

Giochi della Chimica 2000

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. In un esperimento si scalda all'ebollizione l'acqua (0,5 L) contenuta in un pallone da 1 L, si interrompe il riscaldamento e si tappa il pallone. Immediatamente cessa l'ebollizione dell'acqua. Però portando il pallone, per un istante, sotto un getto d'acqua fredda, l'ebollizione riprende con vivacità per un certo tempo. Questo perché:
- il raffreddamento brusco abbassa la temperatura di ebollizione dell'acqua
 - l'acqua fredda fa condensare un po' di vapore, fa diminuire la pressione di questo e l'acqua ricomincia a bollire anche a temperatura più bassa
 - il pallone tappato è un sistema chiuso e pertanto non segue tutte le leggi della fisica
 - il raffreddamento diminuisce il calore latente di evaporazione e l'acqua bolle con maggior facilità

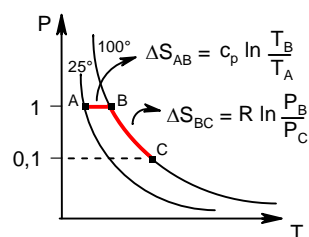
1. Soluzione

Quando l'acqua nel pallone bolle, il vapor d'acqua riempie lo spazio interno scacciando l'aria. Poi il pallone viene chiuso e si interrompe il riscaldamento. L'ebollizione cessa, ma, raffreddando dall'alto il pallone, il vapore d'acqua si raffredda rapidamente e condensa facendo diminuire la pressione interna al pallone. L'acqua riprende a bollire perché, ad una pressione minore, il suo punto di ebollizione si abbassa. (Risposta B)

2. Se l'entropia molare standard di formazione di O_2 a $25^\circ C$ è $205 J K^{-1} mol^{-1}$, allora a $100^\circ C$ e $0,1 atm$ l'entropia molare di O_2 :

- diventa $312 J K^{-1} mol^{-1}$
- resta invariata
- diminuisce
- diventa $231 J K^{-1} mol^{-1}$

2. Soluzione



La nuova entropia di formazione si ricava sommando l'entropia di partenza ($205 J/K mol$) alla variazione di entropia per la trasformazione di una mole di O_2 da $25^\circ C$ e $1 atm$, a $100^\circ C$ e $0,1 atm$. La trasformazione è rappresentata nel grafico a lato spezzata in due passaggi: un riscaldamento a pressione costante da A a B, seguito da un'espansione isoterma da B a C.

Trasformazione AB. La variazione di entropia è: $dS_{AB} = dQ/T = c_p dT/T$
Integrando si ottiene: $\Delta S_{AB} = c_p \ln(T_B/T_A)$.

Per O_2 , molecola biatomica, si ha: $c_p = c_v + R = 5/2 R + R = 7/2 R$.

Quindi $\Delta S_{AB} = 7/2 R \ln(373/298) = 6,53 J/K mol$.

Trasformazione BC. La variazione di entropia è: $dS_{BC} = dQ/T$. Sull'isoterma, $\Delta U = 0$ quindi il calore assorbito è uguale al lavoro di volume eseguito ($\Delta U = Q - W_{eseguito} = 0$; $Q = W_{eseguito}$) quindi: $dQ = PdV = (RT/V)dV$

La variazione di entropia diventa così: $dS_{BC} = dQ/T = R dV/V$.

Integrando da B a C si ottiene: $\Delta S_{BC} = R \ln(V_C/V_B) = R \ln(P_B/P_C)$

Quindi: $\Delta S_{BC} = 8,314 \ln(1/0,1) = 19,14 J/K mol$. $\Delta S_{totale} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} = 6,53 + 19,14 = 25,67 J/K mol$.

L'entropia di formazione di O_2 a $100^\circ C$ e $0,1 atm$ è: $205 + 25,67 = 230,67 = 231 J/K mol$. (Risposta D)

3. Un campione formato solo da Fe_2O_3 e Fe_3O_4 contiene il 28,86% in massa di ossigeno. In tale campione:

- il 60 % è Fe_2O_3
- il 60 % è Fe_3O_4
- i due ossidi sono presenti con masse uguali
- la maggior parte dell'ossigeno proviene da Fe_3O_4

3. Soluzione

In una mole di Fe_2O_3 la massa di Fe è: $2 \cdot 55,85 = 111,7 g$, la massa di O è: $3 \cdot 16 = 48 g$.

La massa molare di Fe_2O_3 è: $111,7 + 48 = 159,7 g/mol$. La % di O è $48/159,7 = 30,06\%$.

In una mole di Fe_3O_4 la massa di Fe è: $3 \cdot 55,85 = 167,55 g$, la massa di O è: $4 \cdot 16 = 64 g$.

La massa molare di Fe_3O_4 è: $167,55 + 64 = 231,55 g/mol$. La % di O è $64/231,55 = 27,64\%$.

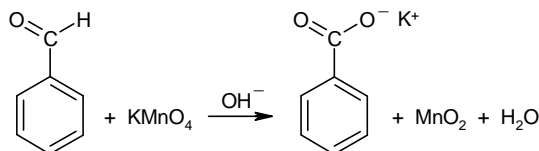
Se chiamiamo x la % in massa di Fe_2O_3 , la % di Fe_3O_4 è: $1-x$. Il bilancio di massa per O è:

$$x \cdot 0,3006 + (1-x) \cdot 0,2764 = 0,2886 \quad 0,3006 x - 0,2764 x + 0,2764 = 0,2886$$

$$0,0242 x = 0,0122 \quad x = 50,4\%$$

(Risposta C)

4. Ad una soluzione acquosa basica di KMnO_4 (200 mL, 0,1 M) viene aggiunta aldeide benzoica (5 g). A temperatura ambiente avviene la seguente reazione (da bilanciare):



Si forma un precipitato bruno che viene filtrato e lavato con acqua.

Le acque madri vengono riunite con quelle di lavaggio e diluite a 300 mL. Ammettendo che la reazione sia quantitativa si può dire che:

- A) nella soluzione finale si trova benzoato 0,1 M
 B) nella soluzione finale si trova benzoato 0,15 M
 C) non tutto il permanganato ha reagito
 D) l'aldeide è il reagente limitante

4. Soluzione

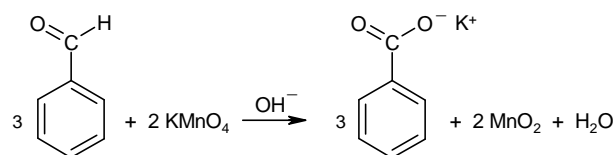
La massa molare della benzaldeide ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) è: $7 \cdot 12 + 6 + 16 = 106$ g/mol. Le moli sono: $5/106 = 47,2$ mmol

Le moli di KMnO_4 sono: $n = M \cdot V = 0,1 \cdot 200 = 20$ mmol.

La benzaldeide, per ossidarsi ad acido benzoico, deve perdere 2 elettroni. (va presa 3 volte per scambiare 6 e⁻)

Il KMnO_4 (Mn^{7+}) per ridursi a MnO_2 (Mn^{4+}) deve acquistare 3 elettroni. (va preso 2 volte per scambiare 6 e⁻)

La reazione è quindi:



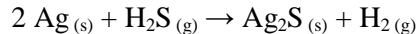
20 mmol di KMnO_4 reagiscono con $20 \cdot 3/2 = 30$ mmol di benzaldeide formando 30 mmol di acido benzoico (sale).

La concentrazione finale di benzoato è:

$$n/V = 30/300 = 0,1 \text{ M.}$$

(Risposta A)

5. In un recipiente chiuso ($V = 5$ L a 25°C e 1 atm) in cui si trovano Ag (80 g) e H_2S gassoso, avviene la seguente reazione:



La K_p (costante d'equilibrio) alla stessa temperatura vale 25,8. All'equilibrio risultano presenti:

- A) 48,8 g di Ag_2S
 B) 40 g di Ag
 C) 0,18 mol di H_2
 D) 1,0 g di H_2S

5. Soluzione

Le moli di Ag sono: $80/107,87 = 0,7416$ mol. Le moli di H_2S sono: $n = PV/RT = (1 \cdot 5)/(0,0821 \cdot 298) = 0,204$ mol

La reazione è: $2 \text{Ag}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$

Inizio 0,7416 0,204 0 0

Fine 0,7416-2x 0,204-x x x

La K_p vale: $K_p = p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2\text{S}) = x/(0,204-x) = 25,8$.

$x = 25,8(0,204-x)$ $x = 5,263 - 25,8x$ $26,8x = 5,26$ $x = 0,196$ mol (mol di H_2) (+8,9%, no)

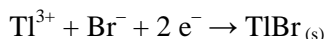
La massa molare di Ag_2S è: $2 \cdot 108 + 32 = 248$ g/mol. La massa di Ag_2S è $248 \cdot 0,196 = 48,6$ g. (+0,4%, OK)

La massa finale di Ag è: $108 \cdot (0,7416 - 2 \cdot 0,196) = 37,8$ g. (-5,5%, no)

La massa finale di H_2S è: $n \cdot MM = (0,204 - 0,196) \cdot 34 = 0,272$ g (-73%, no)

(Risposta A)

6. La K_{ps} a 25°C di TlBr è $3,4 \cdot 10^{-6}$. Il potenziale standard per la coppia $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ è 1,25 V alla stessa T. Indicare il potenziale standard per la semireazione:



- A) 1,09 V B) 0,0300 V C) 1,57 V D) 1,41 V

6. Soluzione

In condizioni standard si ha: $[\text{Tl}^{3+}] = 1 \text{ M}$ e $[\text{Br}^-] = 1 \text{ M}$

La concentrazione di Tl^+ è molto bassa e dipende dal prodotto di solubilità della reazione: $\text{TlBr} \rightarrow \text{Tl}^+ + \text{Br}^-$

$K_{ps} = [\text{Tl}^+][\text{Br}^-]$ da cui: $[\text{Tl}^+] = K_{ps}/[\text{Br}^-] = 3,4 \cdot 10^{-6}/1 = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$E = E^\circ + (0,059/2) \log [\text{Tl}^{3+}]/[\text{Tl}^+]$ $E = 1,25 + (0,059/2) \log (1/3,4 \cdot 10^{-6}) = 1,41 \text{ V.}$

(Risposta D)

7. In due stanze uguali A e B, entrambe a 20 °C, si trova aria con umidità relativa dell'80% e del 60% rispettivamente. Ciò permette di dire che:

- A) è maggiore la massa dell'aria contenuta in A
- B) è maggiore la massa dell'aria contenuta in B
- C) la densità dell'aria in A e B è uguale
- D) la tensione di vapore dell'acqua è maggiore dove è maggiore la sua umidità

7. Soluzione

Nella stanza B l'umidità relativa è il 60%, cioè la pressione parziale del vapor d'acqua è il 60% della tensione di vapore dell'acqua a quella temperatura. Nella stanza A, quindi, vi sono meno moli di vapor d'acqua e quindi vi sono più moli di aria così la massa di aria è maggiore (a parità di pressione atmosferica).

La tensione di vapore dell'acqua a 20 °C è la stessa nelle due stanze.

(Risposta B)

8. Con un esperimento in cui si fornisce reversibilmente energia termica (alcuni joule) ad un sistema costituito da H₂O e ghiaccio, in equilibrio a 273,15 K:

- A) è possibile misurare il c_p di H₂O purché il sistema sia chiuso
- B) è possibile misurare il c_p di H₂O purché il sistema sia isolato
- C) si può stabilire che il c_p di H₂O è maggiore del c_v
- D) non è possibile determinare il valore del calore specifico di H₂O

8. Soluzione

Il calore specifico è dato dal calore che deve essere fornito ad una sostanza per fare aumentare la sua temperatura di un grado. Nell'esempio del problema, però, l'acqua si trova in equilibrio tra la fase liquida e quella solida, quindi il calore fornito non fa aumentare la temperatura, ma produce una transizione di fase. Il calore specifico misurato sarebbe infinito: $c = Q/\Delta T = Q/0 = \infty$.

(Risposta D)

9. L'energia superficiale molare dell'acqua:

- A) aumenta con l'aumentare della temperatura
- B) diminuisce con il riscaldamento per annullarsi alla temperatura critica
- C) diminuisce sciogliendo KCl nell'acqua
- D) aumenta versando nell'acqua un sapone

9. Soluzione

La tensione superficiale dell'acqua diminuisce con la temperatura perché è dovuta all'attrazione tra le molecole e l'agitazione termica tende a rompere questi legami. La tensione superficiale si annulla alla temperatura critica alla quale sparisce la superficie di separazione liquido-vapore.

(Risposta B)

10. Se si mescola una soluzione di H₂SO₄ (50 mL, pH 0,875) con una di NaOH (80 mL, pH 13,29), la situazione risultante avrà:

- A) pH 7,00
- B) pH 12,83
- C) pOH 12,83
- D) pH 1,17

10. Soluzione

Nella soluzione di H₂SO₄: $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-0,875} = 0,133$ M. La K_a di HSO₄⁻ è $1,2 \cdot 10^{-2}$ la sua pK_a è 1,92. Il pH della soluzione è circa 1 unità minore, quindi HSO₄⁻ è dissociato al 10%.

La concentrazione di H₂SO₄, quindi è $0,133 \cdot 0,90 = 0,12$ M. Le sue moli in 50 mL sono: $0,12 \cdot 50 = 6$ mmol.

Nella soluzione di NaOH, $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-13,29} = 5,13 \cdot 10^{-14}$ M. $[OH^-] = 10^{-14}/5,13 \cdot 10^{-14} = 0,195$ M.

Le moli di NaOH in 80 mL sono: $0,195 \cdot 80 = 15,6$ mmol. L'acido ne può neutralizzare: $6 \cdot 2 = 12$ mmol.

Alla fine restano $15,6 - 12 = 3,6$ mmol di NaOH in 130 mL. $[OH^-] = 3,6/130 = 2,77 \cdot 10^{-2}$ M.

$pOH = -\log[OH^-] = -\log(2,77 \cdot 10^{-2}) = 1,56$. Il pH è $14 - 1,56 = 12,44$.

(Risposta B?)

L'esercizio, in realtà, è fondato sull'ipotesi (errata) che entrambe le dissociazioni di H₂SO₄ siano complete.

Se $[H^+] = 0,133$ M è data da entrambi gli H⁺ di H₂SO₄, la concentrazione di H₂SO₄ è $0,133/2 = 0,0665$ M.

Le moli di H₂SO₄ in 50 mL sono: $n = M V = 0,0665 \cdot 50 = 3,325$ mmol.

Le moli di NaOH necessarie per neutralizzarle sono il doppio: 6,65 mmol.

Alla fine restano $15,6 - 6,65 = 8,95$ mmol di NaOH in 130 mL. $[OH^-] = 8,95/130 = 6,88 \cdot 10^{-2}$ M.

$pOH = -\log[OH^-] = -\log(6,88 \cdot 10^{-2}) = 1,16$. Il pH è: $14 - 1,16 = 12,84$.

(Risposta B)

11. Ad una soluzione di KOH (150 mL, 0,25 M) viene aggiunta una soluzione di NH_4Cl (250 mL, 0,25 M) ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$) in tal modo si ottiene:
- un tampone acido
 - una soluzione neutra
 - un tampone con pH 9,43
 - una soluzione dove NH_4^+ ha subito idrolisi

11. Soluzione

Le moli di KOH sono: $n = M V = 0,25 \cdot 150 = 37,5$ mmol. Le moli di NH_4^+ sono: $0,25 \cdot 250 = 62,5$ mmol. Nella reazione si formano 37,5 mmol di NH_3 e restano: $62,5 - 37,5 = 25$ mmol di NH_4^+ . Il $\text{p}K_b$ di NH_3 è: $-\log K_b = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,74$. Il $\text{p}K_a$ di NH_3 è: $14 - \text{p}K_b = 14 - 4,74 = 9,26$. Il pH della soluzione tampone è: $\text{pH} = \text{p}K_a - \log[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3] = 9,26 - \log(25/37,5) = 9,44$. (Risposta C)

12. Dall'analisi elementare del sale $\text{Ba}_n(\text{XO}_4)_2$ si trova: $m(\text{Ba}) = 59,73\%$ e $m(\text{X}) = 21,71\%$. Il composto analizzato può essere:

- $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$
- $\text{Ba}_3(\text{ClO}_4)_2$
- $\text{Ba}_2(\text{ClO}_4)_2$
- $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$

12. Soluzione

Le % sono: Ba(59,73%); X(21,71%); O($100 - 59,73 - 21,71 = 18,56\%$)
 Le moli in 100 g sono: Ba ($59,73/137,33 = 0,435$ mol); O ($18,56/16 = 1,16$ mol)
 Dividendo per il numero minore si ottiene: Ba ($0,435/0,435 = 1$ mol); O ($1,16/0,435 = 2,667$ mol)
 Dato che la molecola contiene 8 ossigeni, le moli vanno moltiplicate per: $8/2,667 = 3$.
 Quindi la molecola è: $\text{Ba}_3(\text{XO}_4)_2$.
 Dato che le moli di X sono 1/4 di quelle di O, in 100 g ne abbiamo $1,16/4 = 0,29$ mol e la loro massa è 21,71 g.
 La massa atomica di X è: $21,71/0,29 = 74,9$ g/mol (As). La molecola è $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$. (Risposta D)

13. Due soluzioni acquose A e B di $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ hanno concentrazioni 0,5 M e 0,25 M. ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Perciò le due soluzioni:
- sono entrambe acide
 - sono entrambe basiche
 - hanno uguale conducibilità
 - sono entrambe neutre

13. Soluzione

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

L'acetato (basico) se presente da solo produrrebbe: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C}$

L'ammonio (acido) se presente da solo produrrebbe: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C}$.

Dato che le concentrazioni di acetato e ammonio in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ sono uguali e $K_b = K_a$, segue: $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$. Questo sale dà soluzioni neutre perchè la basicità di uno ione è compensata dall'acidità dell'altro. (Risposta D)

14. Si vuole rivestire d'argento (con uno spessore di 0,1 mm) una moneta avente una superficie totale di 12 cm^2 . La moneta viene collegata con il polo negativo di una batteria che fornisce una corrente continua di 0,5 A. Se l'argento ha una densità $d = 10,5$ g/cm^3 , l'elettrolisi dovrà durare circa:
- 300 s
 - 720 s
 - 2254 s
 - 360 s

14. Soluzione

Il volume di Ag da depositare è: $V = S \cdot h = 12 \cdot 0,01 = 0,12$ cm^3 . La massa di Ag è: $0,12 \cdot 10,5 = 1,26$ g.
 Le moli di Ag sono: $1,26/107,87 = 11,7$ mmol. Per la reazione: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ servono 11,7 mmol di elettroni.
 Una mole di elettroni sono 96485 C (Coulomb). La quantità di corrente è: $11,7 \cdot 10^{-3} \cdot 96485 = 1127$ C.
 Dalla relazione: $A = C/s$ si ricava: $s = C/A = 1127/0,5 = 2254$ s. (Risposta C)

15. Indicare il reattivo che si addiziona al carbonile di un'aldeide con un processo irreversibile:

- A) H_2O B) 1,2-etandiolo C) etanolo D) NaBH_4

15. Soluzione

La reazione di addizione di acqua o di alcoli al carbonile è reversibile. Le aldeidi sono idratate circa al 50% in soluzione acquosa, e con gli alcoli formano prima il semiacetale e poi l'acetale. La reazione di un'aldeide con 1,2-etandiolo forma un acetale ed è usata per proteggere il gruppo aldeidico mentre si fanno reagire altre parti della molecola in ambiente basico. Il protettore può essere rimosso idrolizzando l'acetale che è labile agli acidi, ma stabile alle basi.

La reazione di un'aldeide con NaBH_4 è un'ossidazione. L'aldeide si riduce ad alcol quando uno ione idruro viene trasferito dall' NaBH_4 al carbonile. Lo ione idruro non può uscire in modo reversibile: per ossidare l'alcol ad aldeide si fa uscire l'idrogeno come H^+ in una reazione di eliminazione. (Risposta D)

16. Un aumento dell'intensità delle forze intermolecolari NON provoca un aumento della:

- A) temperatura di ebollizione B) tensione di vapore
C) viscosità D) temperatura di fusione

16. Soluzione

Le temperature di ebollizione e di fusione aumentano all'aumentare delle forze intermolecolari, perchè, per rompere legami intermolecolari più forti, serve un'energia cinetica delle molecole maggiore: una T maggiore.

La tensione di vapore, invece, diminuisce se le forze intermolecolari aumentano perchè meno molecole hanno l'energia sufficiente per rompere i legami tra molecole e passare nella fase vapore. (Risposta B)

17. Il punto isosbastico è il punto in cui:

- A) trasmittanza e concentrazione hanno lo stesso valore
B) trasmittanza e assorbanza hanno lo stesso valore
C) il coefficiente di estinzione molare ha lo stesso valore dell'assorbanza
D) il coefficiente di estinzione molare di due componenti in equilibrio ha lo stesso valore

17. Soluzione

Due specie chimiche in equilibrio tra loro, per esempio le due forme acida e basica di un indicatore, hanno due spettri UV-VIS diversi. Sovrapponendoli si può trovare un punto in cui i due grafici si intersecano. Ad una certa lunghezza d'onda le due specie chimiche hanno la stessa assorbanza e quindi lo stesso coefficiente di estinzione molare. Il punto di intersezione nel grafico è detto punto isosbastico e consente di determinare la concentrazione di una sostanza che si presenta con due forme in equilibrio tra loro. Dato che a quella lunghezza d'onda le due forme hanno lo stesso coefficiente di estinzione, la concentrazione della sostanza può essere determinata indipendentemente dalla posizione dell'equilibrio. (Risposta D)

18. Se una radiazione luminosa attraversa due diversi materiali, si osserva che, al cambiare del mezzo, la sua frequenza:

- A) e la sua lunghezza d'onda cambiano B) cambia, ma la sua lunghezza d'onda non cambia
C) non cambia, ma la sua lunghezza d'onda cambia D) e la sua lunghezza d'onda non cambiano

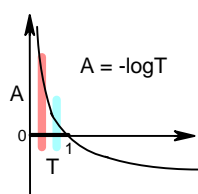
18. Soluzione

La velocità della luce nel vuoto è c . Questa è la massima velocità raggiungibile. In mezzi più densi, come il vetro o l'acqua, la luce viaggia più lentamente, ma la frequenza ν resta costante. Dato che la frequenza $\nu = c/\lambda$, se diminuisce c , diminuisce nello stesso modo la lunghezza d'onda λ . (Risposta C)

19. Indicare, tra i seguenti valori di trasmittanza, quello per il quale l'errore fotometrico è minimo:

- A) 0,368 B) 0,453 C) 0,601 D) 0,812

19. Soluzione



La definizione di assorbanza è: $A = -\log T$. A e T sono riportate nel grafico a lato.

La trasmittanza T può andare da 0 a 1. L'assorbanza A può andare da 0 a infinito.

La curva $(-\log T)$, che sale da 0 verso infinito, inizialmente è meno ripida per bassi valori di A . Poi diventa sempre più ripida per valori più alti di A . Una stessa incertezza fotometrica su T (fascia ciana) intercetta sulla curva una minore incertezza su A per valori di A piccoli.

Mentre intercetta (fascia rossa) una grande incertezza su A per valori maggiori. (Risposta A)

20. Se si raddoppia la concentrazione di una soluzione, la sua assorbanza (inizialmente uguale ad A) e la trasmittanza (inizialmente uguale ad T) diventano nell'ordine:

- A) $2A, 10^{-2A}$ B) $2A, 10^{2A}$ C) $A/2, 2/\log 2A$ D) $2A, 1/\log 2A$

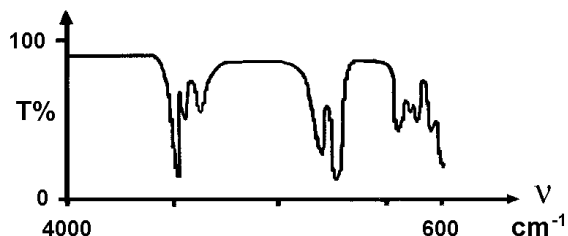
20. Soluzione

Per la legge di Beer, l'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione: $A = \epsilon l C$.

Se C raddoppia l'assorbanza è $2A$. La trasmittanza iniziale ($T = 10^{-A}$) diventa $T = 10^{-2A}$.

(Risposta A)

21. Indicare con quale tipo di strumentazione è stata realizzata la seguente scansione.



- A) gascromatografo FID
 B) spettrofotometro FTIR
 C) spettrofotometro di AA
 D) fotometro di fiamma di emissione atomica

21. Soluzione

Si tratta di uno spettro IR, infatti in ordinata ha la trasmittanza % che va da 0 a 100, in ascissa ha la frequenza misurata in cm^{-1} che va da 600 a 4000 cm^{-1} . 1000 cm^{-1} sono 10^{-3} cm, cioè 10^{-5} m = 10 μ (IR).

Lo spettro IR è prodotto da uno spettrofotometro FTIR (FT = Trasformata di Fourier).

(Risposta B)

22. Per $\text{C}_6\text{H}_4^{79}\text{Br}_2$ isotopicamente puro, $M_r = 234$. Se gli isotopi 79 e 81 del bromo hanno pressappoco uguale abbondanza, l'intensità relativa dei picchi con valori di m/z 234, 236 e 238 nello spettro di massa dell'1,4-dinitrobromobenzene sono:

- A) 1 : 1 : 1 B) 2 : 1 : 1 C) 1 : 2 : 1 D) 1 : 0 : 0

22. Soluzione

Per $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ si possono presentare quattro combinazioni per i due atomi di bromo: 79/79, 79/81, 81/79, 81/81

La massa delle quattro molecole è 234, 236, 236, 238. Dato che ogni combinazione ha la stessa abbondanza, i tre picchi di massa 234, 236, 238 hanno le seguenti intensità: 1, 2, 1.

(Risposta C)

23. Le colonne capillari sono spesso preferite in gascromatografia alle colonne impaccate perché:

- A) prevengono la sovrassaturazione del detector
 B) hanno maggiore potere risolutivo
 C) permettono una iniezione del campione più agevole
 D) sono più facili da preparare in laboratorio

23. Soluzione

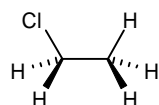
Le colonne capillari sono molto lunghe, di solito tra i 30 e i 100 metri, e quindi hanno un numero maggiore di piatti teorici e un maggior potere risolutivo rispetto alle impaccate.

(Risposta B)

24. Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'1-cloroetano, il segnale dei due protoni metilenici è un:

- A) doppietto B) tripletto C) quartetto D) quintetto

24. Soluzione



$$\begin{aligned} \delta &= 1,3 + 2 = 3,3 \text{ ppm} \\ A &= 2 \\ m &= 3 + 1 = 4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta &= 0,9 + 0,2 = 1,2 \text{ ppm} \\ A &= 3 \\ m &= 2 + 1 = 3 \end{aligned}$$

I protoni del CH_2 assorbono circa a 3,3 ppm: 1,3 (CH_2) + 2 (legato al Cl).

L'area del segnale è 2 (2 idrogeni).

La molteplicità è 4: 3 (idrogeni vicini) + 1.

Il segnale è un quartetto di area 2 a 3,3 ppm.

(Risposta C)

25. Una soluzione acquosa di KMnO_4 (1 L, 0,0200 M) è usata come ossidante in soluzione neutra in cui si forma MnO_2 . La quantità di elettroni acquistati da tutto il manganese presente è:

- A) 0,100 mol B) 0,0600 mol C) 0,0400 mol D) 0,0200 mol

25. Soluzione

Le moli di KMnO_4 sono: $n = M V = 0,02 \cdot 1 = 0,02$ mol. La reazione è $\text{Mn}^{7+} + 3 e^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$

Le moli di elettroni sono $0,02 \cdot 3 = 0,06$ mol.

(Risposta B)

26. Una sostanza X, più solubile in cloroformio che in acqua, ha coefficiente di distribuzione 20,0. Se una soluzione acquosa di X (100 mL, 0,100 M) viene estratta con cloroformio (100 mL), la concentrazione molare della soluzione rimasta è:

- A) $5,00 \cdot 10^{-3}$ M B) $2,27 \cdot 10^{-4}$ M C) $4,76 \cdot 10^{-3}$ M D) $2,50 \cdot 10^{-3}$ M

26. Soluzione

Nelle due fasi di 100 mL le concentrazioni diventano 1:20. Le moli si distribuiscono in $20 + 1 = 21$ parti.

Nella soluzione acquosa la concentrazione diventa: $1/21$ cioè: $0,1/21 = 4,76 \cdot 10^{-3}$ M.

(Risposta C)

27. Il tipo più comune di elettrodo a calomelano è quello a soluzione satura di KCl, ma, per lavori più accurati, si possono usare elettrodi a calomelano 0,1 M o 1 M in KCl perché:

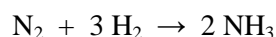
- A) i loro potenziali sono maggiormente dipendenti dalla temperatura, ma raggiungono più rapidamente il loro potenziale di equilibrio
 B) i loro potenziali variano sensibilmente con la temperatura a causa della variazione di solubilità di KCl ma hanno potenziali ben riproducibili e raggiungono molto rapidamente l'equilibrio
 C) sono più facilmente costruiti e conservati
 D) i loro potenziali sono meno dipendenti dalla temperatura anche se sono meno facilmente conservati

27. Soluzione

La concentrazione di Cl^- in una soluzione satura è dipendente dalla temperatura, ma rimane costante al fluire della corrente. Se si usa una soluzione di molarità nota, la concentrazione, e quindi il potenziale della semicella, non dipende dalla temperatura ma non si conserva al fluire della corrente.

(Risposta D)

28. La reazione:



raggiunge l'equilibrio alla temperatura T quando (partendo da 1,00 mol di N_2 e 3,00 mol di H_2), la frazione molare di NH_3 è 0,09 a 150 atm di pressione totale. Alla stessa temperatura la K_p della reazione è:

- A) $4,98 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}$
 B) $2,643 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$
 C) $2,643 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-3}$
 D) $4,98 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$

28. Soluzione

Nella reazione $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ le moli sono:

Inizio	1	3	0	
Fine	$1-x$	$3-3x$	$2x$	moli totali: $4-2x$

La frazione molare di NH_3 è: $2x/(4-2x) = 0,09$ da cui: $2x = 0,36 - 0,18x$ $2,18x = 0,36$ $x = 0,165$ mol.

All'equilibrio le moli sono: N_2 ($1 - 0,165 = 0,835$ mol); H_2 ($3 - 3 \cdot 0,165 = 2,505$ mol); NH_3 ($2 \cdot 0,165 = 0,33$ mol)

Le moli totali sono: $4 - 2x = 4 - 2 \cdot 0,165 = 3,67$ mol. Dato che la pressione parziale vale: $p_A = x_A P_{\text{tot}}$

calcoliamo le frazioni molari: $x_{(\text{N}_2)} = 0,835/3,67 = 0,228$; $x_{(\text{H}_2)} = 2,505/3,67 = 0,683$; $x_{(\text{NH}_3)} = 0,09$

$K_p = p_{\text{NH}_3}^2 / (p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3) = x_{(\text{NH}_3)}^2 / (x_{(\text{N}_2)} \cdot x_{(\text{H}_2)}^3) \cdot P^2$ $K_p = 0,09^2 / (0,228 \cdot 0,683^3 \cdot 150^2) = 4,96 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$. (Risposta D)

29. Un fotometro a risposta lineare, costruito da una cella fotovoltaica e da un microamperometro, viene impiegato per misure di assorbimento. Quando un raggio di luce, che è passato attraverso una soluzione colorata, colpisce la fotocellula, si osserva una corrente di 32,7 μA . Lo stesso raggio, se passa attraverso il solvente, produce una corrente di 52,8 μA . L'assorbanza della soluzione è:

- A) 0,208 B) 0,619 C) 0,792 D) 1,782

29. Soluzione

La trasmittanza è: $T = I/I_0 = 32,7/53,8 = 0,619$. L'assorbanza è: $A = -\log T = -\log 0,619 = 0,208$. (Risposta A)

30. La condizione di equilibrio di una reazione è espressa da:

- A) $\Delta G = RT \ln K$ B) $\Delta G = 0$ C) $\Delta G^\circ = RT \ln K$ D) $\Delta G^\circ = 0$

30. Soluzione

La condizione di equilibrio è $\Delta G = 0$.

(Risposta B)

31. La condizione di spontaneità di una trasformazione in un sistema isolato è che:

- A) la trasformazione sia esotermica a temperatura ambiente
 B) l'entropia del sistema isolato aumenti
 C) l'entropia del sistema isolato diminuisca
 D) l'entropia dell'ambiente aumenti, anche se quella del sistema diminuisce

31. Soluzione

La condizione di spontaneità di una trasformazione è che l'entropia del sistema isolato aumenti ($\Delta S_{\text{univ}} > 0$)

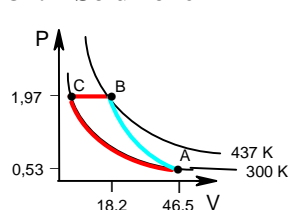
Dato che $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sist}} > 0$ si ha che ΔS_{sist} può anche essere negativo a patto di avere ΔS_{amb} positivo che lo compensi. Dato che, a P costante, vale: $\Delta S_{\text{amb}} = -\Delta H/T$ e: $\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S$, si può scrivere:

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta H/T + \Delta S > 0 \quad \text{cioè:} \quad -T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{quindi:} \quad \Delta G < 0. \quad (\text{Risposta B})$$

32. Comprimendo adiabaticamente 1 mol di H_2 , considerato gas ideale, con una pressione esterna costante di 2 bar, da uno stato iniziale ($T_1 = 300 \text{ K}$; $V_1 = 0,3 \text{ m}^3$, valore corretto in: $V_1 = 46,5 \text{ L}$) fino all'equilibrio, ΔH vale:

- A) 0 B) 4 kJ C) -4 kJ D) 40 kJ

32. Soluzione



Dalla legge dei gas otteniamo la pressione iniziale P_1 (usiamo il valore corretto di V_1):

$$P_1 = nRT_1/V_1 = (1 \cdot 0,0821 \cdot 300)/46,5 = 0,53 \text{ atm.}$$

Il volume finale si ricava dall'equazione delle adiabatiche: $PV^\gamma = K$.

$$\text{quindi:} \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad V_2^\gamma = V_1^\gamma \cdot (P_1/P_2)$$

Per una molecola biatomica come H_2 :

$$c_v = 3/2 R + R = 5/2 R \quad \text{inoltre:} \quad c_p = c_v + R = 5/2 R + R = 7/2 R$$

$$\text{Dato che:} \quad \gamma = c_p/c_v \quad \text{si ottiene:} \quad \gamma = 7/5 = 1,4. \quad P_2 = 2 \text{ bar} = 2/1,013 = 1,97 \text{ atm}$$

$$V_2^{1,4} = 46,5^{1,4} \cdot (0,53/1,97) = 58,11 \quad \text{quindi il volume finale è:} \quad V_2 = 18,2 \text{ L.}$$

Sostituendo i dati:

$$\text{La temperatura finale è} \quad T_2 = P_2 V_2 / R = 1,97 \cdot 18,2 / 0,0821 = 437 \text{ K.}$$

Dato che l'entalpia è una funzione di stato, possiamo spezzare la trasformazione adiabatica AB (ciana) nelle due trasformazioni AC isoterma e CB isobara (rosse).

$$\text{Sappiamo che:} \quad H = U + PV \quad \text{differenziando si ottiene:} \quad dH = dU + dPV = dU + nRdT \quad \Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

$$\text{Lungo l'isoterma AC:} \quad \Delta U = 0 \quad \text{e} \quad \Delta T = 0 \quad \text{quindi} \quad \Delta H = 0.$$

$$\text{Nell'espansione isobara CB:} \quad \Delta H = Q = n c_p \Delta T = 1 \cdot 7/2 R (437 - 300) = 4,0 \text{ kJ.} \quad (\text{Risposta B})$$

33. Indicare l'affermazione FALSA se riferita a una reazione in fase gassosa con $\Delta H^\circ = 150 \text{ kJ}$.

- A) la reazione assorbe energia
 B) la reazione è favorita ad alta temperatura
 C) la reazione avviene con un aumento della quantità delle sostanze
 D) la reazione è favorita a bassa temperatura

33. Soluzione

Le affermazioni B e D si escludono a vicenda: una delle due è quella errata. Per la legge dell'equilibrio mobile, una reazione endotermica ($\Delta H^\circ > 0$) è favorita da un aumento della temperatura: B è esatta. (Risposta D)

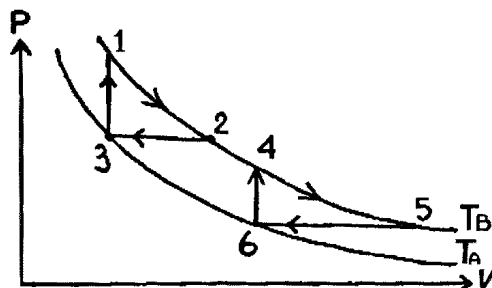
34. L'equilibrio della reazione di dissociazione del $CaCO_3$ solido dipende:

- A) dalle frazioni molari di CaO , CO_2 e $CaCO_3$
 B) dalla pressione parziale di CO_2
 C) dalla pressione totale
 D) dalla temperatura di fusione del $CaCO_3$

34. Soluzione

La reazione è: $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ Quindi: $K_p = p(CO_2)$ (Risposta B)

35. La figura seguente mostra due processi reversibili a cui viene sottoposta 1 mol di gas ideale. Le curve TA e TB sono isoterme.



Si può affermare che:

- A) $\Delta U_{5-6} = \Delta U_{6-4}$
- B) $Q_{3-1} = Q_{6-4}$
- C) $\Delta U_{2-3} = \Delta U_{5-6}$
- D) $W_{1-2} = W_{4-5}$

35. Soluzione

Lungo le isoterme l'energia interna è costante, quindi: $\Delta U_{5-6} = -\Delta U_{6-4}$ (A errata) e: $\Delta U_{2-3} = \Delta U_{5-6}$ (C esatta).

Il calore fornito in una trasformazione isocora è: $Q = n c_v \Delta T$ quindi $Q_{3-1} = Q_{6-4}$ (B esatta)

Infine anche D è esatta perchè in un'isoterma il lavoro fatto durante l'espansione è: $dW = PdV = nRT dV/V$

Questo, integrato, diventa: $W_{1-2} = nRT \ln V_2/V_1$ oppure: $W_{4-5} = nRT \ln V_5/V_4$.

$W_{1-2} = W_{4-5}$ perchè: $V_2/V_1 = V_5/V_4$. Questo si dimostra facilmente, notando che $V_1 = V_3$ e $V_6 = V_4$.

L'uguaglianza diventa: $V_2/V_3 = V_5/V_6 = K_B/K_A$.

Infatti le isoterme sono iperbole equilatera di equazione: $PV = K_A$ (a T_A) e $PV = K_B$ (a T_B)

da cui $V_2 = K_B/P_2$ e $V_3 = K_A/P_3$ dato che $P_2 = P_3$ si ha: $V_2/V_3 = K_B/K_A$. Nello stesso modo: $V_5/V_6 = K_B/K_A$.

Quindi $W_{1-2} = W_{4-5} = nRT \ln K_B/K_A$. (D esatta). (Risposta B, C, D?)

36. In un'espansione adiabatica reversibile di un gas ideale:

- A) $\Delta T > 0$
- B) $\Delta S_{tot} < 0$
- C) $\Delta S_{tot} = 0$
- D) $Q \neq 0$

36. Soluzione

In un'espansione adiabatica reversibile, T diminuisce (A errata) e il calore scambiato è zero (D errata).

Dato che $Q = 0$, anche $\Delta S = 0$, infatti $\Delta S = Q/T$.

(Risposta C)

37. Una macchina, nel corso di un ciclo completo, produce 1500 J di lavoro, mentre riceve 1000 J di calore da un'unica sorgente. Una tale macchina viola:

- A) il secondo principio della termodinamica
- B) il primo principio della termodinamica
- C) sia il primo che il secondo principio della termodinamica
- D) un corollario del secondo principio

37. Soluzione

La macchina viola il primo principio (conservazione dell'energia) perchè l'energia in ingresso (1000 J) non è uguale a quella in uscita (1500 J). La macchina viola anche il secondo principio (spontaneità dei processi) perchè una parte del calore assorbito deve cederlo ad una sorgente fredda. (Risposta C)

38. Nel disastro di Chernobyl, in Ucraina, il territorio fu contaminato, tra l'altro, da plutonio 239 che ha un tempo di dimezzamento di $2,4 \cdot 10^4$ anni. Ipotizzando che la massa di plutonio fuoruscito fosse 250 g, indicare la massa di plutonio residuo nel terreno dopo 1000 anni.

- A) 240 g
- B) 247 g
- C) 257 g
- D) 243 g

38. Soluzione

Il decadimento radioattivo segue una cinetica del 1° ordine: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $k = \ln(A_0/A) / t$

Dopo un tempo di dimezzamento si ha: $A_0/A = 2$ quindi: $k = \ln 2 / 2,4 \cdot 10^4 = 2,89 \cdot 10^{-5}$.

Sostituendo i dati si ottiene: $\ln(A_0/A) = 2,89 \cdot 10^{-5} \cdot 1000 = 2,89 \cdot 10^{-2}$ da cui: $A_0/A = 1,029$

La quantità residua è: $A = A_0 / 1,029 = 250 / 1,029 = 243$ g.

(Risposta D)

39. Nell'analisi volumetrica dei cloruri secondo Mohr si utilizza una concentrazione dell'indicatore inferiore a quella teorica perché:

- A) una minore concentrazione di indicatore favorisce l'adsorbimento dell' Ag_2CrO_4 su AgCl
- B) la soluzione è meno intensamente colorata e permette di cogliere meglio il viraggio
- C) fa diminuire la solubilità di AgCl riducendo l'errore di analisi
- D) consente di ridurre l'eccesso di AgNO_3 da aggiungere per ottenere il viraggio della soluzione

39. Soluzione

La determinazione dei cloruri col metodo di Mohr è poco usata perché il Cr(VI) è cancerogeno.

La reazione è: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ al punto equivalente: $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s, \text{rosso})}$

L'indicatore, NaCrO_4 , è giallo intenso: se è più diluito, permette di cogliere meglio il viraggio. (Risposta B)

40. Molti sali, quando vengono sciolti in acqua, provocano una diminuzione di temperatura della soluzione.

Quindi, la dissoluzione di questi sali:

- A) è a controllo entalpico
- B) è a controllo entropico
- C) è a controllo sia entalpico che entropico
- D) ha causato un raffreddamento perché i sali erano molto freddi

40. Soluzione

Se il sale si scioglie, il ΔG del processo è negativo: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Se il mescolamento fa diminuire la T, il processo è endotermico cioè il ΔH è positivo, quindi, il ΔG è negativo per merito dell'entropia di mescolamento. Il processo è a controllo entropico. (Risposta B)

41. Gli evaporatori a tubi verticali lunghi sono indicati per:

- A) soluzioni molto viscoso
- B) grandi potenzialità
- C) soluzioni incrostanti
- D) grandi concentrazioni

41. Soluzione

Gli evaporatori a tubi verticali lunghi sono adatti per soluzioni diluite da concentrare in un unico passaggio facendole risalire all'interno di un fascio di tubi lunghi 6 o 7 metri, scaldati esternamente da un flusso di vapore. La soluzione da trattare deve essere diluita, non viscosa, non incrostante perché i tubi hanno un diametro ridotto, di soli due o tre centimetri. Questo elimina le opzioni A, C, D. Dato che il processo è molto efficiente, si presta per operare su grandi volumi di soluzione. (Risposta B)

42. Indicare la coppia di composti formata da due solventi ideali per l'analisi spettrofotometrica UV visibile nell'intervallo 200-700 nm.

- A) acetone e acqua
- B) 2-propanolo e aldeide acetica
- C) acqua e aldeide acetica
- D) acetonitrile e 2-propanolo

42. Soluzione

Un solvente adatto alla spettroscopia UV-VIS non deve assorbire nell'intervallo di lunghezze d'onda usate, quindi non deve contenere cromofori come carbonili o anelli aromatici. Nelle coppie A, B, C vi è acetone o aldeide acetica, composti che contengono carbonili e assorbono nella regione intorno a 270 nm.

Solo nella coppia D vi è un alcol e un nitrile, entrambi trasparenti all'UV-VIS. Infatti metanolo e acetonitrile sono usati come solventi anche in HPLC con rivelatore UV. (Risposta D)

43. Il valore esatto della concentrazione di un componente determinata sperimentalmente nell'analisi di un campione:

- A) resta sempre sconosciuto
- B) è determinabile solo quando il numero di campioni è maggiore di 20
- C) può essere conosciuto e calcolato per mezzo della deviazione standard
- D) può essere ottenuto se il campione è certificato dal National Bureau of Standards

43. Soluzione

Il valore esatto della concentrazione di un componente non può essere determinato con l'analisi chimica o strumentale. Questa ci può dare solo un intervallo di confidenza, più o meno stretto, all'interno del quale cade il valore cercato. (Risposta A)

44. Indicare la tecnica spettroscopica che non dà un diverso segnale per una soluzione di p-nitrofenolo e per quella del suo sale sodico.

- A) ^{13}C -NMR
 B) IR
 C) UV
 D) EPR

44. Soluzione

Le spettroscopie IR e UV sono senz'altro escluse.

All'IR si nota la mancanza dello stretching a 3300 cm^{-1} del legame OH.

All'UV si notano le nuove transizioni $n \rightarrow \pi^*$ degli elettroni lasciati sull'ossigeno dalla perdita dell' H^+ .

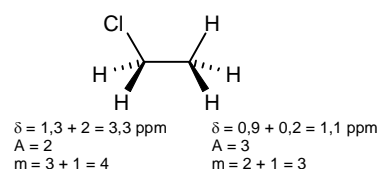
Gli spettri ^{13}C -NMR delle due molecole, invece, sono quasi identici e mostrano gli stessi segnali (i carboni della molecola non vengono toccati), ma ci sono piccole alterazioni dello spostamento chimico dei carboni dell'anello che sentono una schermatura lievemente diversa.

La sola risposta rimasta, quindi, è D che propone la spettroscopia EPR. La risonanza elettronica paramagnetica è una risonanza simile all'NMR, ma che agisce sugli spin elettronici invece che nucleari. Per dare uno spettro EPR, la molecola deve avere elettroni spaiati, cioè deve essere radicalica, mentre il paranitrofenolo e il suo sale sodico non lo sono. Quindi non danno un diverso segnale EPR nel senso che non lo danno proprio. (Risposta D)

45. Nello spettro ^1H -NMR dell'1-cloroetano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, i due protoni metilenici ($-\text{CH}_2-$) sono accoppiati con quelli del gruppo metilico e provocano, per i protoni del CH_3 , un segnale di:

- A) doppietto B) tripletto C) quartetto D) quintetto

45. Soluzione



I protoni del CH_3 assorbono circa a 1,1 ppm: 0,9 (CH_2) + 0,2 (Cl in beta).

L'area del segnale è 3 (3 idrogeni).

La molteplicità è 3: 2 (idrogeni vicini) + 1.

Il segnale del CH_3 è un tripletto di area 3 a 1,1 ppm.

(Risposta B)

46. Indicare l'affermazione che descrive il comportamento di un catalizzatore:

- A) aumenta il ΔG di una reazione e quindi la velocità di reazione
 B) riduce il ΔH e quindi la T necessaria per formare i prodotti
 C) riduce l'energia di attivazione e quindi aumenta la velocità di reazione
 D) aumenta la costante di equilibrio e quindi la concentrazione dei prodotti finali

46. Soluzione

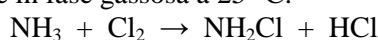
Il ΔG e il ΔH sono funzioni di stato e sono legati alle proprietà dei reagenti e dei prodotti e non cambiano se si aggiunge un catalizzatore.

L'energia di attivazione, invece, è legata al meccanismo di reazione e indica l'energia fornita ai reagenti per formare lo stato di transizione. Il catalizzatore interviene nel meccanismo di reazione offrendo una via diversa alla reazione con uno stato di transizione a minor energia e quindi aumenta la velocità di reazione. (Risposta C)

47. Dati i seguenti valori del calore di formazione standard a $25\text{ }^\circ\text{C}$:

Legame	Calore di formazione (kJ mol^{-1})
N-H	-389
N-Cl	-201
H-Cl	-431
Cl-Cl	-243

Calcolare il ΔH° per la seguente reazione in fase gassosa a $25\text{ }^\circ\text{C}$:



- A) -337 kJ B) +337 kJ C) -84 kJ D) 0 kJ

47. Soluzione

Durante la reazione si rompe un legame N-H e uno Cl-Cl, si forma un legame N-Cl e uno H-Cl.

$$-\Delta H_{\text{NH}} - \Delta H_{\text{ClCl}} + \Delta H_{\text{NCl}} + \Delta H_{\text{HCl}} = 389 + 243 - 201 - 431 = 0\text{ kJ/mol.}$$

(Risposta D)

48. La sostanza A dà luogo alla reazione del 1° ordine $A \rightarrow B$ con $t_{1/2} = 120$ s a 25 °C.
Se la concentrazione molare iniziale di A è 1,6 M, indicare la concentrazione di A dopo 480 s.
A) 0,40 M B) 0,20 M C) 0,10 M D) 0,050 M

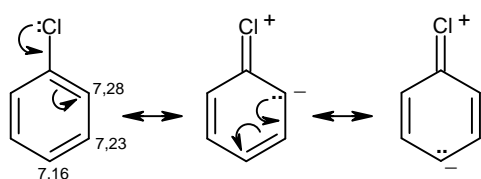
48. Soluzione

480 s sono 4 volte il $t_{1/2}$: $480/120 = 4$. La concentrazione di A dimezza 4 volte: $100\% \rightarrow 50 \rightarrow 25 \rightarrow 12,5 \rightarrow 6,25\%$.
Quindi [A] diventa: $1,6 \cdot 0,0625 = 0,1$ M (oppure: $1,6 \text{ M} \rightarrow 0,8 \rightarrow 0,4 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,1$ M). (Risposta C)

49. Nel clorobenzene l'atomo di cloro si comporta da:

- A) elettrondonatore per effetto di risonanza ed elettronnattrattore per effetto induttivo
B) elettrondonatore per effetto induttivo e di risonanza
C) elettronnattrattore per effetto di risonanza ed elettrondonatore per effetto induttivo
D) elettronnattrattore per effetto induttivo e di risonanza

49. Soluzione



Il cloro è elettrondonatore (debole) per effetto di risonanza perchè può donare all'anello una coppia di elettroni sovrapponendo il suo orbitale $3p\pi$ pieno all'orbitale $2p\pi$ del carbonio sull'anello.
Il cloro è elettronnattrattore per effetto induttivo perchè la sua elettronegatività (3,1) è un po' maggiore di quella del carbonio sp^2 dell'anello (2,6).

Nelle posizioni orto, l'effetto induttivo elettronnattrattore è un po' più forte di quello di risonanza elettrondonatore come si vede dai dati di chemical shift $^1\text{H-NMR}$ mostrati in figura. Gli idrogeni in orto assorbono a 7,28 ppm quindi sono meno schermati rispetto a quelli del benzene (7,23 ppm), cioè sono più poveri di elettroni, sentono con più forza il campo magnetico e richiedono più energia (7,28 ppm) per la transizione di spin.

L'effetto induttivo si attenua con la distanza mentre la risonanza no, infatti l'idrogeno in para assorbe a 7,16 ppm cioè è più ricco di elettroni rispetto al benzene: qui la risonanza domina sull'effetto induttivo. Nelle reazioni di bromurazione, il clorobenzene reagisce al 69% in para, al 30% in orto e all'1% in meta. (Risposta A)

50. Individuare la reazione che NON porta alla formazione di cicloesilbenzene:

- A) benzene + cloruro di cicloesile + AlCl_3
B) benzene + cicloesene + HF
C) cicloesanololo + benzene + BF_3
D) clorobenzene + cicloesano + AlCl_3

50. Soluzione

Per formare cicloesilbenzene è necessario che sul cicloesano ci sia un gruppo funzionale che possa formare il carbocatione cicloesilico che reagisca con il benzene in una reazione di sostituzione elettrofila aromatica.

La reazione A è la più nota: è un'alchilazione di Friedel-Crafts in cui l'acido di Lewis AlCl_3 strappa il Cl^- al cloruro di cicloesile formando il carbocatione reattivo.

Il carbocatione cicloesilico si forma anche in B per azione di HF sul cicloesene. Lo ione F^- è poco nucleofilo e consente l'attacco del benzene al carbocatione.

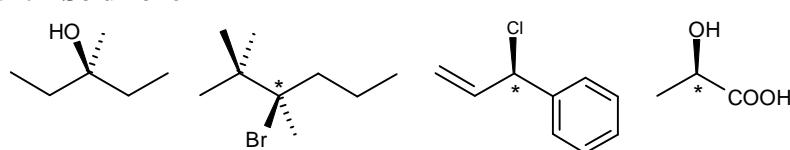
In C il carbocatione si forma per l'attacco dell'acido di Lewis BF_3 all'OH del cicloesanololo.

In D, invece, non c'è nessun gruppo funzionale sul cicloesano e la reazione fallisce. (Risposta D)

51. Tra i composti sotto indicati individuare quello prochirale.

- A) 3-metil-3-pentanololo B) 3-bromo-2,2-dimetilesano
C) 3-cloro-3-fenil-1-propene D) acido 2-idrossipropanoico

51. Soluzione



Una molecola prochirale è achirale, ma può diventare chirale con una reazione in un solo passaggio (anche con una reazione ipotetica). Le molecole B, C, D sono già chirali, quindi sono escluse. Solo la

molecola A (3-metil-3-pentanololo) è achirale perchè ha due sostituenti uguali (due gruppi etile). Un'ipotetica reazione che sostituisca uno degli H di un etile con un atomo diverso, rende la molecola chirale. (Risposta A)

52. I reagenti che portano alla sintesi di un reattivo di Grignard sono:

- A) clorometano + Mg in acqua distillata
- B) clorobenzene + Mg in etere dietilico anidro
- C) acido 3-clorobutanoico + Mg in etere dietilico anidro
- D) clorometano + Mg in alcol etilico assoluto

52. Soluzione

Il reattivo di Grignard è un reattivo magnesio-organico con carattere carbanionico e quindi è molto basico.

Non è possibile prepararlo in un solvente protico come acqua o etanolo: il magnesio reagirebbe con l' H^+ dell'acqua o dell'alcol producendo H_2 . Anche il reattivo di Grignard non è stabile in acqua o in alcol: reagisce con H^+ formando un alcano. (A e D errate)

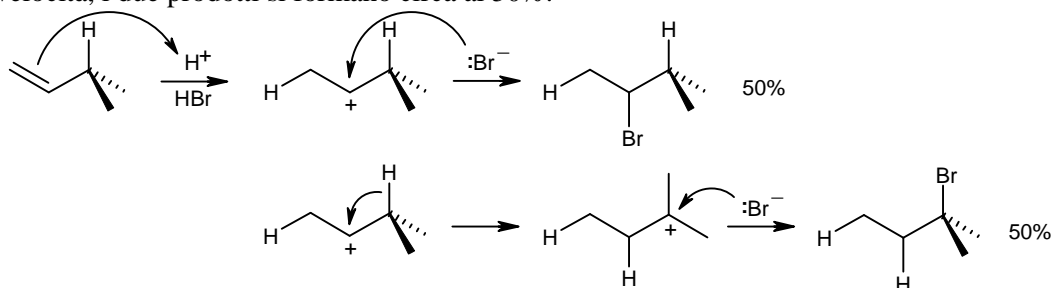
Non è possibile preparare un Grignard a partire da un acido perchè la prima reazione sarebbe la formazione del sale carbossilato che consumerebbe un equivalente di magnesio. Il carbossilato, poi, essendo insolubile in etere, fermerebbe la reazione. (C errata). Le condizioni corrette sono quelle in B. (Risposta B)

53. Se si fa reagire il 3-metil-1-butene con HBr in diclorometano, si ottiene:

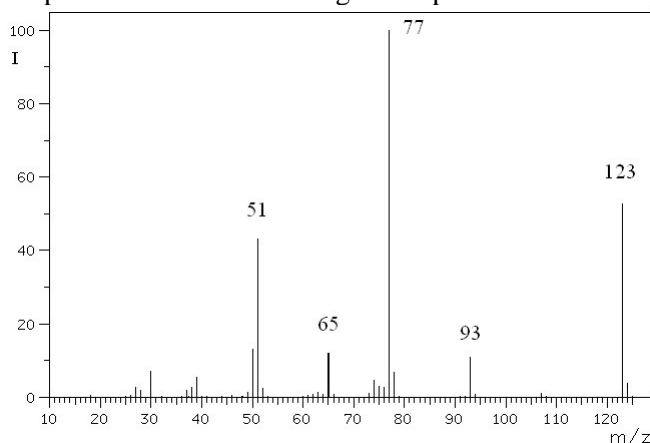
- A) prevalentemente 2-bromo-3-metilbutano
- B) prevalentemente 1-bromo-3-metilbutano
- C) una miscela di 2-bromo-3-metilbutano e di 2-bromo-2-metilbutano
- D) una miscela di 2-bromo-3-metilbutano e di 1-bromo-3-metilbutano

53. Soluzione

Dato che accanto al doppio legame vi è un carbonio terziario, il carbocatione 2° che si forma dopo il primo attacco di H^+ può reagire in due modi: può legarsi al Br^- formando 2-bromo-3-metilbutano, ma può anche dare una trasposizione 1,2 di idruro per formare un carbocatione 3° più stabile del 2° e poi reagire con Br^- formando 2-bromo-2-metilbutano. Dato che l'aggiunta di Br^- al carbocatione e la trasposizione hanno circa la stessa velocità, i due prodotti si formano circa al 50%. (Risposta C)



54. Indicare a quale composto può essere attribuito il seguente spettro di massa.



- A) anilina ($M_r = 93$)
- B) fenolo ($M_r = 94$)
- C) nitrobenzene ($M_r = 123$)
- D) 1-bromo-2-propanolo ($M_r = 138$)

54. Soluzione

Dato che lo ione molecolare ha massa 123, il composto deve essere nitrobenzene. Il frammento di massa 93 è quello che resta della molecola quando ha perso NO (30) ($123 - 30 = 93$). Il frammento di massa 77 è il catione fenilico ($C_6H_5^+$) che resta quando la molecola perde NO_2 . (Risposta C)

55. Data una soluzione eterea contenente un fenolo insolubile in acqua (β -naftolo), acido esanoico ed eptanolo, è possibile separare i componenti effettuando:

- A) un'estrazione prima con una soluzione acquosa di NaOH e poi con una soluzione acquosa di NaHCO_3
 B) un'estrazione prima con una soluzione acquosa di HCl e poi con una soluzione acquosa di NaHCO_3
 C) un'estrazione prima con una soluzione acquosa di NaHCO_3 e poi con una soluzione acquosa di NaOH
 D) un'estrazione prima con una soluzione acquosa di HCl e poi con una soluzione acquosa di NaOH

55. Soluzione

Usando una soluzione acquosa di bicarbonato, si estrae solo l'acido esanoico (pK_a 4,5) che a pH 8 è presente come carbossilato solubile in acqua, mentre gli altri due componenti restano indissociati, poco polari.

Usando poi una soluzione acquosa di NaOH, si estrae il β -naftolo (pK_a 10) che a pH 13 è presente come alcossido, mentre l'eptanolo (pK_a 18) non perde H^+ e resta nella soluzione eterea. (Risposta C)

56. Nella miscelazione di due liquidi ideali:

- A) $\Delta S_{\text{mix}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ e $\Delta H_{\text{mix}} = 0$
 B) $\Delta S_{\text{mix}} = -nR(\ln x_1 + \ln x_2)$
 C) $\Delta V_{\text{mix}} = x_1 V^*_1 + x_2 V^*_2$
 D) $\Delta H_{\text{mix}} = x_1 H^*_1 + x_2 H^*_2$ e $\Delta S_{\text{mix}} = 0$

56. Soluzione

Il ΔH di mescolamento di due liquidi ideali è zero ($\Delta H_{\text{mix}} = 0$). (Risposta A)

Ricordando poi che $\Delta S_{\text{mix}} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ si vede che in A è riportato il ΔS_{mix} molare, cioè $\Delta S^{\circ}_{\text{mix}}$.

57. Nell'elettrodeposizione del rame a potenziale costante, la corrente diminuisce al 20 % del suo valore iniziale in 10 min. Indicare il tempo approssimato per giungere alla deposizione del 99,9 % del rame:

- A) 8 min B) 25 min C) 43 min D) 60 min

57. Soluzione

La corrente è proporzionale alla concentrazione di Cu^{2+} in soluzione, quindi segue una cinetica del primo ordine:

$$\ln(I_0/I) = kt \quad \text{da cui: } k = \ln(I_0/I)/t. \quad \text{Dopo 10 min si ha: } k = \ln(100/20)/10 \quad k = 0,161.$$

Se il 99,9% di rame è depositato, in soluzione ne resta lo 0,1%. Sostituendo i dati nell'equazione iniziale si ha:

$$\ln(100/0,1) = 0,161 t \quad \text{da cui: } t = \ln 1000 / 0,161 = 43 \text{ min.} \quad \text{(Risposta C)}$$

58. Le soluzioni acquose di KMnO_4 sono:

- A) stabili per un tempo indefinito
 B) tendono a decomporsi dando ioni Mn^{2+} e H_2
 C) stabili per un tempo relativamente breve perché ogni reazione tra KMnO_4 e H_2O è favorita termodinamicamente ma non cineticamente
 D) stabili perché la reazione tra KMnO_4 e H_2O non è favorita termodinamicamente

58. Soluzione

Il permanganato è un ossidante ($E^{\circ} = 1,51 \text{ V}$) che può ossidare l'acqua formando O_2 ($E^{\circ} = 1,23 \text{ V}$). La reazione anche se è favorita termodinamicamente, è molto lenta, quindi la soluzione è stabile per un tempo limitato.

La reazione, però, è catalizzata dalla luce, dal calore, dal Mn^{2+} e dal MnO_2 . La soluzione preparata di fresco va lasciata a riposo per 24 ore per consentire al permanganato di ossidare il materiale organico contaminante, poi va filtrata per eliminare l' MnO_2 che si è formato, ma senza usare filtri di carta che sarebbero ossidati formando altro MnO_2 , infine va standardizzata e conservata al buio. (Risposta C)

59. Un campione di H_2O viene così trattato per la determinazione dei nitriti secondo il metodo di Griess: 25,00 mL di campione vengono prelevati e portati ad un volume di 100 mL. Dalla soluzione così ottenuta vengono prelevati altri 10,00 mL che vengono diluiti con un po' d'acqua, trattati con il reattivo di Griess ed infine portati a 100 mL. Se l'assorbanza della soluzione è di 0,0963 e la retta di taratura è $A = 0,089 \cdot C(\text{NO}_2^-)$ (mg/L), indicare la concentrazione di ioni nitrito nella soluzione iniziale.

- A) 1,731 mg/L
 B) 173,12 mg/L
 C) 83,62 mg/L
 D) 43,28 mg/L

59. Soluzione

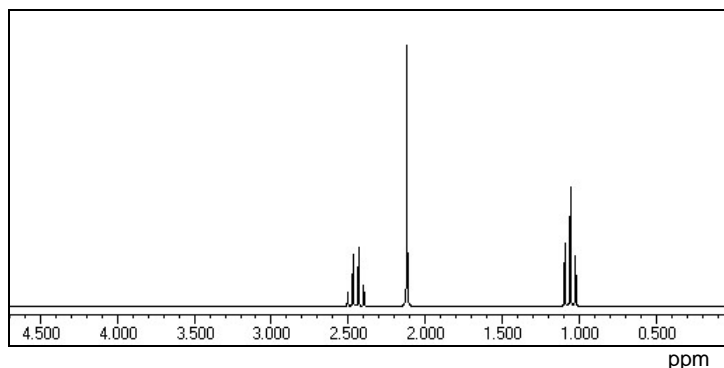
25 mL vengono portati a 100 mL (sono diluiti 4 volte), poi 10 mL vengono portati ancora a 100 mL (sono diluiti altre 10 volte). In totale si diluisce 40 volte.

Dalla retta di taratura: $C(\text{NO}_2^-) = A/0,089 = 0,0963/0,089 = 1,082 \text{ mg/L}$.

La concentrazione iniziale è: $1,082 \cdot 40 = 43,28 \text{ mg/L}$.

(Risposta D)

60. Indicare quale dei seguenti composti può dare lo spettro $^1\text{H-NMR}$ in figura:



- A) metanolo
- B) metiletilchetone
- C) cloruro di etile
- D) metilisopropil etero

60. Soluzione

Nello spettro mancano le aree dei picchi, ma il problema si può risolvere ugualmente.

Notiamo la presenza di due multipletti accoppiati tra loro che quindi devono appartenere ad idrogeni vicini.

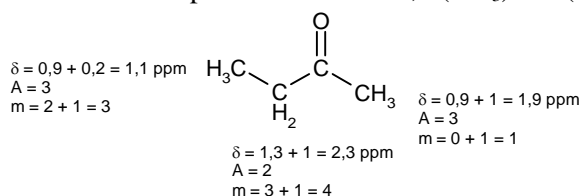
Questi sono il quartetto (vicino a 3 idrogeni) a 2,45 ppm ed il tripletto (vicino a 2 idrogeni) a 1,05 ppm, quindi si tratta di un CH_2 e un CH_3 vicini tra loro: un gruppo etile.

Il CH_2 assorbe a 2,45 ppm, quindi è vicino ad un gruppo leggermente elettron-attrattore come un carbonile, in questo caso l'assorbimento previsto sarebbe: $1,3 (\text{CH}_2) + 1 (\text{vicino ad un carbonile}) = 2,3 \text{ ppm}$.

Il CH_3 assorbe a 1,05 ppm, l'assorbimento previsto è: $0,9 (\text{CH}_2) + 0,2 (\text{in beta ad un carbonile}) = 1,1 \text{ ppm}$.

Il singoletto a 2,1 ppm appartiene ad un CH_3 isolato anche questo potrebbe essere legato ad un carbonile:

l'assorbimento previsto sarebbe: $0,9 (\text{CH}_3) + 1 (\text{vicino a C=O}) = 1,9 \text{ ppm}$.



La sola molecola che possiede un etile ed un metile legati ad un gruppo leggermente elettron-attrattore è l'etilmetilchetone (2-butanone) che ha l'etile e il metile legati al carbonile.

(Risposta B)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato