "risonanza" in chimica.

- A) è un concetto necessario per giustificare la struttura geometrica  
 B) è un artificio concettuale necessario per ovviare alla inadeguatezza della rappresentazione secondo Lewis delle molecole  
 C) è un fenomeno consistente nella delocalizzazione degli elettroni  $\pi$   
 D) è un fenomeno consistente in un equilibrio tra specie le cui strutture di Lewis sono differenti per la disposizione degli elettroni

**49. Soluzione**

La risonanza in chimica è un artificio concettuale necessario per ovviare all'inadeguatezza della rappresentazione delle molecole secondo Lewis. Quando gli elettroni si possono distribuire in più modi nella molecola, le formule di Lewis non sono in grado di rappresentare questa complessità e così si utilizzano più formule di Lewis chiamate forme limite di risonanza e la molecola vera si intende una via di mezzo tra le varie forme limite. (Risposta B)

**50.** In una serie di misure ripetute di una determinata grandezza il valore della deviazione standard è correlato alla:

- A) accuratezza delle misure
- B) precisione delle misure
- C) accuratezza e alla precisione delle misure
- D) alla eventualità di errori sistematici

**50. Soluzione**

In una serie di misure la deviazione standard è legata alla più piccola differenza di valori che può essere apprezzato sulla scala e quindi è legata alla precisione delle misure. L'accuratezza, invece si riferisce allo scostamento delle misure dal valore vero. (Risposta B)

**51.** In un tampone  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , con  $[\text{NH}_4^+] = 0,100 \text{ M}$  e  $[\text{NH}_3] = 0,058 \text{ M}$ , viene fatta avvenire la seguente reazione quantitativa:



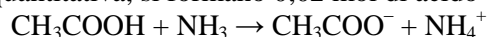
a partire da  $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3] = 0,020 \text{ M}$ .

A completamento della reazione, la variazione di pH della soluzione espressa in unità di pH è:

- A) 0,00
- B) 0,46
- C) 0,26
- D) 0,15

**51. Soluzione**

In un litro, se la reazione è quantitativa, si formano 0,02 mol di acido acetico che consumano 0,02 mol di  $\text{NH}_3$  secondo la reazione:



Dato che acido acetico e ammoniaca hanno la stessa forza ( $K_a = K_b$ ), si neutralizzano perfettamente tra loro.

La  $\text{NH}_3$  rimasta è:  $0,058 - 0,02 = 0,038 \text{ mol/L}$ ; mentre  $\text{NH}_4^+$  non cambia e rimane 0,1 M.

Il pH della soluzione tampone iniziale è:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3] = \text{p}K_a - \log 0,1/0,058 = \text{p}K_a - 0,24$

Il pH della soluzione tampone finale è:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log 0,1/0,038 = \text{p}K_a - 0,42$

$\Delta\text{pH} = -0,42 + 0,24 = -0,18$  (non c'è tra le risposte).

(Risposta X?)

Se invece (sbagliando) trattiamo l'acido acetico formato come se fosse HCl, allora la quantità di  $\text{NH}_4^+$  aumenta di 0,02 mol e diventa:  $0,1 + 0,02 = 0,12 \text{ M}$ . Il pH della soluzione tampone finale diventa:

$\text{pH} = \text{p}K_a - \log 0,12/0,038 = \text{p}K_a - 0,50$ .  $\Delta\text{pH} = -0,50 + 0,24 = -0,26$  (Risposta C).

**52.** Indicare la risposta ERRATA. Il biogas è un prodotto che industrialmente viene considerato un sottoprodotto:

- A) pregiato per il suo alto contenuto in metano (70-90%)
- B) vendibile con difficoltà perché contiene troppa  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$
- C) utilizzabile con problemi perché contiene troppi sottoprodotti
- D) da eliminare per combustione per il suo contenuto in  $\text{H}_2\text{S}$  e altri componenti maleodoranti

**52. Soluzione**

Il biogas ottenuto dalla depurazione anaerobica che utilizza anche metanobatteri ha un contenuto in metano compreso tra il 50 e il 70% a seconda del materiale che viene degradato, la parte rimanente è soprattutto  $\text{CO}_2$ , ma contiene anche  $\text{H}_2\text{S}$ . L'affermazione A è senz'altro errata.

E' errata anche l'affermazione D perché rinuncia ad una risorsa energetica, non tenta di purificare il biogas e, con la combustione, immette inutilmente in atmosfera  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_3$ . (Risposte A e D?)

**53.** Usando una buretta da 50,00 mL, con una soluzione di potassio permanganato (37,50 mL; 0,2020 M) si può titolare una soluzione acida di acqua ossigenata (25,00 mL) che ha la concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  uguale a:

- A) 1,010 M
- B) 0,5050 M
- C) 0,2020 M
- D) 0,7575 M

**53. Soluzione**

Le due semireazioni sono:  $\text{MnO}_4^-$   $\text{Mn}^{7+} + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  va moltiplicata per 2 per scambiare 10 elettroni  
 $(\text{H}_2\text{O}_2)$   $2 \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$  va moltiplicata per 5 per scambiare 10 elettroni

Nella reazione si avrà:  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \dots$

Le moli di  $\text{MnO}_4^-$  sono:  $n = M V = 0,2020 \cdot 37,5 = 7,575 \text{ mmol}$

Le moli di  $\text{H}_2\text{O}_2$  devono essere 5/2 di queste:  $7,575 \cdot 5/2 = 18,94 \text{ mmol}$

La molarità di  $\text{H}_2\text{O}_2$  è:  $M = n/V = 18,94/25 = 0,7575 \text{ M}$ .

(Risposta D)

54. La TLC su gel di silice sfrutta i principi di:

- A) esclusione e scambio ionico
- B) scambio ionico e adsorbimento
- C) ripartizione ed esclusione
- D) adsorbimento e ripartizione

**54. Soluzione**

Nella TLC su gel di silice non vi è nè esclusione nè scambio ionico (A, B, C errate).

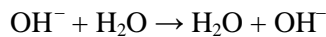
Le molecole vengono adsorbite sulla superficie dei granuli di gel di silice dove sporgono gruppi silanoliche SiOH polari e inoltre vi è ripartizione tra la fase mobile che scorre verso l'alto e la fase stazionaria silanolica (eventualmente saturata con la componente più polare dell'eluente). (Risposta D)

55. L'idrossido di sodio è una base forte secondo Bronsted perché:

- A) i suoi ioni  $\text{OH}^-$  strappano quantitativamente protoni all'acqua
- B) dissocia quantitativamente ioni  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$
- C) in presenza di acqua forma ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$
- D) lo ione  $\text{Na}^+$  si solvata liberando ioni  $\text{OH}^-$

**55. Soluzione**

Secondo Bronsted, un acido è una specie che cede ioni  $\text{H}^+$  a una base che li accetta. L'acido, cedendo  $\text{H}^+$ , si trasforma nella sua base coniugata. La reazione è quindi:



nella quale la base forte  $\text{OH}^-$  strappa quantitativamente  $\text{H}^+$  all'acqua che si comporta da acido. (Risposta A)

56. Si vuole dosare il magnesio per via gravimetrica precipitandolo con acido fosforico. Se il fattore analitico FA vale 0,2184, la formula del solido pesato è:

- A)  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
- B)  $\text{MgO}$
- C)  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$
- D)  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

**56. Soluzione**

Si forma un grammo di composto precipitato ogni 0,2184 grammi di Mg. I composti B e C sono errati.

La massa molare di  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  è:  $3 \cdot 24,3 + 2(31 + 64) = 262,9$  g. La massa di Mg che contiene è  $3 \cdot 24,3 = 72,9$  g

Il rapporto in massa è:  $72,9/262,9 = 0,2773$  (troppo grande rispetto a 0,2184)

La massa molare di  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  è:  $2 \cdot 24,3 + 2 \cdot 31 + 7 \cdot 16 = 222,6$  g. La massa di Mg che contiene è  $2 \cdot 24,3 = 48,6$  g

Il rapporto in massa è:  $48,6/222,6 = 0,2183$  (ok). (Risposta D)

57. Sulle bottiglie di tetraidrofurano è riportata una X nera su fondo arancione. Ciò significa che il composto è :

- A) nocivo
- B) corrosivo
- C) infiammabile
- D) asfissiante

**57. Soluzione**



La X nera in campo arancione indica un composto nocivo, quindi un composto di media pericolosità, mentre composti più pericolosi (come nicotina o acido fluoridrico) hanno un teschio per indicare la loro estrema tossicità. (Risposta A)

58. Nel ponte salino delle pile viene usato principalmente KCl perché:

- A) è molto solubile
- B) le mobilità ioniche di  $\text{K}^+$  e di  $\text{Cl}^-$  sono quasi uguali
- C) è un elettrolita forte
- D) è incolore

**58. Soluzione**

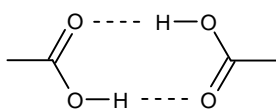
Il ponte salino deve assicurare la continuità della circolazione di cariche nel circuito trasportando ioni positivi nella soluzione dove arrivano elettroni al catodo dal circuito esterno e trasportando ioni negativi nell'altra soluzione dove gli elettroni escono dall'anodo verso il circuito esterno.

Per non creare sbilanciamenti di carica e sovratensioni, è importante che il ponte salino fornisca ioni positivi e negativi con uguale velocità alle due soluzioni e quindi le mobilità di cationi e anioni nel ponte salino devono essere uguali. (Risposta B)

**59.** Indicare l'affermazione più razionale. L'acido acetico:

- A) si scioglie in cicloesano perché forma il dimero
- B) si scioglie in cicloesano perché poco ionizzato
- C) si scioglie in cicloesano perché si ionizza
- D) non si scioglie in cicloesano

**59. Soluzione**



L'acido acetico si può sciogliere in un solvente apolare come il cicloesano perché forma un dimero all'interno del quale nasconde la parte polare delle due molecole che si legano con due legami idrogeno e mostra al solvente le catene apolari. (Risposta A)

**60.** La solubilità di un sale poco solubile viene in genere aumentata:

- A) dalla presenza di altri ioni nella stessa soluzione
- B) da una diminuzione di temperatura
- C) da una diminuzione della pressione dell'ambiente
- D) da un aumento della pressione dell'ambiente

**60. Soluzione**

La presenza di altri ioni aumenta la forza ionica della soluzione e fa diminuire i coefficienti di attività. Poiché la  $K_{ps}$  è legata alle attività reali degli ioni in soluzione, la  $K_{ps}$  apparente, legata alle concentrazioni, aumenta e così aumenta la solubilità. (Risposta A)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato