

Giochi della Chimica 2001

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Una soluzione acquosa di KCl (100 mL; 0,2 M) viene concentrata finché il volume si riduce a 40 mL. A questo punto la concentrazione molare della soluzione finale è:

- A) 0,8 M B) 0,5 M C) 0,08 M D) 0,02 M

1. Soluzione

Le moli in 100 mL di KCl 0,2 M sono: $n = M V = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02$ mol. Queste moli, in 40 mL di soluzione, provocano una concentrazione: $C = 0,02/0,04 = 0,5$ M. (Risposta B)

2. L'ordine di stabilità dei carbocationi è:

- A) CH_3^+ > primario > secondario > terziario
 B) primario > secondario > terziario > CH_3^+
 C) primario > terziario > secondario > CH_3^+
 D) terziario > secondario > primario > CH_3^+

2. Soluzione

I carbocationi sono più stabili se sono più sostituiti. Questa stabilizzazione avviene sia perchè i sostituenti alchilici (C sp^3) donano elettroni per effetto induttivo al C^+ (sp^2), sia perchè i sostituenti alchilici donano elettroni per iperconiugazione a causa della debole sovrapposizione tra i loro orbitali sp^3 pieni e il 2p vuoto del carbocatione. Il carbocatione terziario è stabilizzato tre volte dai sostituenti, quindi è il più stabile. (Risposta D)

3. La reazione della termite:

- A) è una reazione di presa che coinvolge le terre rare presenti nei formicai
 B) è una reazione dell'ossido di ferro(III) con l'Al metallico innescata da una miccia di magnesio
 C) è una reazione di presa che coinvolge nei refrattari ossido di magnesio e diidrogeno fosfato di ammonio
 D) è una reazione endotermica di Fe_2O_3 con Al_2O_3 innescata da KClO_3

3. Soluzione

La reazione della termite è una reazione molto esotermica di Fe_2O_3 con Al metallico in polvere innescata da una miccia di magnesio che è stata usata per fondere l'acciaio e saldare le rotaie del tram. (Risposta B)

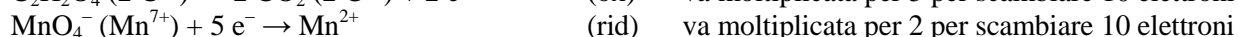
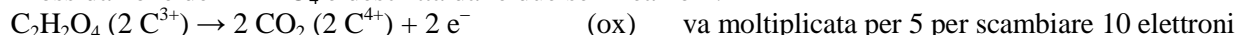
4. In un serbatoio di acqua distillata sono stati versati per errore acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 126,07$) e acido acetico (CH_3COOH , $M_r = 60,052$). Per valutare l'inquinamento, un primo campione di acqua inquinata (50,00 mL) è stato titolato con una soluzione acquosa di NaOH (40,00 mL; 0,9000 M), un secondo campione (25,00 mL) è stato titolato con una soluzione acquosa di KMnO_4 (19,00 mL; 0,05000 M). La concentrazione di ciascun composto è:

- A) 23,9 g/L di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e 31,8 g/L di CH_3COOH
 B) 11,98 g/L di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e 31,83 g/L di CH_3COOH
 C) 5,67 g/L di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e 37,5 g/L di CH_3COOH
 D) 12,0 g/L di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e 31,8 g/L di CH_3COOH

4. Soluzione

Le moli di NaOH sono: $40 \cdot 0,9 = 36$ mmol. Le moli di KMnO_4 sono: $19 \cdot 0,05 = 0,95$ mmol.

L'ossidazione del KMnO_4 è descritta dalle due semireazioni:



In questa reazione si avrà: $5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{MnO}_4^- + \dots \rightarrow \dots$ (il rapporto in moli ossalato/permanganato è 5/2)

Le moli di acido ossalico sono: $5/2 \cdot 0,95 = 2,375$ mmol/25 mL. In 50 mL sono il doppio: 4,75 mmol/50 mL.

Le moli di NaOH consumate dall'acido ossalico sono il doppio: $4,75 \cdot 2 = 9,5$ mmol.

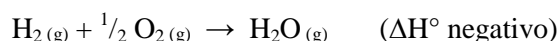
Le moli di acido acetico sono: $36 - 9,5 = 26,5$ mmol. Le mol/L di acido acetico sono: $26,5/50 = 0,53$ mol/L.

La massa di acido acetico in 1 litro è: $0,53 \cdot 60,052 = 31,83$ g/L.

Le moli su litro di acido ossalico sono: $4,75/50 = 0,095$ mol/L.

La massa di acido ossalico in 1 litro è: $0,095 \cdot 126,07 = 11,98$ g/L. (Risposta B)

5. Dato l'equilibrio a 25 °C:



indicare, nell'ordine, l'effetto delle seguenti variazioni sull'equilibrio: aumento di x_{H_2} , diminuzione di x_{O_2} , aumento di temperatura.

- A) l'equilibrio si sposta sempre a destra
 B) l'equilibrio si sposta sempre a sinistra
 C) l'equilibrio si sposta a destra; a sinistra; a sinistra
 D) l'equilibrio si sposta a destra; a sinistra; a destra

5. Soluzione

Per la legge dell'equilibrio mobile un aumento di H_2 sposta la reazione a destra; una diminuzione di O_2 sposta la reazione a sinistra, un aumento di temperatura sposta le reazione (esotermica) a sinistra. (Risposta C)

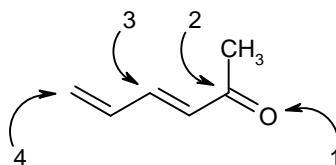
6. Se, nell'equilibrio precedente, si ottiene acqua liquida:

- A) il ΔG° è più positivo
 B) il ΔG° è più negativo
 C) la reazione è più spostata a sinistra
 D) la K_{eq} diminuisce di 10 volte

6. Soluzione

Il ΔG° non cambia perchè è riferito alle specie nel loro stato standard. Se il vapor d'acqua condensa, libera il calore latente di condensazione, e questo sposta la reazione a sinistra dato è esotermica. (Risposta C?)

7. Indicare, nell'ordine, la natura nucleofila (N) o elettrofila (E) dei centri indicati con numeri nella seguente molecola:



- A) E, N, N, E
 B) E, N, E, N
 C) N, E, N, E
 D) N, E, E, E

7. Soluzione

L'ossigeno del carbonile (1) è nucleofilo, infatti, è parzialmente negativo per risonanza e con i suoi elettroni di non legame, si può protonare.

Gli altri tre carboni (2, 3, 4) sono elettrofili. Il carbonile, per risonanza, può far salire gli elettroni del doppio legame C=O sull'ossigeno (1) che diventa negativo e lascia sul carbonio (2) una carica positiva.

La risonanza può spostare la carica positiva sul carbonio (3) muovendo verso il carbonile gli elettroni del primo doppio legame C=C coniugato, infine può spostare la carica positiva sul carbonio (4) muovendo in avanti anche gli elettroni del secondo doppio legame C=C coniugato. (Risposta D)



8. I fattori che influenzano la velocità di una reazione chimica sono:

- A) concentrazione e temperatura
 B) concentrazione, pressione, temperatura, superficie di contatto tra solidi e presenza di catalizzatori
 C) concentrazione, temperatura e valore di ΔG
 D) concentrazione, temperatura, valore di K_{eq}

8. Soluzione

Il ΔG e la K_{eq} sono legati all'equilibrio, non alla velocità di reazione, che invece dipende dal ΔG_{att} (di attivazione) (che è influenzato dai catalizzatori) e dalla temperatura, come si vede nell'equazione di Arrhenius.

Inoltre, la velocità di reazione dipende anche dalla probabilità di urtarsi delle molecole e quindi dipende da concentrazione, pressione, superficie di contatto tra solidi. (Risposta B)

9. Una soluzione acquosa di acido acetico (0,4 M), ad equilibrio raggiunto, ha $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, la K_a vale:

- A) $1,701 \cdot 10^{-5}$
 B) 4,76
 C) $1,69 \cdot 10^{-5}$
 D) 4,77

9. Soluzione

Nella reazione: $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$ essendo $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ (trascurando gli H^+ dell' H_2O) si ottiene: $K_a = [\text{A}^-]^2/(\text{C} - [\text{A}^-])$. Sostituendo i dati: $K_a = (2,6 \cdot 10^{-3})^2/(0,4 - 2,6 \cdot 10^{-3}) = 1,701 \cdot 10^{-5}$. (Risposta A)

10. Le basi azotate presenti negli acidi nucleici sono:

- A) adenina, citosina, guanina, serina, timina
 B) adenina, serina, timina, tirosina, uracile
 C) adenina, citosina, guanina, timina, uracile
 D) adenina, citosina, guanina, timina, treonina

10. Soluzione

In A, B, D vi sono alcuni amminoacidi (serina, tirosina, treonina) al posto di acidi nucleici. (Risposta C)

11. Il controllo della qualità dell'aria è un metodo importante per tenere sotto osservazione l'inquinamento atmosferico. Nelle stazioni di controllo automatizzate, i livelli di CO , O_3 , NO_2 ed SO_2 si determinano utilizzando metodi di analisi:

- A) spettroscopici (IR, UV) e di fluorescenza
 B) spettroscopici (IR, UV)
 C) spettroscopici (IR, UV), di fluorescenza e non spettroscopici
 D) spettroscopici (IR, UV) e gascromatografici

11. Soluzione

Il monossido di carbonio CO si analizza con spettroscopia IR, l'ozono O_3 con la spettroscopia UV, il biossido di azoto NO_2 si determina riducendolo ad NO e misurando la chemiluminescenza (radiazione IR) emessa durante la reazione di NO con O_3 , il biossido di zolfo SO_2 si misura con la fluorescenza UV.

Sono tutti metodi spettroscopici o di fluorescenza, anche se per NO_2 è stato approvato anche un metodo basato sulla cromatografia a scambio ionico che, però, non è usato nelle centraline automatizzate. (Risposta A?)

12. Gli alogenuri di fosforo trasformano gli alcoli in:

- A) alogenuri arilici
 B) fosfati alchilici
 C) fosfonati alchilici
 D) alogenuri alchilici

12. Soluzione

Gli alogenuri di fosforo PCl_3 e PBr_3 trasformano gli alcoli in alogenuri alchilici. Trasformano il gruppo OH dell'alcol in un miglior gruppo uscente e poi lo sostituiscono con l'alogenuro. (Risposta D)

13. Un pezzo di ghiaccio (150,0 g; 273,15 K) viene immerso in un termos contenente acqua (300,0 g; 323,15 K). Quando tutto il ghiaccio è sciolto, la temperatura della soluzione è:

($\Delta H_{\text{fus}} = 6,006 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $c_{\text{H}_2\text{O}} = 75,291 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

- A) 276,15 K B) 298,15 K C) 279,9 K D) 281,35 K

13. Soluzione

Il ghiaccio assorbe due quantità di calore: Q_1 per fondere e Q_2 per scaldarsi fino a t °C.

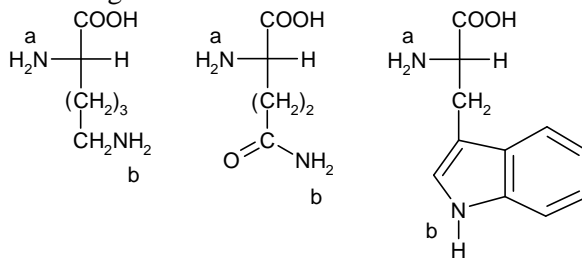
Questo calore è fornito dall'acqua del termos Q_3 . Quindi vale: $Q_1 + Q_2 = Q_3$.

$\Delta H_{\text{fus}} = 6,006/18 = 333,67 \text{ J/g}$; $c_{\text{H}_2\text{O}} = 75,291/18 = 4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Sostituendo i dati: $333,67 \cdot 150 + 4,184 \cdot 150 \cdot t = 4,184 \cdot 300 \cdot (50 - t)$

$50050 + 627,6 t = 62760 - 1255,2 t$ $1882,8 t = 12710$ $t = 6,75 \text{ °C (279,9 K)}$ (Risposta C)

14. Indicare il gruppo più basico nei seguenti amminoacidi:



- A) a, a, a B) b, a, a C) b, b, b D) a, b, b

14. Soluzione

Il gruppo amminico in posizione alfa (a) degli amminoacidi ha un pK_a di circa 9.

Nel primo dei tre amminoacidi, lisina, il secondo gruppo amminico (b) è più basico, ha un pK_a di circa 10,8 e rende la lisina un amminoacido basico.

Negli altri due amminoacidi, glutammina e triptofano, il secondo gruppo amminico (b) non ha carattere basico.

Nella glutammina, l'azoto (b) appartiene ad un'amide; nel triptofano, appartiene all'indolo. Questi due atomi di azoto non sono basici perchè sono impegnati nella risonanza col carbonile e con l'anello. (Risposta B)

15. Una soluzione acquosa avente $pH = 3,0$ può contenere:

- A) un acido forte o un acido debole con $K_a > 10^{-6}$
 B) un acido forte o un acido debole con $K_a < 10^{-6}$
 C) un qualsiasi acido forte
 D) un qualsiasi acido debole

15. Soluzione

Un pH 3 si può ottenere con un acido forte come HCl 10^{-3} M infatti: $pH = -\log 10^{-3} = 3$.

Un pH 3 si può ottenere anche con un acido debole con $K_a > 10^{-6}$ infatti: $H^+ = \sqrt{K_a C} = \sqrt{10^{-6} \cdot 1} = 10^{-3}$ M.

(Risposta A)

16. Per portare a neutralità 1 L della soluzione precedente, immaginando che contenga solo un acido forte, si possono usare:

- A) 10^{-3} mol di una base debole o forte indifferentemente
 B) 10^{-3} mol di OH^- più una piccola quantità di base debole
 C) 10^{-3} mol di OH^- oppure 10^{-3} mol di base debole più una piccola quantità della stessa base debole
 D) 10^{-3} mol di una qualsiasi base forte

16. Soluzione

10^{-3} mol di una base forte come $NaOH$ portano a pH 7 la soluzione di HCl 10^{-3} M. Mentre, 10^{-3} mol di una base debole come NH_3 formano il rispettivo sale NH_4Cl che è leggermente acido per la presenza dello ione NH_4^+ .

Per ottenere la neutralità basta aggiungere una piccola quantità della stessa base debole. (Risposta C)

17. Per portare a neutralità 1 L della soluzione precedente, immaginando che contenga solo un opportuno acido debole, si possono usare:

- A) 10^{-3} mol di OH^- oppure 10^{-3} mol di una qualsiasi base debole
 B) una quantità di OH^- minore di 10^{-3} mol oppure 10^{-3} mol di base debole con K_b simile alla K_a dell'acido presente
 C) 10^{-3} mol di OH^- oppure 10^{-3} mol di base debole con K_b molto maggiore di K_a
 D) solo 10^{-3} mol di OH^- più una piccola quantità di base debole

17. Soluzione

10^{-3} mol di una base forte come $NaOH$, reagendo con la soluzione di acido debole, HAc 10^{-3} M, formano il corrispondente sale $NaAc$. Questo è leggermente basico per la presenza di Ac^- . Per ottenere pH 7, basta aggiungere una quantità di base forte leggermente inferiore a 10^{-3} mol.

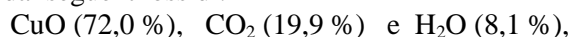
Si ottiene pH 7 anche aggiungendo 10^{-3} mol di una base debole come NH_3 , che ha una K_b simile alla K_a dell'acido acetico. Si forma il sale NH_4Ac nel quale la forza della componente acida e basica si compensano. (Risposta B)

- 18.** Nella cromatografia su carta e su strato sottile il valore di R_f viene definito come:
- rapporto tra la distanza percorsa dal solvente (fronte) e la distanza percorsa dal soluto (centro della macchia)
 - la distanza percorsa dal soluto
 - rapporto tra la distanza percorsa dal soluto (centro della macchia) e la distanza percorsa dal solvente (fronte)
 - la distanza percorsa dal solvente (fronte)

18. Soluzione

Nella cromatografia su strato sottile il valore di R_f (rapporto al fronte) è il rapporto tra la distanza percorsa dal soluto (centro della macchia) e la distanza percorsa dal fronte del solvente ($0 < R_f < 1$). (Risposta C)

- 19.** Se la malachite è costituita dai seguenti ossidi:



la sua formula minima è:

- $2 \text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

19. Soluzione

La massa molare relativa dei tre ossidi è: CuO ($63,55 + 16 = 79,55$); CO_2 ($12 + 32 = 44$); H_2O (18).

In 100 g, le moli dei tre ossidi sono: CuO $72/79,55 = 0,90$ mol; CO_2 $19,9/44 = 0,45$ mol; H_2O $8,1/18 = 0,45$ mol.

Dividendo per la quantità minore (0,45) le moli sono: 2, 1, 1, cioè: $2 \text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Risposta A)

- 20.** In base ai dati del problema sulla malachite indicare le % dei singoli elementi.

- Cu (5,43) C (0,91) H (57,48)
- Cu (57,48) C (5,43) H (0,91)
- Cu (0,91) C (5,43) H (57,48)
- Cu (0,91) C (57,48) H (5,43)

20. Soluzione

La massa molare di $2 \text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ è: $79,55 \cdot 2 + 44 + 18 = 221,1$ g/mol

La formula bruta è: $\text{CH}_2\text{O}_5\text{Cu}_2$. La percentuale di Cu è: $(2 \cdot 63,55)/221,1 = 57,49\%$

La percentuale di C è: $12/221,1 = 5,43\%$. La percentuale di H è: $2/221,1 = 0,91\%$.

(Risposta B)

- 21.** Nel tracciato degli spettri IR generalmente in ascissa si riporta il numero d'onda che:

- è direttamente proporzionale alla frequenza
- è direttamente proporzionale alla lunghezza d'onda
- è proporzionale al numero di molecole che assorbono
- è proporzionale all'intensità di assorbimento

21. Soluzione

Il numero d'onda è direttamente proporzionale alla frequenza e vale $1/\lambda$ (con λ misurata in centimetri). Questa unità di misura assegna alle frequenze usate nell'IR numeri più convenienti ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). (Risposta A)

- 22.** Lo spettro ^{13}C NMR appartiene a un monoiodoalcano a 3 atomi di carbonio e mostra tre segnali di uguale intensità a 15,3; 26,8; 9,2 ppm. Si tratta di:

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$
- $\text{CH}_3\text{-CHI-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{CH=CHI}$
- $\text{CH}_3\text{CI=CH}_2$

22. Soluzione

A causa del modo in cui viene registrato lo spettro CNMR, le aree dei picchi non sono proporzionali al numero di carboni che li generano, quindi non vengono considerate. Dato che i segnali sono tutti inferiori a 30 ppm, nella molecola non ci sono doppi legami $\text{C}=\text{C}$. Questo esclude le molecole C e D. Anche la molecola B è da escludere perchè oltre al segnale a 26,8 ppm del CHI centrale, mostrerebbe un solo altro segnale dato che i due CH_3 sono equivalenti. La molecola A, invece, dà tre segnali distinti perchè ha tre C magneticamente diversi. (Risposta A)

23. I fuochi d'artificio devono produrre rumore e luci colorate. L'esplosione per produrre l'energia per il lancio si realizza con un agente ossidante come:

- A) KClO_4 mentre per i colori si usano elementi del blocco s
- B) KClO_4 mentre per i colori si usano elementi del blocco p
- C) NaClO mentre per i colori si usano elementi di transizione
- D) CrO_3 in piridina mentre per i colori si usano elementi di transizione interna

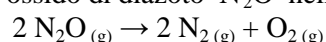
23. Soluzione

NaClO è ipoclorito di sodio (varecchina) una specie ossidante, ma non così tanto da provocare esplosioni. CrO_3 /piridina è un reattivo ossidante per gli alcoli che si trasformano in acidi carbossilici o chetoni, non è abbastanza ossidante da generare esplosioni.

Il solo ossidante esplosivo è KClO_4 , perclorato di potassio, un ossidante potente che contiene Cl nel suo massimo stato di ossidazione, +7. E' in grado di liberare ossigeno che induce una combustione istantanea in tutto il materiale ossidabile (polvere di carbone). Il calore e il gas così generati provocano un'onda d'urto.

Gli elementi che generano i colori sono quasi tutti elementi del blocco s come Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba che vengono eccitati dal calore $s \rightarrow p$, e quindi emettono luce con transizioni $p \rightarrow s$. (Risposta A)

24. Se la velocità di decomposizione dell'ossido di diazoto N_2O nella reazione:



diminuisce tre volte quando la concentrazione si riduce da $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ a $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, la reazione è:

- A) di ordine zero
- B) del primo ordine
- C) del secondo ordine
- D) di ordine frazionario

24. Soluzione

Se la velocità diventa 1/3 quando la concentrazione diventa 1/3, la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione: $v = k [\text{N}_2\text{O}]$, la reazione è del primo ordine. (Risposta B)

25. Nella reazione precedente (1000 K; costante di velocità $k = 0,76 \text{ s}^{-1}$), il tempo necessario perché la concentrazione di N_2O si riduca alla metà e a un ottavo del valore iniziale è:

- A) 2,73 s 8,19 s
- B) 2,73 s 10,92 s
- C) 0,91 s 3,64 s
- D) 0,91 s 2,7 s

25. Soluzione

Nel I ordine: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui $k = \ln(A_0/A)/t$. $k = \ln 2 / t_{1/2}$ e $k = \ln 8 / t_{1/8}$ da cui: $t_{1/8} / t_{1/2} = \ln 8 / \ln 2 = 3$
 In A il rapporto tra i due tempi è: $8,19 / 2,73 = 3$ (OK). La costante di velocità è: $k = \ln 2 / 2,73 = 0,25 \text{ s}^{-1}$ (errata).
 In D il rapporto è $2,7 / 0,91 = 2,97$ (OK). La costante di velocità è: $k = \ln 2 / 0,91 = 0,76 \text{ s}^{-1}$ (OK). (Risposta D)

26. La glicolisi fa parte del catabolismo energetico:

- A) produce 2 moli di ATP per mole di glucosio sia nei procarioti che negli eucarioti e avviene a livello citoplasmatico
- B) è un processo aerobico che dà alla cellula una elevata resa energetica
- C) è un processo aerobico negli eucarioti con alta resa energetica e anaerobico (fermentativo) nei procarioti
- D) può avvenire su trigliceridi e fosfolipidi con alta resa in ATP

26. Soluzione

La glicolisi (si legge glicòlisi con accento sulla o) è un processo anaerobico (B e C errate) che degrada il glucosio (D errata). Resta solo la risposta A: avviene nel citoplasma e produce 2 molecole di ATP per ogni molecola di glucosio degradata ad acido piruvico, ma produce anche due molecole di NADH. E' una via biochimica molto antica che troviamo inalterata in tutti gli eucarioti e nella maggior parte dei procarioti. Per esempio i metanobatteri (archea) non hanno la glicolisi e non digeriscono il glucosio. (Risposta A)

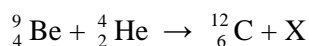
27. L'effetto di un catalizzatore su una reazione di equilibrio è quello di:

- A) spostare l'equilibrio a destra
- B) accelerare il raggiungimento dell'equilibrio
- C) spostare a destra l'equilibrio accelerandolo
- D) aumentare la K_{eq} senza accelerare il raggiungimento dell'equilibrio

27. Soluzione

I catalizzatori abbassano l'energia di attivazione di una reazione, quindi aumentano la k di velocità, ma non influenzano il ΔG e quindi non cambiano la K_{eq} . (Risposta B)

28. Nella seguente reazione



X può essere:

- A) un neutrone
- B) un protone
- C) un elettrone
- D) una particella β + un elettrone

28. Soluzione

Il bilancio di massa è: $9 + 4 = 12 + x$ da cui: $x = 1$. Il bilancio di carica è: $4 + 2 = 6 + y$ da cui $y = 0$.

La particella ${}^x_0\text{X}$ ha massa 1 e carica zero, è un neutrone ${}^1_0\text{n}$: ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$. (Risposta A)

29. Se una soluzione di KMnO_4 ha una trasmittanza del 28 % alla lunghezza d'onda di 525 nm, dimezzando il cammino ottico, la trasmittanza della soluzione diviene:

- A) 7,8%
- B) 14%
- C) 53%
- D) 56%

29. Soluzione

Dimezzando il cammino ottico b , dimezza l'assorbanza ($A = \epsilon b c$). La relazione tra trasmittanza e assorbanza è:

$A = -\log T$ da cui $T = 10^{-A}$. Se A dimezza, la nuova trasmittanza, T_2 , diventa: $T_2 = 10^{-A/2} = (10^{-A})^{1/2} = (T)^{1/2}$.

Quindi si ottiene: $T_2 = (0,28)^{1/2} = 0,53 = 53\%$. (Risposta C)

30. Nello spettro ${}^1\text{H-NMR}$ dell'alcool etilico sono presenti:

- A) un tripletto, un doppietto, un singoletto
- B) un tripletto ed un doppietto
- C) un doppio doppietto, un singoletto, un doppietto
- D) un tripletto, un quartetto, un singoletto

30. Soluzione

Da un segnale di uno spettro HNMR, si ricavano principalmente tre tipi di informazioni:

lo spostamento chimico in ppm (che ci racconta l'intorno chimico dell'idrogeno che dà quel segnale),

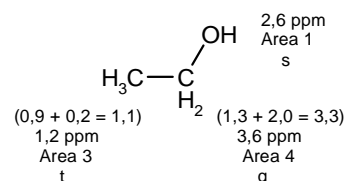
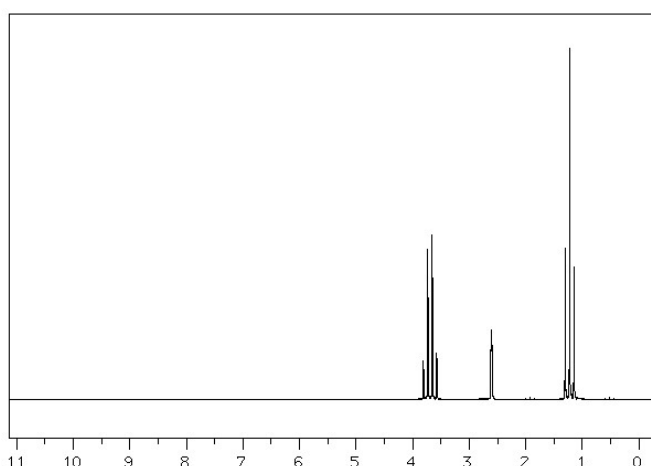
l'area del picco (proporzionale al n° di H che assorbono in quel segnale),

la molteplicità (che è data dal n° di idrogeni vicini a quello in esame, più uno).

In generale, negli alcoli, l'idrogeno alcolico sull'OH non si accoppia con gli idrogeni vicini perchè è scambiato

rapidamente tra le molecole di alcol. Quindi, in questo spettro NMR: il CH_3 dà un tripletto (2 H vicini +1),

il CH_2 dà un quartetto (3 H vicini +1) e l'OH dà un singoletto. (Risposta D)



31. Il Cr(VI) presente in una soluzione acquosa di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (35,00 mL) è stato completamente ridotto mediante aggiunta di una soluzione acquosa di un sale di Fe(II) (25,00 mL; 0,2000 M). Pertanto la quantità chimica di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ presente in 1 L di soluzione è di:

- A) 23,8 mol
- B) $2,381 \cdot 10^{-2}$ mol
- C) $1,429 \cdot 10^{-1}$ mol
- D) $2,4 \cdot 10^{-2}$ mol

31. Soluzione

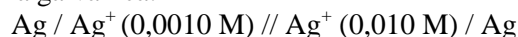
La semireazione del bicromato scambia 6 elettroni: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}$

La semireazione del ferro(II) scambia un elettrone: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$.

Le moli di Fe^{2+} sono: $25 \cdot 0,2 = 5,0$ mmol. Le moli di bicromato in 35 mL sono 1/6, cioè: $5/6 = 0,833$ mmol.

Le mol/L di bicromato sono: $0,833/35 = 2,381 \cdot 10^{-2}$ mol/L. (Risposta B)

32. Indicare il potenziale della cella galvanica:



A) $-0,136 \text{ V}$

B) $+0,136 \text{ V}$

C) $-0,059 \text{ V}$

D) $+0,059 \text{ V}$

32. Soluzione

Il potenziale è: $\Delta E = E_2 - E_1$ $E_2 = E^\circ + 0,059 \log[0,01]$ $E_1 = E^\circ + 0,059 \log[0,001]$

Quindi: $\Delta E = 0,059 \log 10 = +0,059 \text{ V}$. (Risposta D)

33. Un alcool, in presenza di una specie a carattere fortemente basico si può comportare come:

A) acido di Arrhenius

B) acido di Bronsted

C) base di Bronsted

D) donatore di gruppi OH

33. Soluzione

Secondo la teoria di Arrhenius, un acido sciolto in acqua libera ioni H^+ , ma l'alcol è meno acido dell'acqua e non libera H^+ in acqua in modo apprezzabile.

Secondo la teoria di Bronsted, un acido cede H^+ ad una base che lo accetta. E' proprio quello che succede qui:

$\text{ROH} + \text{NH}_2^- \rightarrow \text{RO}^- + \text{NH}_3$ Se in un alcol ROH (pK_a 17) sciogliamo sodio ammidato NaNH_2 (pK_a 36), l'alcol cede H^+ allo ione NH_2^- e si trasforma in RO^- , ione alcossido, la base coniugata dell'acido ROH. (Risposta B)

34. Gli alcaloidi sono sostanze organiche naturali "simili agli alcali" a volte molto tossici. Di essi fanno parte:

A) nicotina, caffeina, morfina e 4-amminopiridina

B) nicotina, caffeina, morfina e acido lisergico

C) nicotina, timina, morfina e cocaina

D) nicotina, caffeina, morfina e urotropina

34. Soluzione

Le molecole inappropriate in questo elenco di alcaloidi sono: in A, la 4-amminopiridina (un derivato della piridina usato come farmaco); in C; la timina (una della 4 basi azotate del DNA); in D, la urotropina (esametilentetrammina, usata come farmaco o nella sintesi di polimeri). La risposta corretta è B che elenca nicotina (l'alcaloide del tabacco), caffeina (l'alcaloide del caffè e del tè), morfina (un alcaloide estratto dal papavero da oppio), acido lisergico (un alcaloide estratto da un fungo della segale). In realtà la sostanza attiva non è l'acido libero, ma è la dietilammide dell'acido lisergico o LSD dove S sta per saure, acido in tedesco.

(Risposta B)

35. Sapendo che il peso molecolare di una sostanza organica, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, ottenuto da misure crioscopiche su una sua soluzione acquosa $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, è 52, si può affermare che:

A) la sostanza è completamente ionizzata

B) la sostanza è poco ionizzata

C) la sostanza è un dimero

D) la sostanza forma ponti ad idrogeno con l'acqua

35. Soluzione

La massa molare di $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ è: $24 + 4 + 32 = 60 \text{ g/mol}$. Se la massa trovata sperimentalmente è 52 e non 60, significa che in soluzione vi erano più moli di quelle introdotte perchè la sostanza si è dissociata parzialmente.

Se chiamiamo x le moli dopo la dissociazione, si ha: massa introdotta = $52 x = 60 n$ da cui: $x = (60/52) n$

$x = 1,15 n$ cioè vi sono il 15% di molecole in più. La sostanza si è dissociata per il 15%.

Se $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ è acido acetico si ha: $\text{HAc} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ $85\% \rightarrow 15\% + 15\%$ (totale 115%). (Risposta B)

36. Indicare il valore di $\Delta G^\circ(298,15 \text{ K})$ per la combustione di una mole di etanolo, sapendo che i $\Delta G_f^\circ(298,15 \text{ K})$ di $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{CO}_2(g)$ sono nell'ordine: $-174,78$; $-237,129$; $-394,359 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- A) $+1325,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 B) $-1325,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 C) -98 kJ mol^{-1}
 D) $+98 \text{ kJ mol}^{-1}$

36. Soluzione

La reazione di combustione è: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Per la legge di Hess vale: $\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ prodotti} - \Delta G_f^\circ \text{ reagenti}$ $\Delta G^\circ = -2 \cdot 394,359 - 3 \cdot 237,129 + 174,78$

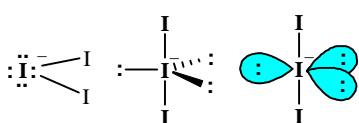
$\Delta G^\circ = -1325,3 \text{ kJ/mol}$.

(Risposta B)

37. Descrivere la geometria dello ione I_3^- .

- A) tetraedrica B) lineare C) triangolare planare D) piegata a V

37. Soluzione



Lo iodio al centro di I_3^- ha 8 elettroni di valenza ($7 + 1$), perchè gli assegniamo l'elettrone in più dello ione negativo. Due elettroni li usa per legare i due atomi di iodio, gli restano 6 elettroni, cioè 3 coppie di non legame.

Le coppie da sistemare attorno allo iodio sono 5 (2 di legame e 3 di non legame) quindi si dispongono a bipiramide trigonale. Le 3 coppie di non legame (le più

ingombranti) occupano le 3 posizioni nella base, le due posizioni assiali sono occupate dalle coppie di legame.

La molecola è lineare.

(Risposta B)

38. Indicare, tra i seguenti campioni, quello che contiene la maggior quantità di HCl.

- A) 73 g di HCl puro
 B) 7,3 litri di HCl gassoso a c.n. (0°C ; 1 atm)
 C) 730 mL di soluzione di HCl 2,5 M
 D) 7,3 mL di soluzione di HCl 5% (m/m); $d = 1,02 \text{ g mL}^{-1}$

38. Soluzione

La massa molare di HCl è: $35,45 + 1 = 36,45 \text{ g/mol}$. Le moli in 73 g sono: 2,0 mol.

Le moli in 730 mL 2,5 M sono: $n = M V = 2,5 \cdot 0,73 = 1,83 \text{ mol}$.

(Risposta A)

39. Indicare la massa di NaNO_3 ($M_r = 84,9947$) necessaria per preparare una soluzione acquosa (250,0 mL; 0,1000 M) la cui concentrazione risulti accurata.

- A) 2,12 g B) 2,125 g C) 2,13 g D) 2,2 g

39. Soluzione

Solo 2,125 g hanno 4 cifre significative come quelle del volume e della molarità.

(Risposta B)

40. La penicillina è usata per trattare:

- A) i virus B) le infezioni batteriche C) il cancro D) il raffreddore

40. Soluzione

La penicillina è un antibiotico e quindi serve per combattere le infezioni batteriche. Contiene un anello beta lattamico cioè un'ammide ciclica con un anello a quattro termini che quindi è molto reattivo e si apre con facilità. La sua struttura imita quella di due D-alanine consecutive come quelle presenti nel peptido-glicano della parete cellulare dei batteri. L'enzima batterico che sintetizza il peptidoglicano si lega alla penicillina e non riesce più a liberarsi impedendo la corretta costruzione della parete cellulare del batterio che così muore. (Risposta B)

41. Una corrente di 12 A passa per 6 minuti attraverso AlF_3 fuso. La quantità di Al che si deposita è:

- A) 0,403 g B) 1,209 g C) 0,0067 g D) 0,0336 g

41. Soluzione

La quantità di corrente è: $C = A \cdot s = 12 \cdot 6 \cdot 60 = 4320 \text{ C}$. Le moli di elettroni sono: $4320/96485 = 0,0448 \text{ mol}$.

Le moli di Al sono un terzo ($\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$): $0,0448/3 = 0,0149 \text{ mol}$.

La massa di Al è: $0,0149 \cdot 26,98 = 0,403 \text{ g}$.

(Risposta A)

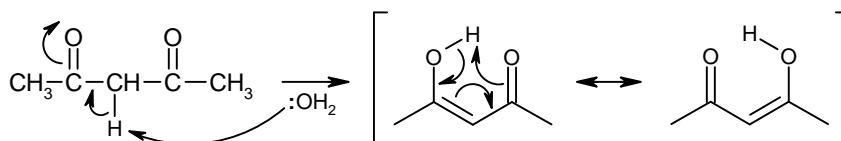
42. Indicare se e in che direzione è spostato il seguente equilibrio:



- A) a destra
 B) non esiste equilibrio
 C) a sinistra
 D) l'equilibrio è circa al 50%

42. Soluzione

Un chetone può esistere in due forme isomere: la forma chetonica (che ha il doppio legame C=O del carbonile) e la forma enolica (che ha un gruppo OH legato al carbonio di un doppio legame C=C). In generale la forma chetonica è la più stabile però è sempre in equilibrio con piccole quantità di forma enolica. Questo equilibrio è chiamato tautomeria cheto-enolica (tautomeria significa veloce isomerizzazione). In alcuni casi, però, la forma enolica è più stabile di quella chetonica, come nel caso dell'acetilacetone dove la forma enolica è stabilizzata da due forme di risonanza identiche e l'equilibrio è spostato a destra. (Risposta A)



43. Indicare l'affermazione corretta riferita ad un processo che si avvicini allo zero assoluto.

- A) ΔH° si avvicina a zero
 B) ΔG° si avvicina a zero
 C) ΔG° si avvicina a ΔH°
 D) ΔS° si avvicina a 1

43. Soluzione

Avvicinandosi allo zero assoluto, l'entropia tende a zero, quindi $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx \Delta H^\circ$. (Risposta C)

44. La cinetica della reazione tra 1-pentene in largo eccesso e lo iodio in 1,2-dicloroetano e in acido acetico ha dato i seguenti risultati:

tempo (s)	(1,2-dicloroetano)	(CH ₃ COOH)
	[I ₂]	[I ₂]
0	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
1000	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$
2000	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$
3000	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
4000	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
5000	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$
6000	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
7000	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
8000	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$

Nel caso della reazione in 1,2-dicloroetano l'ordine di reazione rispetto allo iodio è:

- A) 1 B) 2 C) 0,5 D) 1,5

44. Soluzione

Qui bisogna ricordare le leggi cinetiche delle reazioni di ordine 0, I, II.

Ordine zero: $v = k$ $A_0 - A = kt$ $t_{1/2} = A_0/2k$

Ordine I: $v = kA$ $\ln(A_0/A) = kt$ $t_{1/2} = \ln 2/k$

Ordine II: $v = kA^2$ $1/A - 1/A_0 = kt$ $t_{1/2} = 1/kA_0$

Nella reazione in 1,2-dicloroetano, nei primi 1000 secondi, la concentrazione si riduce di $2/1,52 = 1,32$ volte.

Nei 1000 secondi successivi si riduce di: $1,52/1,15 = 1,32$ volte

Nel terzo intervallo di 1000 s si riduce, ancora, di: $1,15/0,87 = 1,32$ volte.

Il rapporto tra le concentrazioni dopo uno stesso tempo (1000 s) è costante: $A_0/A = \text{cost.}$ quindi la reazione è di ordine 1 in cui vale: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui $A_0/A = e^{kt}$ (Risposta A)

45. Nel caso della reazione dell'esercizio precedente condotta in acido acetico, l'ordine di reazione rispetto allo iodio è:

- A) 1 B) 2 C) 0,5 D) 1,5

45. Soluzione

La reazione rallenta col passare del tempo di più di quella precedente di primo ordine. Proviamo con l'equazione del secondo ordine: $1/A - 1/A_0 = kt$ dobbiamo trovare che la differenza tra i reciproci delle concentrazioni resta costante per uguali intervalli del tempo (1000 s).

Nei primi 1000 secondi la differenza è: $1/0,0163 - 1/0,02 = 11,4$

Nei 1000 secondi successivi la differenza è: $1/0,0137 - 1/0,0163 = 11,6$

Nel terzo intervallo di 1000 s la differenza è: $1/0,0119 - 1/0,0137 = 11,1$

Nel quarto intervallo di 1000 s la differenza è: $1/0,0105 - 1/0,0119 = 11,2$

La differenza tra i reciproci delle concentrazioni resta sostanzialmente costante: ordine 2. (Risposta B)

46. Le costanti cinetiche dello pseudo ordine n delle reazioni precedenti sono rispettivamente:

- A) $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 B) $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 C) $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 D) $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $5,55 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

46. Soluzione

Dall'equazione del primo ordine: $\ln(A_0/A) = kt$ si ottiene: $k = \ln(A_0/A) / t = \ln(1,32)/1000 = 2,77 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Dall'equazione del secondo ordine: $1/A - 1/A_0 = kt$ si ottiene: $k = (1/A - 1/A_0)/t$

quindi: $k = (11,3)/1000 = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (Risposta A)

47. Se si aggiunge una soluzione acquosa di acido acetico (25,00 mL; 0,2000 M; $pK_a = 4,74$) a una soluzione acquosa di NaOH (20,00 mL; 0,1800 M) ne risulta una soluzione avente pH pari a (si considerino additivi i volumi):

- A) 5,15 B) 5,20 C) 4,33 D) 5,10

47. Soluzione

Le moli di acido acetico sono: $n = M V = 0,2 \cdot 25 = 5 \text{ mmol}$. Le moli di NaOH sono: $0,18 \cdot 20 = 3,6 \text{ mmol}$.

Dopo la reazione, le moli rimaste di acido HAc sono: $5 - 3,6 = 1,4 \text{ mmol}$. Si sono formate 3,6 mmol di Ac^- .

Il pH vale: $\text{pH} = pK_a - \log[\text{HAc}]/[\text{Ac}^-] = 4,74 - \log 1,4 / 3,6 = 5,15$. (Risposta A)

48. In un fluido in regime permanente, raddoppiando il diametro del tubo, le velocità:

- A) raddoppia
 B) si dimezza
 C) si riduce ad un quarto
 D) quadruplica

48. Soluzione

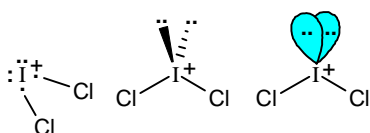
Raddoppiando il diametro, l'area della sezione S diventa quattro volte maggiore, quindi: $S_2 = 4 S_1$.

In regime permanente, il volume di liquido che scorre in un secondo è costante: $V_1 = V_2$ $S_1 h_1 = S_2 h_2$ da cui: $h_2 = S_1 h_1 / S_2 = h_1 / 4$. Lo spazio h_2 percorso nell'unità di tempo, cioè la velocità v_2 , si riduce ad $1/4$. (Risposta C)

49. La struttura dello ione ICl_2^+ è:

- A) lineare
 B) angolata
 C) piramidale
 D) triangolare planare

49. Soluzione



Lo iodio al centro della molecola di ICl_2^+ non ha 7 elettroni di valenza, ma ne ha solo 6 a causa della carica +. Due elettroni li usa per legare i due atomi di cloro, gli restano 4 elettroni, cioè 2 coppie di non legame. Le coppie da sistemare attorno allo iodio sono 4 (2 di legame e 2 di non legame) quindi si dispongono a tetraedro. La molecola è angolata come H_2O . (Risposta B)

50. Il pH di una soluzione acquosa di H_3PO_4 (250 mL; 0,200 M) contenente sodio diidrogenofosfato (8,00 g) è:
 A) 2,05 B) 2,25 C) 0,83 D) 1,42

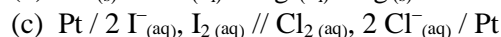
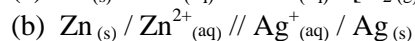
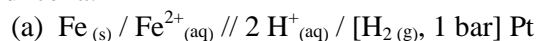
50. Soluzione

La massa molare di NaH_2PO_4 è: $23 + 2 + 31 + 64 = 120$ g/mol. Le moli in 8 g sono: $8/120 = 66,7$ mmol.

Le moli di H_3PO_4 sono: $n = M V = 0,2 \cdot 0,25 = 50$ mmol. Il pK_a di H_3PO_4 è: $\text{pK}_a = -\log K_a = -\log 7,5 \cdot 10^{-3} = 2,125$

Si è formata una soluzione tampone: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 2,125 - \log 50/66,7 = 2,25$. (Risposta B)

51. Dati i seguenti diagrammi di cella:



Indicare i processi spontanei in condizioni normali a 25°C .

- A) Fe, Zn, I^- si ossidano B) Fe, Zn si ossidano e I^- si riduce
 C) Fe, Zn, I^- si riducono D) Fe, Zn, Cl^- si ossidano

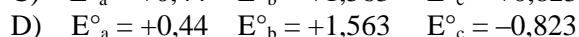
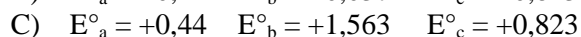
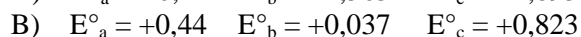
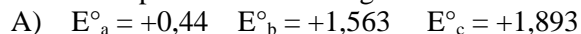
51. Soluzione

La coppia a potenziale minore si ossida a spese di quella a potenziale maggiore, che si riduce.

In (a) Fe ($E^\circ = -0,44$ V) si ossida a spese di H^+ (0,0 V); in (b) Zn ($-0,76$ V) si ossida a spese di Ag^+ (0,80 V);

In (c) I^- (0,54 V) si ossida a spese di Cl_2 (1,36 V). (Risposta A)

52. Per i processi che avvengono nelle tre celle dell'esercizio precedente i potenziali E° (in Volt) corretti sono:



52. Soluzione

La differenza di potenziale standard è: $\Delta E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$. In (a) $\Delta E^\circ = 0,0 + 0,44 = 0,44$ V.

In (b) $\Delta E^\circ = 0,80 + 0,76 = 1,56$ V; in (c) $\Delta E^\circ = 1,36 - 0,54 = 0,82$ V.

(Risposta C)

53. Nella cella (delle tre precedenti) che mostra potenziale maggiore:

- A) il Cl_2 è l'anodo e I^- è il catodo
 B) il Fe è il catodo e H è l'anodo
 C) lo Zn è l'anodo e Ag è il catodo
 D) lo Zn è il catodo e Ag è l'anodo

53. Soluzione

Il ΔE° maggiore è nella cella (b) dove lo Zn si ossida quindi è l'anodo (anodo e ossidazione iniziano per vocale), mentre Ag è il catodo perchè Ag^+ si riduce (catodo e riduzione iniziano per consonante). (Risposta C)

54. La dispersione della luce da parte di un colloide è chiamata:

- A) moto browniano B) adsorbimento C) processo elettroforetico D) effetto Tyndall

54. Soluzione

L'effetto Tyndall, descritto matematicamente da Mie, è la dispersione della luce da parte delle particelle in sospensione in un colloide ed è responsabile del colore bianco assunto dalle soluzioni colloidali o dalle nuvole nel cielo in cui le particelle in sospensione sono di dimensioni comparabili con la lunghezza d'onda della luce incidente. Se le particelle in sospensione hanno dimensioni molto inferiori a quelle della lunghezza d'onda della luce (inferiori ai 10 micron) la dispersione diventa fortemente dipendente dalla lunghezza d'onda della luce (scattering di Rayleigh). La componente della luce di lunghezza d'onda più corta (blu) viene deviata in tutte le direzioni molto più delle altre componenti (verdi, gialle e rosse). Questo fenomeno è responsabile del colore blu del cielo, del mare o del ghiaccio. Nel cielo le molecole gassose sono più piccole di 10 micron e diffondono fortemente la luce blu, così la luce diretta del sole assume una tonalità giallastra. Al tramonto, il percorso della luce solare in atmosfera è più lungo e la luce è privata maggiormente della componente blu e appare arancione o rossa. Nelle nuvole, le goccioline in sospensione hanno dimensioni maggiori e le diverse componenti della luce vengono deviate nello stesso modo, così appaiono bianche o grigie. (Risposta D)

55. I principali composti organici che si ottengono nella reazione del bromuro di cicloesile con etossido di sodio sono:

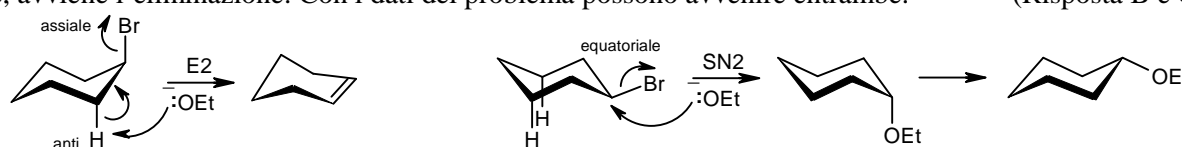
- A) bromuro di etile e cicloesano
 B) etilcicloesil etere
 C) cicloesene ed etanolo
 D) cicloesano ed aldeide acetica

55. Soluzione

Un alcossido può dare due reazioni con un alogenuro alchilico: un'eliminazione che forma un alchene, o una sostituzione che forma un etere. L'eliminazione è favorita da temperature più alte, perchè da una molecola se ne formano due, o da basi forti e ingombrate come $t\text{BuO}^-$. Con il bromocicloesano, però, la reazione di eliminazione è rallentata dal fatto che deve avvenire sul conformero assiale che è presente in minima quantità perchè è meno stabile dell'equatoriale. L'eliminazione, infatti, avviene facilmente solo se l'idrogeno che viene strappato è in posizione anti rispetto al gruppo uscente, in questo caso il bromo.

Anche la reazione di sostituzione $\text{S}_\text{N}2$ che forma l'etere è rallentata sia perchè l'alogenuro è secondario, sia perchè l'etossido deve attaccare da dietro il carbonio che regge il bromo, entrando in una zona dove vi è ingombro sterico a causa degli idrogeni dell'anello.

A questo punto la reazione è decisa da altri fattori: con un solvente polare aprotico, un buon nucleofilo e temperature più basse avviene la sostituzione; con un solvente protico, una base forte e ingombrata e temperature più alte, avviene l'eliminazione. Con i dati del problema possono avvenire entrambe. (Risposta B e C)



56. Il pH delle soluzioni che si ottengono raddoppiando, triplicando e decuplicando il volume di una soluzione acquosa di acido cloridrico 0,1 M sono rispettivamente:

- A) 1 0,33 0,1
 B) 1 3 10
 C) 0,699 0,523 0
 D) 1,30 1,48 2,00

56. Soluzione

Raddoppiando il volume, la concentrazione diventa metà: $0,1 / 2 = 0,05$; $\text{pH} = -\log 0,05 = 1,3$

Triplucando il volume, la concentrazione diventa un terzo: $0,1 / 3 = 0,0333$; $\text{pH} = -\log 0,0333 = 1,48$

Decuplicando il volume, la conc. diventa un decimo: $0,1 / 10 = 0,01$; $\text{pH} = -\log 0,01 = 2,0$. (Risposta D)

57. Indicare la specie chimica presente in maggior concentrazione in una soluzione di Na_3PO_4 acidifica a pH 8 con H_3PO_4 .

- A) H_3PO_4 B) H_2PO_4^- C) HPO_4^{2-} D) PO_4^{3-}

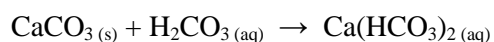
57. Soluzione

L'acido con il pK_a più vicino a 8 è: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{pK}_a = -\log K_a = -\log 6,2 \cdot 10^{-8} = 7,2$

A pH 8, leggermente più basico del pK_a , la forma basica HPO_4^{2-} domina su quella acida H_2PO_4^- . (Risposta C)

Dall'espressione $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{HA}/\text{A}^-$ si ottiene: $\log \text{HA}/\text{A}^- = \text{pK}_a - \text{pH} = 7,2 - 8 = -0,8$ $\text{A}^- = 6,3 \text{ HA}$.

58. Il calcio presente nelle acque sotterranee deriva fundamentalmente dalla solubilizzazione del CaCO_3 , presente nel terreno e pressoché insolubile, ad opera dell'anidride carbonica presente nelle acque superficiali, secondo la reazione:



Indicare il contenuto di Ca^{2+} di un'acqua di pozzo titolata con EDTA (50,00 mL di acqua hanno richiesto 19,80 mL di EDTA; 0,0103 M) in presenza di Nero Eriocromo T a pH = 10.

- A) 8,17 mg/L B) 163 mg/L C) 0,817 mg/L D) 1,63 mg/L

58. Soluzione

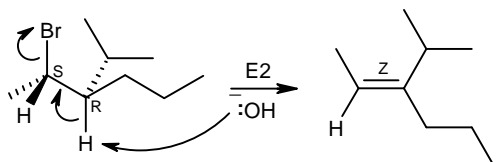
Le moli di EDTA usate nella titolazione sono: $n = M V = 0,0103 \cdot 19,80 = 0,204$ mmol. EDTA complessa gli ioni in rapporto 1:1, quindi 0,204 sono le mmoli di Ca^{2+} in 50 mL. In 1 L vi sono: $0,204 \cdot 20 = 4,079$ mmol di Ca^{2+} .

La massa di Ca^{2+} è $4,079 \cdot 40,08 = 163$ mg/L. (Risposta B)

59. Facendo reagire il (2S,3R)-2-bromo-3-isopropilesano con KOH alcolica si ottiene:

- A) una sostituzione di tipo SN1 a causa del nucleofilo forte
- B) l'alchene meno sostituito che non presenta isomeria geometrica
- C) l'alchene più sostituito Z mediante una reazione E2
- D) un alchene previa formazione di un carbocatione

59. Soluzione



La reazione avviene con una disposizione anticoplanare di H e Br coinvolti nella eliminazione. In questo modo, l'alchene che si forma è (in prevalenza 70:30) quello più sostituito (regola di Saytzev) e ha una configurazione Z con i due gruppi a maggior priorità dalla stessa parte (metile e isopropile). (Risposta C)

60. Il ΔH di una reazione, all'aumentare della temperatura:

- A) rimane costante
- B) aumenta sempre
- C) diminuisce sempre
- D) può aumentare o diminuire

60. Soluzione

In molti problemi ΔH e ΔS sono considerati, in prima approssimazione, costanti al variare della temperatura, ma la definizione di entalpia $H = U + PV$ diventa $\Delta H = \Delta U + \Delta PV = \Delta U + \Delta nRT$ e ci conferma che ΔH dipende dalla temperatura sia attraverso ΔU , sia attraverso Δn nelle reazioni gassose. Dato che Δn può essere positivo o negativo, ΔH può aumentare o diminuire con la temperatura. (Risposta D)

In fase condensata, invece, Δn non comporta una variazione di volume quindi, a pressione costante, si ha:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta Q - P\Delta V + P\Delta V \quad \text{quindi} \quad \Delta H = \Delta Q_p \quad \Delta H = c_p \Delta T \quad \text{nota come equazione di Kirchoff.}$$

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato