Giochi della Chimica 1999
Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Indicare tra le seguenti reazioni quelle che avvengono attraverso la formazione di un enolato:
1) condensazione di Claisen
2) α-alogenazione dei chetoni in ambiente acido
3) sintesi acetacetica
4) condensazione aldolica
5) addizione di HCN a un composto carbonilico

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

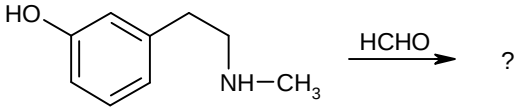
1. Soluzione
L'enolato è l'anione di un enolo e si può formare come intermedio nelle reazioni che coinvolgono il carbonio in alfa ad un carbonile, condotte in ambiente basico. Tra le reazioni proposte, l'enolato si forma nella condensazione di Claisen (1), nella condensazione aldolica (4) e nella sintesi acetacetica (3).
L'alfa-alogenazione dei chetoni in ambiente acido ha come intermedio un enolo (per l'ambiente acido) e non un enolato. L'addizione di HCN al carbonile non coinvolge il carbonio in alfa. (Risposta A)

2. Il calcio (A_r = 40,08) ha una struttura cristallina cubica e la sua densità è di 1,55 g cm^{-3}. Sapendo che il lato della cella elementare è di $5{,}555 \cdot 10^{-8}$ cm, si può concludere che gli atomi contenuti nella cella sono:

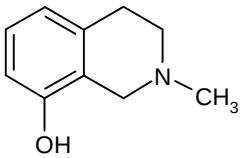
A) 4 e il reticolo è a facce centrate
B) 2 e il reticolo è a corpo centrato
C) 4 e il reticolo è a corpo centrato
D) 2 e il reticolo è a facce centrate

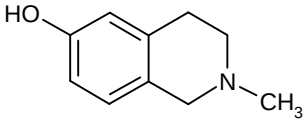
2. Soluzione
Nella struttura cristallina cubica a corpo centrato, vi è un atomo al centro del cubo e vi sono 8 atomi sugli 8 vertici. Ogni atomo sui vertici è condiviso tra 8 cubi adiacenti, quindi solo 1/8 di ogni atomo sui vertici è interno al cubo. Sui vertici gli atomi interni sono 8 · (1/8) = 1. Complessivamente ci sono 2 atomi interni: 1 atomo al centro e 1 atomo sui vertici (come nella risposta B).
Nella struttura cristallina cubica a facce centrate, vi sono 6 atomi al centro delle facce e vi sono 8 atomi sugli 8 vertici. Ogni atomo sulle facce è condiviso tra due cubi adiacenti, quindi abbiamo 6 · (1/2) = 3 atomi interni. Tra quelli sui vertici gli atomi interni sono 8 · (1/8) = 1. Complessivamente ci sono 4 atomi interni: 3 atomi sulle facce e 1 atomo sui vertici (come nella risposta A).
Per decidere tra le risposte A e B bisogna calcolare la densità nei due casi che è data da: $d = m/V$
Nel caso A: $d = m/V = (4 \cdot 40{,}08/N)/l^3$ $d = 4 \cdot 40{,}08/[6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot (5{,}555 \cdot 10^{-8})^3] = 1{,}55$ g/cm^3.
La densità calcolata con 4 atomi di calcio nella cella elementare coincide con quella reale. (Risposta A)

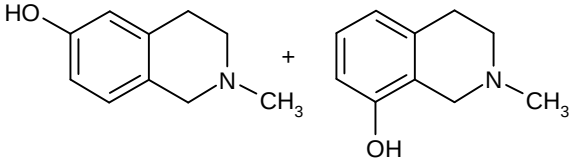
3. Dalla reazione seguente:

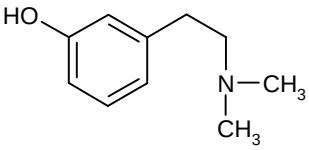


si forma:

A)


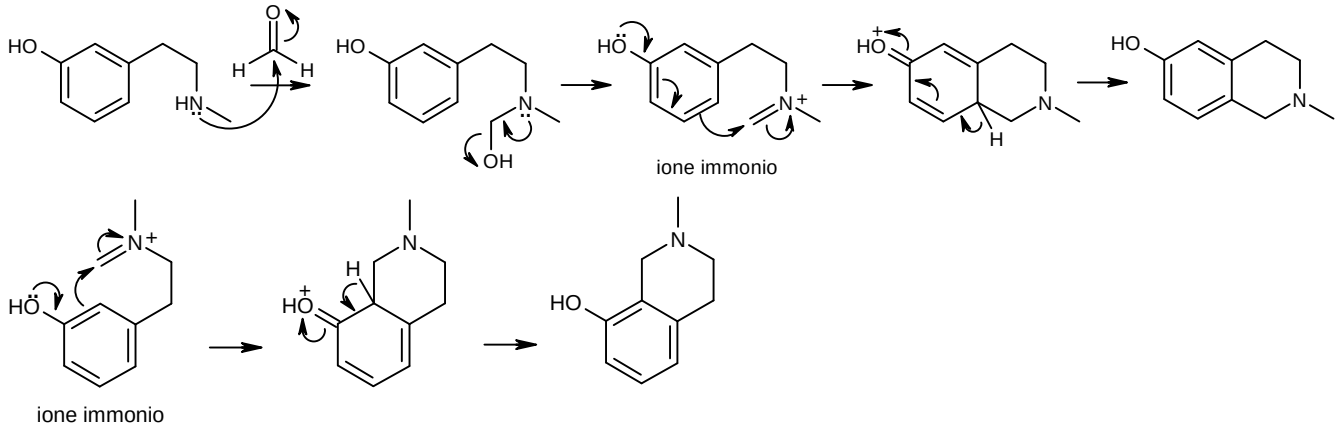
B)


C)


D)


3. Soluzione

La reazione inizia con l'attacco nucleofilo dell'ammina secondaria al carbonile che forma uno ione immonio intermedio. Il fenolo può attaccare lo ione immonio e chiudere un secondo anello in due modi diversi: con il carbonio in para o con quello in orto. Si formano i due prodotti mostrati nello schema qui sotto. (Risposta C)



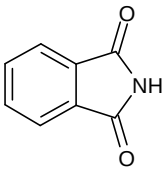
4. Quando si aumenta la temperatura di una colonna gascromatografica i tempi di ritenzione delle comuni sostanze analizzate diminuiscono, in quanto la loro concentrazione nella fase mobile aumenta. Il tempo di ritenzione del carrier, se si aumenta la temperatura della colonna:

A) aumenta, perché, all'aumentare della T, si espande e aumenta la propria quantità in colonna
B) aumenta, perché, aumentando la T, aumenta la viscosità del carrier che fa più fatica ad avanzare in colonna
C) diminuisce, perché, aumentando la T la viscosità del carrier diminuisce e quindi avanza più facilmente in colonna
D) diminuisce, perché, ad un aumento di T corrisponde un aumento di pressione in colonna e quindi il carrier avanza più velocemente in colonna

4. Soluzione

Nei liquidi, all'aumentare della temperatura, la viscosità diminuisce, perchè l'agitazione termica tende a rompere i legami tra le molecole che sono più libere di scorrere una sull'altra.
Nei gas, invece, all'aumentare della temperatura, la viscosità aumenta perchè le molecole sono più veloci e si urtano più frequentemente. Le maggiori interazioni tra molecole provocano un aumento della viscosità.
Il gas carrier a T maggiori diventa più viscoso e avanza nella colonna più lentamente. (Risposta B)

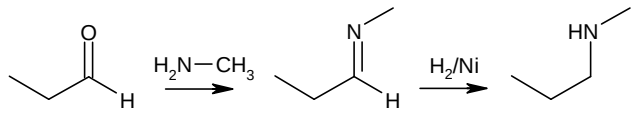
5. Date le seguenti reazioni:

1) $CH_3CH_2CH_2CN + LiAlH_4$
2) $CH_3CH_2CH_2CONH_2 + LiAlH_4$
3) $CH_3CH_2CHO + CH_3NH_2 / H_2$, Ni
4) $CH_3CH_2CH_2CH_2CONH_2 + Br_2 + NaOH$
5) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ + 

indicare quelle che portano direttamente alla formazione di n-butilammina:

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

5. Soluzione



La reazione 3 (amminazione riduttiva) è sicuramente errata perchè forma un'ammina secondaria. (A e C sono errate). La reazione 5 (sintesi di Gabriel) è errata perchè produce l'ammina primaria 1-butanammina, ma in due passaggi distinti: alchilazione dell'azoto della ftalimmide e idrolisi basica dell'intermedio. (D errata).
Resta solo la risposta B: le reazioni 1 e 2 sono le riduzioni di un nitrile e di un'ammide, la reazione 4 è una degradazione di Hofmann, tutte producono direttamente 1-butanammina. (Risposta B)

6. Un accumulatore eroga una corrente costante di 5 A per 12 h che causa il deposito ai suoi elettrodi di una massa di $PbSO_4$ pari a:
A) 679 g
B) 2,24 g
C) 339,4 g
D) 60 g

6. Soluzione
La massa molare di $PbSO_4$ è: 207,2 + 32 + 64 = 303 g/mol. Le reazioni nell'accumulatore sono:
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2\ e^-$ (ox)
$Pb^{4+} + 2\ e^- \rightarrow Pb^{2+}$ (rid)
Si forma uno ione Pb^{2+} per ogni elettrone che scorre nel circuito. La quantità di corrente erogata è: C = A · s
C = 5 · 12 · 3600 = 216000 C. Le moli di elettroni sono: 216000/96485 = 2,24 mol e sono anche le moli di $PbSO_4$.
La massa di $PbSO_4$ depositata è: 2,24 · 303 = 678 g. (Risposta A)

7. Se il ΔG° a 298 K della reazione:

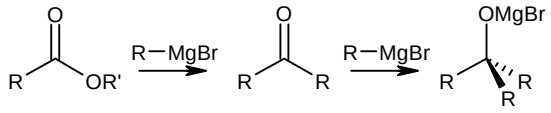
$$NAD^+ + H_2 \rightarrow NADH + H^+$$

vale 21,84 kJ mol^{-1}, il valore del $\Delta G^{o\prime}$ della reazione alla stessa temperatura e a pH 6,5 vale:
A) –15,25 kJ mol^{-1}
B) 15,25 kJ mol^{-1}
C) 21,84 kJ mol^{-1}
D) 37,94 kJ mol^{-1}

7. Soluzione
Se la reazione è condotta in condizioni normali cioè a pH = 0 quindi con $[H^+] = 1$, il ΔG° è sfavorevole (+21,84 kJ/mol) e la reazione è spostata a sinistra.
Se il pH viene portato a 6,5 cioè $[H^+] = 10^{-6,5}$ la concentrazione di H^+ scende di molto e la reazione sarà meno spostata a sinistra, quindi il ΔG sarà meno sfavorevole (C e D errate).
Vale la relazione: $\Delta G° = -nF\Delta E°$ Portando il pH a 6,5 si ha un nuovo ΔE° che chiamiamo $\Delta E°'$
$\Delta E°' = \Delta E° + (0,059/2)\log(ox/rid)$ $\Delta E°' = \Delta E° + (0,059/2)\log([NAD^+][H_2]/[NADH][H^+])$
Tutte le concentrazioni sono unitarie fuorchè $[H^+]$: $\Delta E°' = \Delta E° + (0,059/2)\log(1/[H^+])$
$\Delta E°' = \Delta E° + (0,059/2)pH$ $\Delta E°' = \Delta E° + 0,19175$ Dato che vale: $\Delta G°' = -nF\Delta E°'$
Si ha: $\Delta G°' = -nF(\Delta E° + 0,19175)$ $\Delta G°' = -nF\Delta E° - nF \cdot 0,19175$ $\Delta G°' = \Delta G° - nF \cdot 0,19175$
$\Delta G°' = 21840 - (2 \cdot 96485 \cdot 0,19175) = 21840 - 37002$ $\Delta G°' = -15,16$ kJ/mol. (Risposta A?)

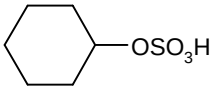
8. Indicare la reazione che consente di ottenere un alcol terziario.
A) RCOOR' + RMgX
B) RCHO + RMgX
C) RCOR + $NaBH_4$
D) RCOCl + $LiAlH_4$

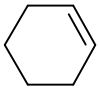
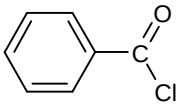
8. Soluzione

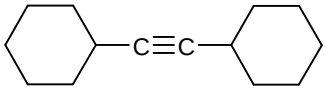


Gli esteri reagiscono due volte coi reattivi di Grignard. Nel primo attacco si forma inizialmente un intermedio tetraedrico che può espellere $R'O^-$ formando un chetone. Questo è più reattivo dell'estere di partenza e reagisce con un secondo reattivo di Grignard formando l'alcol terziario. (Risposta A)

9. Indicare la sostanza che dà un chetone per reazione con acqua, acido e un catalizzatore.

A) 

B) 
C) 

D) 

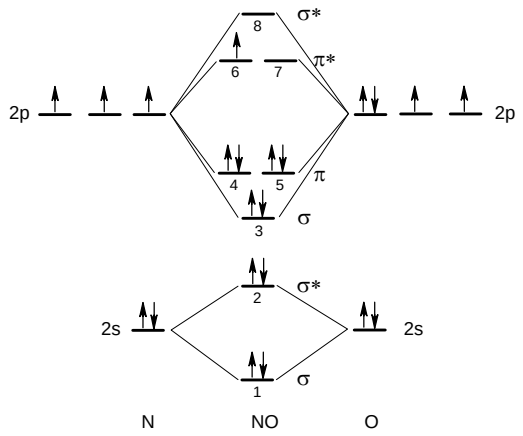
9. Soluzione
Idratando l'alchene B si ottiene un alcol, idratando il cloruro acilico C si ottiene un acido carbossilico.
L'idratazione dell'alchino D forma inizialmente un alcol vinilico (enolo) instabile che si trasforma in un chetone per tautomeria cheto-enolica. (Risposta D)

10. La massa molare di una sostanza non ionica e non ionizzabile può essere ricavata da misure di:
A) pressione osmotica B) indice di rifrazione C) assorbanza nell'UV D) ^{1}H-NMR

10. Soluzione
Le misure di pressione osmotica consentono di determinare la concentrazione di una soluzione: P = (n/V)RT
Da numero di moli e massa della sostanza si ottiene la massa molare. (Risposta A)

11. L'ordine di legame del monossido di azoto è:
A) 1,5 B) 2 C) 2,5 D) 3

11. Soluzione



Per formare la molecola NO, secondo la teoria MO, si devono mescolare gli orbitali atomici di partenza dei due atomi N e O: quindi due orbitali 2s e sei orbitali 2p per un totale di 8 orbitali atomici. Da questi si formano 8 orbitali molecolari, 4 di legame e 4 di antilegame che sono illustrati qui a fianco e nei quali vanno posti i 5 + 6 = 11 elettroni dei due atomi di partenza. Osserviamo in particolare quello che accade con gli orbitali 2p. Vi sono 3 + 4 = 7 elettroni da sistemare che riempiono dal basso gli orbitali molecolari. Nei tre orbitali di legame (σ_3, π_4, π_5) si dispongono 6 elettroni che formano 3 legami. Resta 1 elettrone che si dispone, spaiato, nell'orbitale π_6* di antilegame e forma mezzo antilegame. L'ordine di legame in NO è:
3 legami – 0,5 antilegami = 2,5. (Risposta C)

12. Se la solubilità di $NaHCO_3$ è di 14,5 g/100 g di H_2O a 50 °C e di 8,15 g/100 g di H_2O a 10 °C, per ottenere 100 kg di $NaHCO_3$ solido anidro è necessario raffreddare a 10 °C una massa di soluzione acquosa satura a 50 °C pari a:
A) $1{,}791 \cdot 10^3$ kg
B) $1{,}938 \cdot 10^3$ kg
C) $1{,}674 \cdot 10^3$ kg
D) $1{,}803 \cdot 10^3$ kg

12. Soluzione
A 50 °C la soluzione satura contiene 100 g di acqua e 14,5 g di sale, quindi pesa: 100 + 14,5 = 114,5 g.
A 10 °C la soluzione satura contiene 100 g di acqua e 8,15 g di sale, quindi pesa: 100 + 8,15 = 108,15 g.
Se raffreddiamo 114,5 g di soluzione a 50 ° fino a 10 °C, precipitano 14,5 – 8,15 = 6,35 g di sale.
La massa x di soluzione a 50 °C che, raffreddata, ci fornisce 100 kg si ottiene dalla proporzione:
6,35 g : 114,5 g = 100 kg : x kg da cui: x = 1803 kg. (Risposta D)

13. I fattori che influenzano il prodotto di solubilità di una sostanza in acqua sono:
A) solo la temperatura
B) la temperatura, le dimensioni delle particelle del solido indisciolto e la forza ionica della soluzione
C) solo la forza ionica della soluzione
D) la temperatura e la forza ionica della soluzione

13. Soluzione
La temperatura influenza la K di equilibrio e quindi la K_{ps}. Un aumento della forza ionica della soluzione fa aumentare la solubilità dei sali poco solubili perchè fa diminuire le attività degli ioni in soluzione e questo si traduce in una maggiore concentrazione molare che può essere ospitata dalla soluzione satura che si traduce in un aumento dalla K_{ps} espressa in termini di concentrazioni molari. (Risposta D)

14. Una soluzione satura di TlBr ha una conduttanza specifica di $2{,}18 \cdot 10^{-4}$ S cm^{-1} e una conduttanza equivalente a diluizione infinita di 153,0 S cm^2 eq^{-1}. Sapendo che la conduttanza specifica dell'acqua impiegata nella preparazione della soluzione è pari a $4{,}00 \cdot 10^{-6}$ S cm^{-1}, si può concludere che il prodotto di solubilità di TlBr è:
A) $3{,}27 \cdot 10^{-2}$ B) $33{,}35 \cdot 10^{-4}$ C) $4{,}89 \cdot 10^{-6}$ D) $1{,}96 \cdot 10^{-6}$

14. Soluzione
La conduttanza specifica di TlBr si ottiene sottraendo quella dell'acqua: $\chi_{TlBr} = \chi_{sol} - \chi_{H2O}$
$\chi_{TlBr} = 2{,}18 \cdot 10^{-4} - 0{,}04 \cdot 10^{-4} = 2{,}14 \cdot 10^{-4}$ S/cm.
Sapendo che la conducibilità equivalente vale: $\Lambda = \chi V_{eq}$ dove il V è in cm^3
per esprimere V in litri l'espressione diventa: $\Lambda = \chi\, 1000\, V_{eq}$ dato che $V_{eq} = 1/C$ si ottiene:
$\Lambda = \chi\, 1000/C$ da cui si ricava la concentrazione C: $C = \chi\, 1000/\Lambda$
Dove C è la concentrazione in mol/L di TlBr sciolto nella soluzione satura e quindi: $[Tl^+] = [Br^-] = C$.
χ è la conducibilità specifica della soluzione satura in una cella di 1 cm^3.
Λ è la conducibilità della soluzione satura in una cella così grande da contenere un equivalente di TlBr sciolto.
Sostituendo i dati si ottiene: $C = \chi\, 1000/\Lambda = 2{,}14 \cdot 10^{-4} \cdot 1000/153 = 1{,}399 \cdot 10^{-3}$ mol/L
$K_{ps} = [Tl^+][Br^-] = (1{,}399 \cdot 10^{-3})^2 = 1{,}96 \cdot 10^{-6}$. (Risposta D)

15. Indicare il pH (a 25 °C) di una soluzione tampone contenente Na_2HPO_4 (0,040 M) e KH_2PO_4 (0,080 M) sapendo che $pK_{a2(H_3PO_4)} = 7{,}21$ a 25 °C.
A) 6,91 B) 8,10 C) 7,00 D) 7,21

15. Soluzione
Questi due sali sono un acido e la sua base coniugata e formano una soluzione tampone il cui pH vale:
$pH = pK_a - \log(\text{acido/base}) = 7{,}21 - \log(0{,}08/0{,}04) = 6{,}91$. (Risposta A)

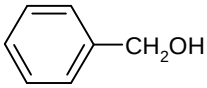
16. Completare la seguente espressione: In una reazione oscillante la concentrazione delle varie specie oscilla tra valori bassi e valori alti anziché avvicinarsi rapidamente ai propri valori di equilibrio. Contemporaneamente l'energia libera di reazione:
A) diminuisce per tutta la durata della reazione
B) oscilla parallelamente
C) rimane costante
D) oscilla mentre l'entropia aumenta sempre

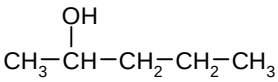
16. Soluzione
Come qualsiasi altra reazione, anche una reazione oscillante è spinta da un $\Delta G < 0$. Perchè sia oscillante il processo deve contemplare almeno due reazioni che interagiscono alternandosi con un feedback positivo o negativo. (Risposta A)

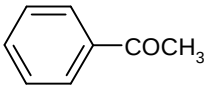
17. Il pane raffermo portato a 100 °C riacquista un'apparente freschezza perché:
A) vengono riattivati gli enzimi termofili
B) vengono eliminate le sostanze gassose
C) l'amido produce CO_2 per fermentazione
D) l'amido si trasforma in amilodestrina solubile

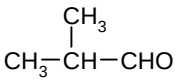
17. Soluzione
Le risposte A, B, C sono del tutto errate. Resta solo la risposta D: il riscaldamento usa la poca acqua residua per idrolizzare alcune catene di amido che rendono più soffice il pane per breve tempo. (Risposta D)

18. Una sostanza organica mostra all'IR le seguenti bande: 3349 cm^{-1}, 2963 cm^{-1}; 1468 cm^{-1}, 1374 cm^{-1}, 1113 cm^{-1}, 697 cm^{-1}. E' perciò possibile che abbia la seguente formula:

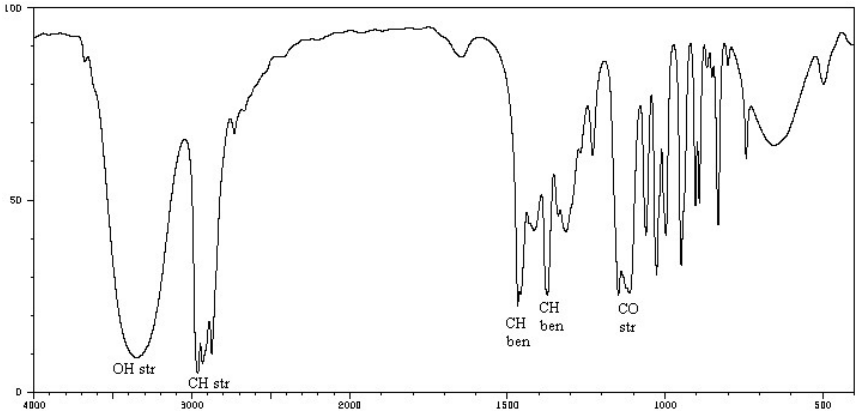
A) 

B) 

C) 

D) 

18. Soluzione
L'attribuzione è immediata:
3349 cm^{-1} (str O–H alcol),
2963 cm^{-1} (str C–H saturo),
1468, 1374 cm^{-1} (bend C–H alcani),
1113 cm^{-1} (str C–O alcol secondario).
Mancano i segnali a 1600 e 1500 cm^{-1} dei doppi legami C=C tipici di un anello aromatico (non è A).
Si tratta di un alcol secondario saturo.
(Risposta B)

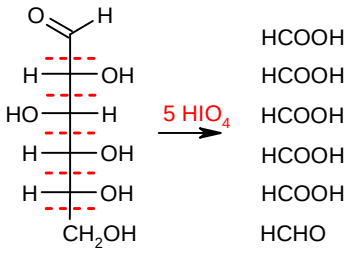


19. Si completi l'espressione: al variare della temperatura, un tampone di riferimento alcalino è soggetto a maggiori errori rispetto ad un tampone acido perché all'aumentare di T:
A) aumenta la dissociazione dell'acqua cui corrisponde nella soluzione un aumento degli ioni H_3O^+ molto mobili
B) corrisponde una maggiore dissociazione del tampone che contribuisce ad aumentare la conducibilità
C) si ha un aumento della K_b della base
D) si ha un incremento del numero di urti tra gli ioni con possibilità di unione tra loro

19. Soluzione
La domanda non è chiara

20. L'ossidazione del glucosio (1 mol) con HIO_4 in eccesso dà:
A) 6 mol HCOOH
B) 1 mol CO_2 e 5 mol CH_2O
C) 1 mol CO_2 1 mol CH_2O e 4 mol HCOOH
D) 5 mol HCOOH e 1 mol CH_2O

20. Soluzione



L'ossidazione con acido periodico HIO_4 è una tecnica analitica con cui si ottengono informazioni sulla struttura di uno zucchero misurando le moli di acido periodico consumate e identificando i prodotti di reazione. Le molecole vengono tagliate da HIO_4 tra due carboni alcolici o tra un carbonio aldeidico e uno alcolico. Sui due carboni separati si lega un nuovo ossigeno, quindi ogni taglio è ossidante. Il C-1 è un carbonio aldeidico, viene ossidato una volta (aldeide → acido) quindi diventa acido formico.
C-2, C-3, C-4 e C-5 sono carboni alcolici, subiscono un taglio sopra e uno sotto nella catena, quindi vengono ossidati 2 volte (alcol → aldeide → acido) e diventano tutti acido formico.
Il C-6 è un carbonio alcolico, subisce un solo taglio, viene ossidato una volta (alcol → aldeide) quindi diventa formaldeide. In totale si ottengono 5 mol di HCOOH e 1 mol di HCHO. (Risposta D)

21. Per la determinazione dello stronzio in assorbimento atomico a 460,7 nm, la curva di calibrazione venne ottenuta in assenza ed in presenza di 1,0 mg/mL di Ca^{2+} espressa come CaO. Senza l'aggiunta di Ca^{2+} la curva di calibrazione ha un andamento curvo, in presenza di Ca^{2+} si raddrizza. Spiegare la causa della maggiore linearità della curva con il Ca^{2+}.
A) la ionizzazione degli atomi di stronzio in fiamma
B) il maggior numero di atomi presenti in fiamma
C) la ionizzazione del largo eccesso di atomi di calcio che provoca un notevole numero di elettroni liberi
D) l'abbassamento della temperatura della fiamma per la presenza di un maggior numero di atomi rispetto alla calibrazione con solo Sr

21. Soluzione
I metalli alcalini e alcalino-terrosi come lo stronzio si possono ossidare nella fiamma e così non consentono una corretta misura di assorbimento che invece richiede atomi neutri. Per risolvere il problema si introduce un altro metallo più facilmente ossidabile come il calcio. Molti atomi di calcio nella fiamma si ossidano formando Ca^{2+} e così liberano elettroni che prevengono l'ossidazione dello stronzio. (Risposta C)

22. Completare l'espressione: gli acidi $HClO_4$, HCl, HNO_3 mostrano la stessa forza in acqua in quanto cedono protoni in modo quantitativo a tale solvente:
A) per studiare la loro forza relativa ci si può riferire a loro soluzioni in acido acetico glaciale
B) per studiare la loro forza relativa ci si può riferire a loro soluzioni in NH_3 liquida
C) per studiare la loro forza relativa ci si può riferire a loro soluzioni acquose sature contenenti NaCl
D) invece l'acidità relativa è: $HClO_4 > HNO_3 > HCl$

22. Soluzione
Per studiare la loro forza relativa si sciolgono gli acidi forti in un solvente come l'acido acetico (miliardi di volte più acido dell'acqua). A seconda della loro acidità, protonano più o meno l'acido acetico. (Risposta A)

23. Sapendo che, alla densità di corrente di 10^{-2} A cm^{-2} la sovratensione dell'idrogeno su elettrodo di cadmio è di 0,4 V, indicare se è possibile la deposizione quantitativa (in modo che resti $Cd^{2+} \leq 10^{-6}$ M) degli ioni Cd^{2+} in una soluzione tamponata a pH = 2.

A) sì
B) no, perché $[Cd^{2+}]$ è 10^{-3} M
C) non completamente perché la concentrazione di $[Cd^{2+}]$ è 10^{-4} M
D) sì, solo se la temperatura rimane costante

23. Soluzione

$E°_{Cd2+/Cd} = -0{,}403$ V. Il potenziale del Cd è: $E = E° + 0{,}059/2 \log[Cd^{2+}] = -0{,}403 + 0{,}059/2 \log 10^{-6} = -0{,}58$ V
Il potenziale dell'idrogeno è: $E = E° + 0{,}059 \log [H^+] = E° - 0{,}059$ pH $= -0{,}4 - 0{,}059 \cdot 2 = -0{,}518$ V
A pH 2 l'idrogeno ha un potenziale di riduzione maggiore (–0,518 V) di quello del cadmio 10^{-6} M (–0,58 V) quindi non è possibile depositare il cadmio fino a queste concentrazioni.
Il potenziale del Cd è maggiore di quello dell'idrogeno se: $-0{,}403 + 0{,}059/2 \log[Cd^{2+}] > -0{,}518$
Da cui: $0{,}059/2 \log[Cd^{2+}] > -0{,}115$ $\log[Cd^{2+}] > -3{,}9$ $[Cd^{2+}] > 10^{-4}$
Il cadmio non si deposita completamente e in soluzione rimane $[Cd^{2+}] = 10^{-4}$ M. (Risposta C)

24. Nella titolazione di Fe^{2+} con MnO_4^- in ambiente acido, il pH della soluzione al punto di equivalenza è pH = 2,3. In tali condizioni il potenziale risulta pari a:

A) 1,42 V
B) 1,66 V
C) 1,21 V
D) 0,89 V

24. Soluzione

Una soluzione rapida si ottiene ricalcolando il potenziale E° del MnO_4^- a pH 2,3. Si ottiene: E°' = 1,293 V.
Considerando che Mn^{7+} consuma 5 elettroni, servono 5 moli di Fe^{2+} per ogni mole di Mn^{7+}. Il potenziale all'equilibrio non va a metà tra quelli di Mn^{7+} e Fe^{2+}, ma il ΔE va diviso in sei parti: (1,293 – 0,77)/6 = 0,087 V
Il potenziale di equilibrio è 1/6 sotto quello di Mn^{7+} (o 5/6 sopra quello di Fe^{2+}): 1,293 – 0,087 = 1,21 V
La soluzione completa è la seguente:

La reazione è:	$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$			
Moli iniziali	C	5C	0	0
Moli finali	x	5x	C	5C

Il potenziale standard di Mn a pH 2,3 è: $E°' = E° + (0{,}059/5)\log[H^+]^8 = 1{,}51 - 8$ pH $(0{,}059/5)$
$E°' = 1{,}51 - 8 \cdot 2{,}3 \cdot (0{,}059/5) = 1{,}293$ V
Il potenziale di Mn è: $E_{Mn} = E°' + (0{,}059/5) \log[MnO_4^-]/[Mn^{2+}]$ $E_{Mn} = 1{,}293 + (0{,}059/5) \log(x/C)$
Il potenziale di Fe è: $E_{Fe} = E° + 0{,}059 \log[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ $E_{Fe} = 0{,}77 + 0{,}059 \log(5C/5x)$
All'equilibrio i due potenziali devono essere uguali ($\Delta G = 0$) quindi: $E_{Mn} = E_{Fe}$
$1{,}293 + (0{,}059/5) \log(x/C) = 0{,}77 + 0{,}059 \log(C/x)$
$(0{,}059/5) \log(x/C) - 0{,}059 \log(C/x) = 0{,}77 - 1{,}293$
$0{,}059 \log(x/C) + 5 \cdot 0{,}059 \log(x/C) = -5 \cdot 0{,}523$
$6 \cdot 0{,}059 \log(x/C) = -2{,}615$
$\log(x/C) = -2{,}615/(6 \cdot 0{,}059)$ da cui $\log(x/C) = -7{,}39$
$E_{Mn} = 1{,}293 + (0{,}059/5) \log(x/C)$ $E_{Mn} = 1{,}293 - 7{,}39\,(0{,}059/5) = 1{,}293 - 0{,}087 = 1{,}21$ V. (Risposta C)

25. Seguendo la dimerizzazione del butadiene in fase gassosa mediante la misura della pressione totale a 326 °C si sono ottenuti i seguenti dati:

t(min)	P(atm)	t(min)	P(atm)
0	0,8315	12,18	0,7686
3,25	0,8138	17,30	0,7464
8,02	0,7886	33,00	0,6944

L'ordine della reazione e la costante di velocità sono:

A) 1° ordine $k = 6{,}61 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}
B) 2° ordine $k = 0{,}009$ min^{-1}
C) 2° ordine $k = 0{,}018$ atm^{-1} min^{-1}
D) 1° ordine $k = 0{,}008$ min^{-1}

25. Soluzione

Le leggi cinetiche delle reazioni di ordine I e II sono:

ordine I: $v = kA$ da cui: $k = v/A$ ordine II: $v = kA^2$ da cui: $k = v/A^2$

La reazione è 2 Butadiene → Dimero

Pressione iniziale	P	0	
Pressione finale	P–2x	x	Pressione finale totale P–x = P–ΔP
Pressione finale	P–2ΔP	ΔP	

Tra 0 e 3,25 min $P_{media\ Bu} = P–\Delta P = 0{,}8138$ $–\Delta P_{Bu} = –2\Delta P = 2(0{,}8315–0{,}8138) = 0{,}0354$

$v = –2\Delta P/t = 0{,}0354/3{,}25 = 10{,}89 \cdot 10^{-3}$ I ordine: $k = v/A = 10{,}89 \cdot 10^{-3}/0{,}8138 = 13{,}4 \cdot 10^{-3}\ min^{-1}$

II ordine: $k = v/A^2 = 10{,}89 \cdot 10^{-3}/0{,}8138^2 = 16{,}4 \cdot 10^{-3}\ atm^{-1}\ min^{-1}$

Tra 8,02 e 12,18 min $P_{media\ Bu} = P–\Delta P = 0{,}7686$ $–\Delta P_{Bu} = –2\Delta P = 2(0{,}7886–0{,}7686) = 0{,}04$

$v = –2\Delta P/t = 0{,}04/4{,}16 = 9{,}62 \cdot 10^{-3}$ I ordine: $k = v/A = 9{,}62 \cdot 10^{-3}/0{,}7686 = 12{,}5 \cdot 10^{-3}\ min^{-1}$

II ordine: $k = v/A^2 = 9{,}62 \cdot 10^{-3}/0{,}7686^2 = 18{,}4 \cdot 10^{-3}\ atm^{-1}\ min^{-1}$

La reazione è del primo ordine perchè il rapporto v/A è costante, il valore di k calcolato, però, è doppio di quello della risposta A ($13{,}4 \cdot 10^{-3}$ contro $6{,}6 \cdot 10^{-3}$).

I valori di k della risposta A si ottengono solo se si considera la velocità come $–\Delta P/t$, ma la variazione della concentrazione di butadiene è doppia di così (2 molecole reagiscono per formarne una). (Risposta A?)

tra 0 e 3,25 min $v = –\Delta P/3{,}25 = 0{,}0177/3{,}25 = 5{,}45 \cdot 10^{-3}$ $k = v/A = 5{,}45 \cdot 10^{-3}/0{,}8138 = 6{,}69 \cdot 10^{-3}\ min^{-1}$

tra 8,02 e 12,18 min $v = –\Delta P/4{,}16 = 0{,}0200/4{,}16 = 4{,}81 \cdot 10^{-3}$ $k = v/A = 4{,}81 \cdot 10^{-3}/0{,}7686 = 6{,}26 \cdot 10^{-3}\ min^{-1}$

26. Gli oggetti di ferro arrugginiti possono essere trattati, con decappanti o, in alternativa, con sostanze che modificano chimicamente la ruggine. Vengono applicate soluzioni che contengono:

A) oltre al solvente apolare sgrassante, acido fosforico e/o tannino che formano sali di ferro(III) che proteggono la superficie del metallo

B) acido fosforico che forma sali di ferro(II) che proteggono la superficie del metallo

C) una soluzione acquosa di acido fosforico che forma sali di ferro(III) solubili

D) tannino. Questo forma tannato di ferro(III) che all'aria si trasforma in tannato di ferro(II) e protegge la superficie del metallo

26. Soluzione

Le soluzioni per proteggere la superficie del ferro contengono oltre al solvente apolare sgrassante, acido fosforico e/o tannino che formano sali di ferro(III) che proteggono la superficie del metallo. (Risposta A)

27. Indicare, tra le seguenti reazioni:

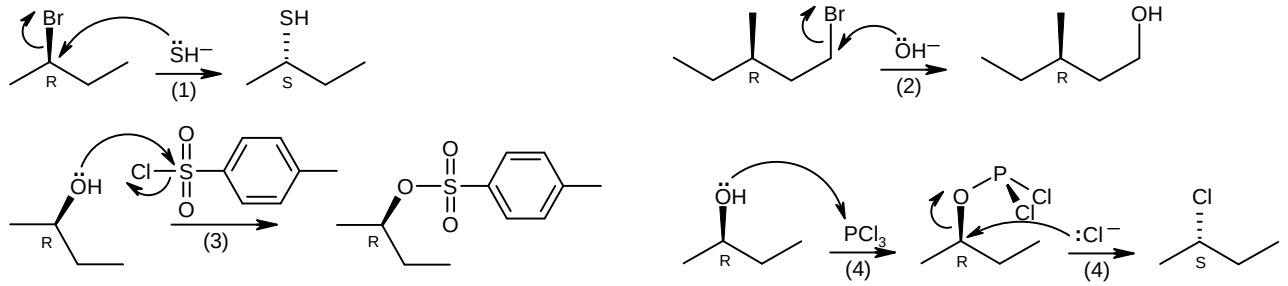
1) (R)-2-bromobutano + $SH^–$
2) (R)-l-bromo-3-metilpentano + $OH^–$
3) (R)-2-butanolo + p-toluensonfonilcloruro
4) (R)-2-butanolo + PCl_3

le due che avvengono con inversione di configurazione:

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

27. Soluzione

Solo nelle reazioni 1 e 4 si ha inversione di configurazione perchè una reazione SN2 coinvolge il carbonio stereogenico. (Risposta C)



28. Indicare l'affermazione FALSA. In mare spesso si ritrovano antiche statue di bronzo ben conservate:
A) a causa della formazione di patine di solfuro di rame molto resistenti
B) a causa delle travature interne di ferro usate durante la fusione
C) a causa della formazione di cloruri di rame insolubili
D) perché il rame contenuto nella lega è citotossico e ha causato la morte degli organismi marini che potevano aggredire o ricoprire le statue

28. Soluzione
I cloruri di rame non sono insolubili, la patina di protezione superficiale del rame è formata da idrossidi, solfuri e carbonati. (Risposta C)

29. Una massa di acqua (100 g) passa dallo stato liquido (T_1 = 10 °C) allo stato di vapore saturo secco (T_2 = 100 °C). Tenendo conto del calore specifico dell'acqua (c_p = 4,184 J g^{-1} K^{-1}) e del calore latente specifico di vaporizzazione (L_v = 537 cal g^{-1} a T_2), si calcola una variazione di entropia pari a:
A) 323,6 J K^{-1}
B) 323,6 cal K^{-1}
C) 172 J K^{-1}
D) 718 J K^{-1}

29. Soluzione
Il processo si divide in due fasi. La prima fase è il riscaldamento di 100 g di acqua da 10 a 100 °C.
Il calore necessario è: $Q_1 = c_p\, m\, \Delta T = 4{,}184 \cdot 100 \cdot 90 = 37656$ J. La temperatura media è (10 + 100)/2 = 55 °C cioè: 273 + 55 = 328 K. La variazione di entropia è: $\Delta S_1 = Q_1/T = 37656/328 = 114{,}8$ J K^{-1}.
La seconda fase è l'evaporazione di 100 g di acqua a 100 °C.
Il calore necessario è: $Q_2 = L_v\, m = 537 \cdot 100 = 53700$ cal cioè: $53700 \cdot 4{,}184 = 224681$ J.
La variazione di entropia è $\Delta S_2 = Q_2/T = 224681/373 = 602{,}4$ J K^{-1}.
La variazione complessiva è: $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 114{,}8 + 602{,}4 = 717{,}2$ J K^{-1}. (Risposta D)

30. Nella conservazione dei cibi viene utilizzato il sale misto $CaNa_2EDTA$ e non il sale sodico Na_4EDTA perché il primo:
A) è più solubile
B) si lega più facilmente ai metalli
C) sottrae meno ioni Ca^{2+} al corpo umano
D) impedisce lo scambio di ioni attraverso la membrana cellulare

30. Soluzione
L'EDTA sequestra ioni metallici che possono fare da catalizzatori di reazioni di degradazione del cibo, o che servono ai batteri per attivare i loro enzimi e degradare il cibo, ma non deve sequestrare il calcio che è indispensabile per le sintesi delle ossa dato che una sua carenza porta a osteoporosi. (Risposta C)

31. In una trasformazione adiabatica reversibile partendo da una temperatura T = 300 K, un gas biatomico si espande fino ad occupare un volume doppio di quello iniziale. La temperatura finale è:
A) 227 K
B) 150 K
C) 325,8 K
D) 274 K

31. Soluzione
Una trasformazione adiabatica obbedisce alla relazione: $PV^{\gamma} = k$ dove $\gamma = c_p/c_v$.
Per un gas biatomico, $c_v = {}^3/_2\, R + R = {}^5/_2\, R$ (3 gradi di libertà traslazionali secondo x, y, z + 2 gradi di libertà rotazionali sui piani xy e xz, ognuno vale ${}^1/_2$ R).
Per un gas biatomico: $c_p = c_v + R = {}^5/_2\, R + R = {}^7/_2\, R$ (dove R è il lavoro di volume compiuto da una mole di gas scaldato di 1 grado a pressione costante: $P\Delta V = nR\Delta T = R$)
Per un gas biatomico, quindi: $\gamma = c_p/c_v = {}^7/_5 = 1{,}4$. Quindi si ha: $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$
Dato che P = nRT/V si ottiene: $nRT_1V_1^{\gamma-1} = nRT_2V_2^{\gamma-1}$ da cui: $T_1/T_2 = (V_2/V_1)^{\gamma-1}$
Sostituendo i dati: $300/T_2 = 2^{1,4-1}$ $T_2 = 300/2^{0,4}$ $T_2 = 227$ K (Risposta A)

32. La precisione (espressa come deviazione standard) e l'accuratezza (misurata come errore assoluto) nell'analisi del Ni contenuto in un bronzo in cui si ottennero i seguenti risultati: 4,00; 3,90; 3,80; 3,50; 4,00 espressi in % in massa (valore vero = 4,50%) sono rispettivamente:
A) 4,500 0,566
B) 0,700 0,500
C) 0,207 0,660
D) 1,000 0,500

32. Soluzione
Il valore medio delle misure è: $\overline{x}$ = (4,00 + 3,90 + 3,80 + 3,50 + 4,00)/5 = 3,84%
L'accuratezza (misurata come errore assoluto) è data da: |valore vero – $\overline{x}$| = |4,50 – 3,84| = 0,66% (C)
La deviazione standard di una serie di misure è data da: $s = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \overline{x})^2}{n-1}}$ dove $\overline{x}$ è il valore medio delle misure e n è il numero di misure. $s = \sqrt{\frac{(4,00-3,84)^2 + (3,90-3,84)^2 + (3,80-3,84)^2 + (3,50-3,84)^2 + (4,00-3,84)^2}{5-1}}$

$$s = \sqrt{\frac{0,16^2 + 0,06^2 + 0,04^2 + 0,34^2 + 0,16^2}{4}} = 0,207$$ (Risposta C)

33. L'analisi polarografica di un campione di una soluzione contenente lo ione Ni^{2+} (25,0 mL) ha dato un'onda alta 2,36 μA (corretta per la corrente residua). Dopo l'aggiunta di una soluzione contenente Ni^{2+} (0,500 mL; 28,7 mM), l'onda è salita a 3,79 μA. Se ne deduce che la concentrazione di Ni^{2+} nella soluzione incognita è:
A) 0,900 mM
B) 0,090 mM
C) 0,9000 mM
D) 0,09000 mM

33. Soluzione
Le moli di Ni^{2+} aggiunte sono: n = M V = 28,7 · 0,5 = 14,35 μmol.
La concentrazione di Ni^{2+} è aumentata di: ΔM ≈ Δn/V = 14,35/25,5 = 0,563 mM. Questa concentrazione extra ha prodotto un aumento del segnale di: 3,79 – 2,36 = 1,43 μA. Dato che: i = kC la concentrazione incognita x si ottiene dalla proporzione: 0,563 : 1,43 = x : 2,36 da cui x = 0,927 mM (Risposta A?)

34. Un campione rappresentativo è:
A) un modello matematico elaborato su basi statistiche
B) un insieme qualsiasi di elementi di una popolazione
C) un insieme di elementi di una popolazione, prelevato secondo criteri statistici ben definiti
D) un insieme qualsiasi di una popolazione ben definita

34. Soluzione
Un campione rappresentativo è un insieme di elementi di una popolazione, prelevato secondo criteri statistici ben definiti. (Risposta C)

35. Indicare le procedure corrette da usare in una titolazione:
I) svuotare la pipetta toccando l'estremità del becher usato per la titolazione
II) risciacquare la buretta con acqua distillata appena prima di riempirla con il liquido da titolare
III) agitare frequentemente la soluzione durante la titolazione
A) solo I
B) solo II
C) I e III
D) I, II e III

35. Soluzione
Se si è usata una pipetta tarata per versare una quantità nota di liquido nel bicchiere della titolazione, allora questa va svuotata toccando le pareti del bicchiere per evitare incertezze sull'ultima goccia.
L'operazione II è errata, la buretta deve essere asciutta prima di riempirla con il liquido per titolare oppure va avvinata con questo. L'operazione III è sicuramente esatta. (Risposta C)

36. Due sostanze X e Y mostrano il seguente assorbimento:

Sostanza	Estinzione molare a λ_1	e λ_2
X	412	0,00
Y	361	300

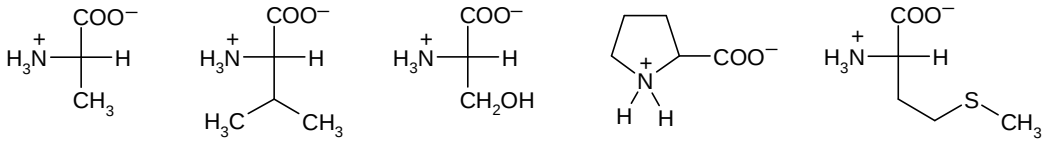
Una soluzione contenente entrambe le sostanze dà, in una cella da 1,00 cm, un'assorbanza di 0,754 a λ_1 e un'assorbanza di 0,240 a λ_2. Indicare la concentrazione molare di X.

A) $1{,}64 \cdot 10^{-4}$
B) $1{,}13 \cdot 10^{-3}$
C) $6{,}10 \cdot 10^{-3}$
D) $7{,}84 \cdot 10^{-4}$

36. Soluzione

Dalla legge di Beer $A = \varepsilon\, l\, C$ a λ_2 si ha: $A_2 = \varepsilon_{Y2}\, C_Y$ da cui: $C_Y = A_2/\varepsilon_{Y2} = 0{,}240/300 = 8{,}0 \cdot 10^{-4}$ M.
Nello stesso modo a λ_1 si ha: $A_1 = \varepsilon_{X1}\, C_X + \varepsilon_{Y1}\, C_Y$ da cui si ottiene: $\varepsilon_{X1}\, C_X = A_1 - \varepsilon_{Y1}\, C_Y$
$\varepsilon_{X1}\, C_X = 0{,}754 - 361 \cdot 8{,}0 \cdot 10^{-4} = 0{,}465$ da cui: $C_X = 0{,}465/\varepsilon_{X1} = 0{,}465/412 = 1{,}13 \cdot 10^{-3}$ M. (Risposta B)

37. Indicare l'affermazione esatta riferita ai seguenti amminoacidi normalmente presenti nelle proteine.



A) hanno tutti una catena laterale idrofobica
B) hanno tutti punto isoelettrico uguale a 7
C) tutti sono in grado di contribuire alla formazione di un'alfa elica
D) nessuno di questi è in grado di formare legami covalenti intra e intercatena

37. Soluzione

L'affermazione A è errata, infatti l'aa 3 (serina) ha una catena laterale polare (alcolica).
L'affermazione B è errata perchè ogni aa ha un PI diverso.
L'affermazione C è errata perchè la prolina, a causa della sua rigidità ha una rotazione impedita che interrompe le alfa eliche. Il collagene, una proteina ricca di prolina, forma un'elica anomala sinistrorsa.
L'affermazione D è esatta perchè tra questi aa non c'è cisteina, il solo amminoacido che forma ponti disolfuro, che costituiscono i legami covalenti intracatena. (Risposta D)

38. Una macchina termica fornisce una potenza P = 4 kW consumando in un'ora 700 g di benzina il cui calore latente specifico di combustione è $L_c = 42$ kJ g^{-1}. Il rendimento della macchina è pari a:

A) 0,86 B) 0,12 C) 0,49 D) 0,49 kJ

38. Soluzione

In un'ora, l'energia consumata è: $700 \cdot 42 = 29400$ kJ/h che sono: 29400/3600 = 8,17 kJ/s (8,17 kW).
Il rendimento, quindi, è: potenza prodotta/potenza consumata = 4,0/8,17 = 0,49. (Risposta C)

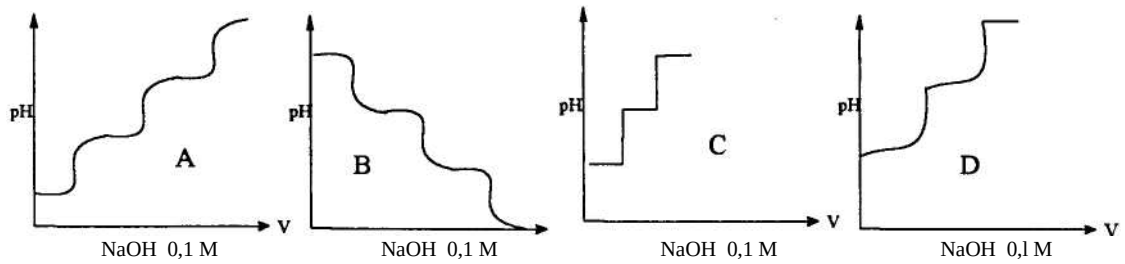
39. Una soluzione (al 2,5% in massa) di un idrocarburo in benzene solidifica a 4,52 °C. Tenendo conto del punto di fusione e della costante crioscopica del benzene (5,5 °C; $K_{cr} = 4{,}9$ °C kg mol^{-1}) e del contenuto di H dell'idrocarburo (6,29 %), si può concludere che:

A) la M_r dell'idrocarburo è 78
B) la M_r dell'idrocarburo non è calcolabile
C) la formula dell'idrocarburo è $C_{10}H_{22}$
D) la formula dell'idrocarburo è $C_{10}H_8$

39. Soluzione

Vi sono 25 g di idrocarburo ogni 1000 g di soluzione, quindi ogni: 1000 – 25 = 975 g di benzene.
La massa di idrocarburo in un kg di benzene è: 25 : 975 = x : 1000 x = 25,64 g/kg di benzene
L'abbassamento crioscopico è: $\Delta T = k\, m$ da cui: $m = \Delta T/k = (5{,}5 - 4{,}52)/4{,}9 = 0{,}2$ mol/kg di benzene
In un kg di solvente vi sono 0,2 mol di sostanza (25,64 g), quindi la massa molare è: 25,64/0,2 = 128 g/mol
La massa di H è $128 \cdot 0{,}0629 = 8$ g (8 mol). La massa di C è: 128 – 8 = 120 g (10 mol).
L'idrocarburo è $C_{10}H_8$. (Risposta D)

40. Una soluzione di H_3PO_4 viene titolata con NaOH 0,1 M mediante un piaccametro. Il grafico che si ottiene è:



40. Soluzione
La titolazioni di un acido inizia in ambiente acido (B errato).
Titolando con NaOH 0,1 M, si possono titolare solo i primi due H^+, il terzo H^+ ha pK_a 12,4 e quindi è impossibile da titolare con una base a pH 13 (A errato).
La curva di titolazioni non è a gradini squadrati (C errato). Resta solo D. (Risposta D)

41. Sapendo che le costanti acide in acqua a 25 °C di H_2S e HS^- sono rispettivamente 10^{-7} e 10^{-15}, la concentrazione molare dello ione solfuro in una soluzione acquosa 0,1 M di H_2S è:
A) 10^{-4} M
B) 10^{-7} M
C) 10^{-8} M
D) 10^{-15} M

41. Soluzione
Le reazioni sono: $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$ $K_{a1} = [H^+]\,[HS^-]\,/[H_2S]$ con $[H^+] \approx [HS^-]$
$HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$ $K_{a2} = [H^+]\,[S^{2-}]\,/[HS^-]$ semplificando $[H^+]$ con $[HS^-]$
si ottiene: $K_{a2} = [S^{2-}] = 10^{-15}$ M (Risposta D)

42. La forza ionica di una soluzione di $CaCl_2$ avente concentrazione molare di $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ vale:
A) $3{,}00 \cdot 10^{-3}$ M
B) $6{,}00 \cdot 10^{-3}$ M
C) $2{,}50 \cdot 10^{-3}$ M
D) 5,8 M

42. Soluzione
La forza ionica è legata al campo elettrico generato dagli ioni in soluzione e vale: $I = 0{,}5\ \Sigma\,(C_i\, z_i^2)$
In questo caso: $I = 0{,}5\,[1{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot (-1)^2]$
$I = 0{,}5\,(4 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-3}) = 3{,}00 \cdot 10^{-3}$ M. (Risposta A)

43. Indicare il valore del pH di una soluzione acquosa di cloruro di trimetilammonio (0,100 M), sale che può essere considerato completamente dissociato, con $pK_a = 9{,}80$.
A) 5,40
B) 7,00
C) 9,30
D) 2,50

43. Soluzione
$K_a = 10^{-pKa} = 10^{-9,8} = 1{,}58 \cdot 10^{-10}$
La reazione è: $HNMe_3^+ \rightarrow NMe_3 + H^+$ $K_a = [NMe_3]\,[H^+]\,/[HNMe_3^+] = [H^+]^2/C$ da cui:
$[H^+] = (K_a\, C)^{1/2} = (1{,}58 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}100)^{1/2} = 3{,}97 \cdot 10^{-6}$ M. pH = 5,4. (Risposta A)

44. Riguardo al sistema costituito da un pallone contenente N_2 e O_2 le cui pressioni parziali sono rispettivamente 81,060 kPa e 20,265 kPa a 20 °C si può affermare che:
A) la frazione molare di N_2 è 0,8 e O_2 ha le molecole più veloci
B) la frazione molare di O_2 è 0,2 e le sue molecole sono le più veloci
C) le molecole di N_2 e O_2 hanno la stessa velocità perché la temperatura è identica
D) la frazione molare di N_2 è 0,8 e le sue molecole sono le più veloci

44. Soluzione
Dalla teoria cinetica dei gas sappiamo che alla stessa temperatura l'energia cinetica media delle molecole è la stessa: $E_c = {}^3/_2\ kT$ quindi: ${}^1/_2\ mv^2 = {}^3/_2\ kT$ da cui $v^2 = 3kT/m$ La velocità media delle molecole è inversamente proporzionale alla massa, quindi le molecole di N_2 sono più veloci di quelle di O_2. (Risposta D)

45. La legge di Avogadro è rigorosamente valida *solo* per i gas ideali. I limiti della sua validità possono essere messi in evidenza misurando il volume occupato da una mole di gas a 0 °C e a 1 atm. Si è così visto tra l'altro che il volume molare:
A) dell'azoto e dell'ammoniaca sono uguali (pari a 22,414 L)
B) dell'azoto è maggiore di quello di NH_3
C) di NH_3 è maggiore di quello dell'azoto
D) di entrambi i gas è proporzionale alla loro massa molare

45. Soluzione
Il volume molare è influenzato dalle forze attrattive tra molecole. Nel caso di N_2 (apolare) queste sono molto basse, ma nel caso di NH_3 (polare che può fare legami idrogeno) le forze attrattive intermolecolari non sono trascurabili, quindi il volume di NH_3 sarà minore di quello di N_2. (Risposta B)

46. Una soluzione acquosa di NaX (0,1 mol/L) e NaOH (1 mol/L) presenta, a una definita lunghezza d'onda λ, dentro una celletta, un'assorbanza, dovuta a X^-, pari a 0,476. Un'altra soluzione 0,2 M in HX, nella stessa celletta e alla stessa λ, ha un'assorbanza di 0,052. La K_a dell'acido HX è:
A) $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ B) non calcolabile C) $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ D) $6{,}3 \cdot 10^{-4}$

46. Soluzione
Dalla legge di Beer: $A = \varepsilon\, l\, C$ si ottiene: $A_1/C_1 = A_2/C_2$ da cui: $C_2/C_1 = A_2/A_1 = 0{,}052/0{,}476 = 0{,}109$
Nella prima soluzione HX è completamente dissociato: $C_1 = 0{,}1$ M quindi: $C_2 = 0{,}109 \cdot C_1 = 1{,}09 \cdot 10^{-2}$ M
La reazione è: $HX \rightarrow H^+ + X^-$ $K_a = [H^+][X^-]/[HX] = [X^-]^2/[HX]$ dove $[X^-] = 1{,}09 \cdot 10^{-2}$ M
e quindi: $[HX] = 0{,}2 - [X^-] = 0{,}2 - 1{,}09 \cdot 10^{-2} = 0{,}189$ M. $K_a = (1{,}09 \cdot 10^{-2})^2/0{,}189 = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$. (Risposta D)

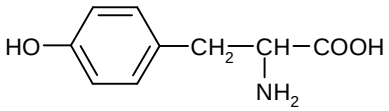
47. Una definita quantità di $X_{2\,(g)}$ viene introdotta in un pallone di 200 mL e scaldata alla temperatura T alla quale si ha la decomposizione termica:
$X_{2\,(g)} \rightarrow 2\ X_{(g)}$. Se $K_c = 10^{-3}$ e all'equilibrio sono presenti 0,0456 mol L^{-1} di X_2, nel pallone era stata introdotta una quantità chimica di X_2 pari a:
A) 1,1 mol B) 20 g C) $9{,}79 \cdot 10^{-3}$ mol D) $4{,}90 \cdot 10^{-3}$ mol

47. Soluzione
Nella reazione: $X_{2\,(g)} \rightarrow 2\ X_{(g)}$
Conc. iniziale C 0
Conc. finale C–y 2y $K_c = [X]^2/[X_2] = (2y)^2/(C-y)$ $K_c = 4y^2/0{,}0456 = 10^{-3}$
$4y^2 = 0{,}0456 \cdot 10^{-3}$ $y^2 = 1{,}14 \cdot 10^{-5}$ $y = 3{,}37 \cdot 10^{-3}$ $C-y = 0{,}0456$ $C = 0{,}0456 + 3{,}37 \cdot 10^{-3} = 0{,}049$ M
In 200 mL le moli di X_2 erano: $4{,}9 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}2 = 9{,}79 \cdot 10^{-3}$ mol. (Risposta C)

48. A 25 °C, la reazione: $A_{2\,(g)} + B_{2\,(g)} \rightarrow 2\ AB_{(g)}$
ha una $K_c = 3{,}3 \cdot 10^8$. Se le entropie molari standard di formazione di A_2 e di B_2 sono rispettivamente 125,36 J K^{-1} e 117,15 J K^{-1} e l'entalpia standard di formazione di AB è $\Delta H° = -25$ kJ mol^{-1}, l'entropia molare di formazione di AB a 25 °C è:
A) –15,87 J K^{-1} mol^{-1} B) 15,87 J K^{-1} mol^{-1} C) 118,9 J K^{-1} mol^{-1} D) 88,77 J K^{-1} mol^{-1}

48. Soluzione
Dalla relazione: $\Delta G° = -RT \ln K$ si ottiene: $\Delta G° = -8{,}314 \cdot 298 \ln(3{,}3 \cdot 10^8) = -48597$ J/mol
Per la legge di Hess: $\Delta H°_{reaz} = \Delta H_f°$ prodotti $- \Delta H_f°$ reagenti $\Delta H°_{reaz} = 2\,(-25000) - 0 = -50000$ J/mol
Dalla relazione $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ si ottiene: $\Delta S° = (\Delta H° - \Delta G°)/T = (-50000 + 48597)/298 = -4{,}71$ J/mol K
Per la legge di Hess: $\Delta S°_{reaz} = \Delta S_f°$ prodotti $- \Delta S_f°$ reagenti dove $\Delta S°_{reaz} = -4{,}71$ J/mol K
$\Delta S°_{reaz} = 2\ \Delta S_f°{}_{AB} - \Delta S_f°{}_{A2} - \Delta S_f°{}_{B2}$ da cui si ricava:
$2\ \Delta S_f°{}_{AB} = \Delta S°_{reaz} + \Delta S_f°{}_{A2} + \Delta S_f°{}_{B2}$ sostituendo i dati si ottiene:
$2\ \Delta S_f°{}_{AB} = -4{,}71 + 125{,}36 + 117{,}15 = 237{,}8$ da cui:
$\Delta S_f°{}_{AB} = 118{,}9$ J/mol K. (Risposta C)

49. Individuare l'affermazione ERRATA se riferita al seguente amminoacido:

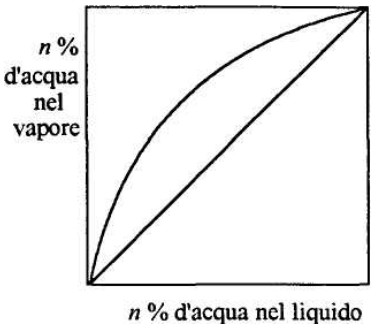


A) assorbe luce ultravioletta (UV) intorno a 280 nm
B) ha due gruppi ionizzati a pH fisiologici
C) la catena R ha carattere fortemente idrofilo
D) reagisce con $FeCl_3$ dando una colorazione viola

49. Soluzione
La catena R della tirosina contiene un gruppo fenolico che permette di classificare questo amminoacido tra quelli polari. Il gruppo OH è idrofilo, ma l'anello benzenico è apolare. Questa catena R, quindi, è solo leggermente polare e non è fortemente idrofila. (Risposta C)

50. Per recuperare l'acido acetico da soluzioni acquose diluite si può usare la distillazione di rettifica.

Grafico per il sistema acqua-acido acetico a 101300 Pa



L'operazione risulta però costosa perché:
A) è necessario un elevato numero di piatti
B) si deve operare con un elevato rapporto di riflusso
C) si deve produrre un'elevata portata di vapore
D) si deve fornire un'elevata quantità di calore al ribollitore

50. Soluzione
L'acqua è il componente più basso-bollente e viene allontanata con i vapori, quindi per recuperare una piccola quantità di acido acetico dobbiamo fornire un'elevata quantità di calore al ribollitore della colonna di distillazione per vaporizzare una grande quantità di acqua. (Risposta D)

51. Il numero di coordinazione dei cationi in un cristallo di CaF_2 è 8. Il numero di coordinazione degli anioni del cristallo è:
A) 2
B) 4
C) 6
D) 8

51. Soluzione
Gli ioni Ca^{2+} sono metà degli F^-, quindi il numero di coordinazione degli anioni è metà di 8, cioè 4. (Risposta B)

52. Un campione di una soluzione acquosa di CO_2 e SO_2 (100 mL) viene titolato con una soluzione acquosa di NaOH (0,05 M). Il volume richiesto nella titolazione è di 2,8 mL se si usa come indicatore fenolftaleina, invece è di 0,9 mL se si usa metilarancio. Pertanto la soluzione contiene:
A) 0,14 mmol di gas
B) 20 ppm di SO_2
C) 30 ppm di CO_2
D) 22 ppm di CO_2 e 28,8 ppm di SO_2

52. Soluzione
I due pK_a dell'acido solforoso sono: 1,9 e 7,2, quindi, se la reazione si arresta a pH 9 (fenolftaleina), entrambe le forme vengono titolate. I due pK_a dell'acido carbonico sono: 6,4 e 10,3, quindi, se la reazione si arresta a pH 9 (fenolftaleina), si titola solo il primo H^+.
Se, invece, la titolazione si arresta a pH 4 (metilarancio), si titola solo il primo H^+ dell'acido fosforoso (pK_a 1,9).
Le moli di NaOH della titolazione con metilarancio (pH 4) sono: $M\ V = 0{,}05 \cdot 0{,}9 = 0{,}045$ mmol
e coincidono con quelle di H_2SO_3: $n_{H2SO3} = 0{,}045$ mmol
La massa di SO_2 è: $0{,}045 \cdot 64 = 2{,}88$ mg su 100 mL, cioè 28,8 mg/L (ppm).
Le moli di NaOH della titolazione con fenolftaleina (pH 9) sono: $M\ V = 0{,}05 \cdot 2{,}8 = 0{,}14$ mmol
e coincidono con il doppio di quelle di H_2SO_3 più quelle di H_2CO_3: $2\ n_{H2SO3} + n_{H2CO3} = 0{,}14$
da cui: $n_{H2CO3} = 0{,}14 - 2\ n_{H2SO3}$ $n_{H2CO3} = 0{,}14 - 2 \cdot 0{,}045 = 0{,}05$ mmol
La massa di CO_2 è: $0{,}05 \cdot 44 = 2{,}2$ mg su 100 mL, cioè 22 mg/L (ppm). (Risposta D)

53. Nella pila: $Cr/Cr^{3+}(0,02\ M)\ //\ Zn^{2+}(x\ M)/Zn$ ($E°_{Cr} = –0,74$ V; $E°_{Zn} = –0,76$ V),
gli elettroni si spostano verso lo zinco solo se si ha:
A) $x > 0,35$ M B) $x < 0,30$ M C) $x = 1$ M D) $x < 0,02$ M

53. Soluzione
Il potenziale del cromo è: $E_{Cr} = –0,74 + (0,059/3) \log [Cr^{3+}] = –0,74 + (0,059/3) \log 0,02 = –0,7734$ V
Il potenziale dello zinco è: $E_{Zn} = –0,76 + (0,059/2) \log [Zn^{2+}]$
Lo Zn^{2+} si riduce se il suo potenziale è maggiore di quello del cromo, quindi se $[Zn^{2+}] >$ tot (come solo in A):
$E_{Zn} > E_{Cr}$ $–0,76 + (0,059/2) \log x > –0,7734$ V
$\log x > –0,454$ da cui: $x > 0,35$ M. (Risposta A)

54. Si miscelano in condizioni isobare ed adiabatiche due diverse masse d'acqua aventi temperatura diversa (100 g a T = 20 °C con 50 g a T = 80 °C). Sapendo che la capacità termica specifica media, per l'intervallo di temperatura considerato, è di 4,18 J g^{-1} K^{-1}, indicare la variazione di entropia globale, conseguente al processo di miscelazione.
A) 53,17 J K^{-1} B) 0 J K^{-1} C) 2,33 J K^{-1} D) 2,47 J K^{-1}

54. Soluzione
Il calore assorbito dall'acqua fredda (20°C) è uguale a quello ceduto da quella calda (80°C): $Q_1 = Q_2$
$Q_1 = c\ m_1\ \Delta T_1 = 4,18 \cdot 100 \cdot (T–20) = 418\ T – 8360$ dove T è la temperatura finale.
$Q_2 = c\ m_2\ \Delta T_2 = 4,18 \cdot 50 \cdot (80–T) = 16720 – 209\ T$ Ponendo: $Q_1 = Q_2$ si ottiene:
$418\ T – 8360 = 16720 – 209\ T$ quindi: $627\ T = 25080$ da cui: $T = 40$ °C
Quindi: $Q_1 = Q_2 = 418 \cdot 40 – 8360 = 8360$ J $T_{1\ media} = (40 + 20)/2 = 30$ °C $T_{2\ media} = (40 + 80)/2 = 60$ °C
L'entropia dell'acqua fredda aumenta di : $\Delta S = Q/T_{1\ media} = 8360/(30 + 273) = 27,59$ J/K
L'entropia dell'acqua calda diminuisce di : $\Delta S = Q/T_{2\ media} = –8360/(60 + 273) = –25,105$ J/K
La variazione complessiva è: $\Delta S = 27,59 – 25,105 = 2,48$ J/K. (Risposta D)

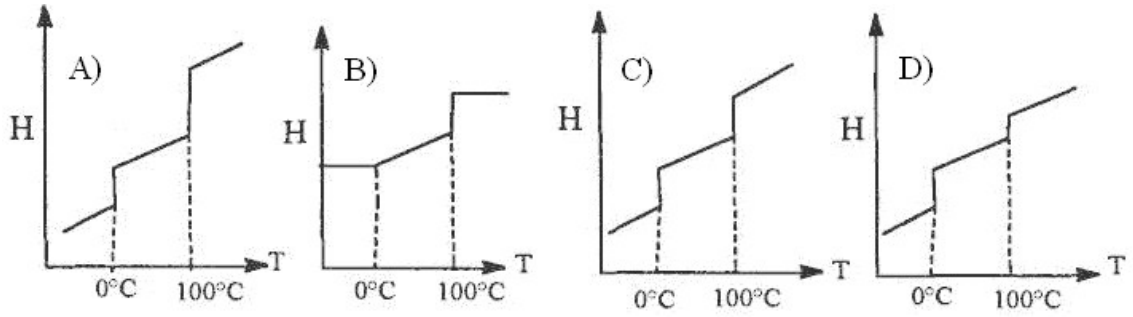
55. Si vuole diluire con H_2O distillata un acido molto debole (RCOOH; 225 mL) in modo da raddoppiarne il grado di ionizzazione. Basta:
A) aggiungere ad esso 600 mL di H_2O
B) aggiungere ad esso 450 mL di H_2O
C) diluire fino a 450 mL
D) diluire fino a 900 mL

55. Soluzione

La reazione è:	HA	→	H^+	+	A^-
Conc. iniziale	C		0		0
Conc. finale	C(1–α)		αC		αC

$K_a = [H^+]\ [A^-]\ /[HA] = [\alpha C]^2/C(1–\alpha)$
Se l'acido è molto debole: $(1–\alpha) \approx 1$ e così si ha: $K_a = \alpha^2 C$ Per far raddoppiare α, C deve diventare $^1/_4$, cioè il volume deve quadruplicare: $225 \cdot 4 = 900$ mL. Quindi si deve diluire fino a 900 mL. (Risposta D)

56. Indicare l'andamento qualitativo dell'entalpia dell'acqua nell'intervallo di temperatura da –10 °C a 102 °C alla pressione di 1 atm:



56. Soluzione
Dato che $\Delta S = Q/T$, se un corpo viene scaldato aumenta la sua entalpia. Il grafico B è errato perchè l'entalpia del ghiaccio non aumenta col riscaldamento. Il grafico corretto è A nel quale l'entalpia di evaporazione aumenta molto di più di quella di fusione (calore latente di ebollizione >> calore latente di fusione). (Risposta A)

57. In un matraccio contenente H_2O (0,5 L) si aggiungono pari masse di K_2O e di H_2SO_4 (x mg; con x > 100) lasciando invariato il volume. Di conseguenza la soluzione assume pH:
A) < 7
B) non calcolabile se non si precisa il valore di x
C) calcolabile con la formula pH = 8,215 + log x
D) 7

57. Soluzione
La massa molare di K_2O è: 2 · 39,1 + 16 = 94,2 g/mol. La massa molare di H_2SO_4 è: 2 + 32 + 64 = 98 g/mol.
Una stessa massa x contiene una maggior quantità chimica della sostanza più leggera, K_2O.
Il pH finale, quindi, è basico e dipende da x. (Risposta C)
Dopo la reazione acido-base tra K_2O e H_2SO_4, in acqua restano: $(x/98) - (x/94{,}2) = x \cdot 4{,}116 \cdot 10^{-7}$ mol di K_2O che reagiscono con l'acqua: $K_2O + 2\,H_2O \rightarrow 2\,K^+ + 2\,OH^-$ producendo: $x \cdot 8{,}233 \cdot 10^{-7}$ mol OH^-.
La $[OH^-]$ è: $(x \cdot 8{,}233 \cdot 10^{-7})/0{,}5 = x \cdot 16{,}466 \cdot 10^{-7}$ M pOH = $-\log[OH^-] = 5{,}7834 - \log x$
pH = 14 – pOH = 8,216 + log x

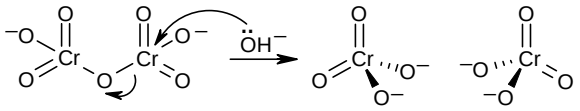
58. Indicare le affermazioni corrette riportate nelle seguenti espressioni:
"In un impianto di evaporazione a multiplo effetto in controcorrente":
1) il vapore procede sempre nel senso della diminuzione delle pressioni di esercizio
2) sono sempre necessarie pompe per spostare la soluzione da un evaporatore al successivo
"In un impianto di evaporazione a multiplo effetto in equicorrente":
3) la soluzione da concentrare procede verso evaporatori a pressioni e temperature sempre più elevati
4) la viscosità della soluzione va aumentando e il coefficiente di trasferimento va diminuendo
A) 1, 2, 3 B) 1, 4 C) 1, 2, 4 D) 2, 3

58. Soluzione
L'affermazione errata è la 3: la soluzione procede verso evaporatori a pressioni minori perchè così la temperatura di ebollizione della soluzione da concentrare è minore della temperatura di condensazione del vapore generato nell'evaporatore precedente. Solo così possiamo usare il vapore generato in un evaporatore per far bollire la soluzione dell'evaporatore successivo. (Risposta C)

59. Il motivo per cui, durante la misura spettrofotometrica di un campione, il valore dell'assorbanza resta costante (all'interno della normale fluttuazione del segnale), risiede nel fatto che:
A) i normali tempi di osservazione del fenomeno dell'assorbanza di radiazioni sono di gran lunga superiori ai tempi di vita degli stati eccitati
B) i normali tempi di osservazione del fenomeno dell'assorbanza di radiazioni sono dello stesso ordine di grandezza dei tempi di vita degli stati eccitati
C) i normali tempi di osservazione del fenomeno dell'assorbimento di radiazioni sono di gran lunga inferiori ai tempi di vita degli stati eccitati
D) il tempo di captazione del segnale da parte del detector è brevissimo rispetto al tempo in cui si verifica la diseccitazione elettronica

59. Soluzione
Il tempo di misura dell'assorbanza è di gran lunga superiore al tempo di vita degli stati eccitati. In questo modo la quantità di molecole nello stato fondamentale si può considerare costante. (Risposta A)

60. Quando una soluzione acquosa di NaOH viene aggiunta ad una soluzione acquosa di $K_2Cr_2O_7$, lo ione dicromato è convertito in:
A) CrO_4^{2-} B) CrO_2^- C) Cr^{3+} D) Cr_2O_3

60. Soluzione


In ambiente basico il dicromato si scinde formando due ioni cromato CrO_4^{2-}. (Risposta A)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato