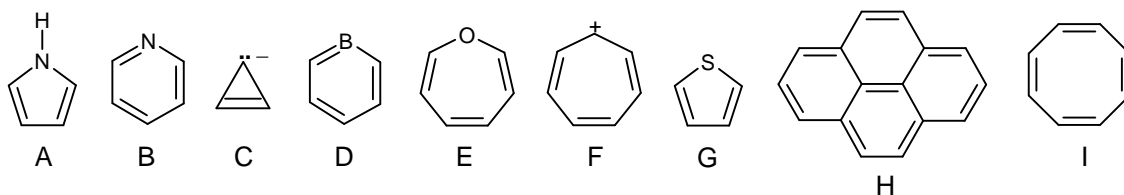


Giochi della Chimica 2004

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Indicare, tra i seguenti, i composti aromatici.



- A) A, C, F, G, H, I
 B) B, D, E, G, H,
 C) A, B, D, F, G, H
 D) A, B, C, D, E, H

1. Soluzione

Il primo requisito che deve avere un anello aromatico è essere formato da atomi ibridati sp^2 che creano un sistema di orbitali p greco coniugati che abbraccia tutto l'anello.

Gli anelli proposti dal problema soddisfano tutti a questo primo requisito, ma non è sufficiente.

Il secondo requisito è che gli elettroni ospitati negli orbitali p greco coniugati devono obbedire alla regola di Huckel: $4n + 2$; cioè sono aromatici solo gli anelli che contengono 2, 6, 10, 14, 18 elettroni π .

Mentre gli anelli con 4, 8, 12, 16 elettroni π non sono aromatici.

L'anello A è aromatico (6 elettroni π)

l'anello B è aromatico (6 elettroni π)

l'anello C non è aromatico (4 elettroni π)

l'anello D è aromatico (6 elettroni π)

l'anello E non è aromatico (8 elettroni π)

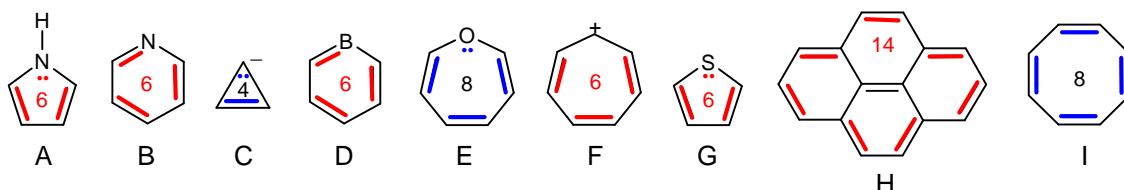
l'anello F è aromatico (6 elettroni π)

l'anello G è aromatico (6 elettroni π)

l'anello H è aromatico (14 elettroni π nell'anello esterno)

l'anello I non è aromatico (8 elettroni π)

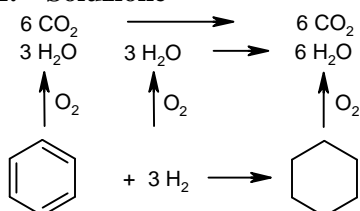
(Risposta C)



2. Indicare il ΔH° di idrogenazione del benzene a 25 °C, conoscendo il suo ΔH° di combustione ($-3268 \text{ kJ mol}^{-1}$) a 25 °C e i ΔH° di combustione del cicloesano ($-3920 \text{ kJ mol}^{-1}$) e di H_2 (-289 kJ mol^{-1}) a 25 °C.

- A) -215 kJ mol^{-1}
 B) 363 kJ mol^{-1}
 C) -652 kJ mol^{-1}
 D) 215 kJ mol^{-1}

2. Soluzione



Per la legge di Hess, il ΔH° della reazione di idrogenazione del benzene si può ottenere da: $\Delta H^\circ_{\text{idrog benzene}} = \Delta H^\circ_{\text{comb benzene}} + 3 \Delta H^\circ_{\text{comb H}_2} - \Delta H^\circ_{\text{comb cicloesano}}$
 $\Delta H^\circ_{\text{idrog benzene}} = -3268 - 3 \cdot 289 + 3920 = -215 \text{ kJ/mol.}$ (Risposta A)

3. Le proprietà fisiche e chimiche degli elementi sono:

- A) funzioni periodiche del peso atomico degli atomi
 B) funzioni periodiche della configurazione elettronica del core degli atomi
 C) funzioni periodiche del numero di massa degli atomi
 D) determinate dalla configurazione elettronica esterna degli atomi

3. Soluzione

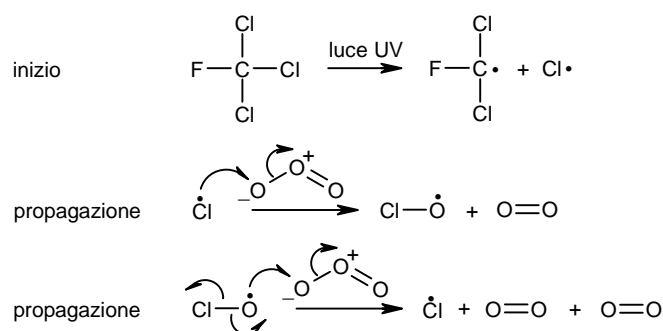
Le proprietà fisiche e chimiche degli elementi sono determinate dalla configurazione elettronica esterna degli atomi.

(Risposta D)

4. Sherwood Rowland, Mario Molina e Paul Crutzen furono insigniti del premio Nobel per i loro studi sull'esaurimento dell'ozono nella stratosfera. In particolare Molina e Crutzen avevano mostrato, nel 1970, che il freon 11 e il freon 12 (CFCl_3 e CF_2Cl_2), usati come propellenti nelle bombolette spray, e come gas nei frigoriferi e nei condizionatori, diffondendo nella stratosfera sono esposti a radiazioni di alta energia:

- A) che causano la loro fotodissociazione con formazione di fluoro atomico che consuma l'ozono trasformandolo in ossigeno
 B) che causano la loro fotodissociazione con formazione di cloro atomico che consuma l'ozono trasformandolo in ossigeno
 C) che catalizzano la loro reazione con l'ozono che così si consuma
 D) che li trasformano in grafite, cloro e fluoro molecolari che reagiscono con l'ozono consumandolo

4. Soluzione

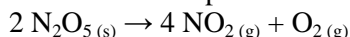


Le reazioni a catena radicaliche sono caratterizzate da un inizio che forma le specie radicaliche reattive e da due reazioni di propagazione che si ripetono centinaia o migliaia di volte prima di arrestarsi.

Solo le reazioni radicaliche di propagazione con il cloro sono entrambe favorevoli e quindi sono queste responsabili della degradazione dell'ozono.

Ogni radicale al cloro distrugge migliaia di molecole di ozono. (Risposta B)

5. La decomposizione di N_2O_5 in tetracloruro di carbonio procede secondo la reazione:



la cui velocità risulta del primo ordine rispetto a N_2O_5 . Se la costante di velocità vale $6,08 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 45°C , le velocità di reazione nei due casi: $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,100 \text{ M}$ e $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,200 \text{ M}$, sono rispettivamente:

- A) $6,08 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ e $12,16 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$
 B) $12,16 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ e $6,08 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$
 C) $6,08 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $12,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
 D) $12,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $6,08 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

5. Soluzione

La velocità di reazione del primo ordine è: $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$. Quindi: $v_1 = 6,08 \cdot 10^{-4} \cdot 0,100 = 6,08 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$
 $v_2 = 6,08 \cdot 10^{-4} \cdot 0,200 = 12,16 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$. (Risposta A)

6. Un catalizzatore si dice omogeneo:

- A) se è presente nella stessa fase di reagenti e prodotti
 B) se è presente nella stessa fase dei prodotti
 C) se è liquido o gassoso
 D) se è presente nella stessa fase dei reagenti

6. Soluzione

Un catalizzatore è omogeneo se è presente nella stessa fase dei reagenti. (Risposta D)

7. La spettrofotometria nel medio IR (da 4100 a 400 cm^{-1}) trova applicazioni in chimica analitica qualitativa e quantitativa, ma la sua principale applicazione è:

- A) nell'analisi degli inquinanti atmosferici per la possibilità di riconoscere un analita in miscele complesse
 B) nell'analisi quantitativa per la perfetta aderenza alla legge di Beer
 C) nell'analisi qualitativa organica, perché molti gruppi funzionali presentano sistemi di bande caratteristiche sostanzialmente indipendenti dal resto della molecola
 D) nell'analisi qualitativa, ma solo di sostanze allo stato liquido, perché i gas danno spettri troppo complessi e i solidi troppo poco dettagliati

7. Soluzione

L'applicazione più comune della spettrofotometria IR è l'analisi qualitativa organica, perché i gruppi funzionali presentano sistemi di bande caratteristiche indipendenti dal resto della molecola. (Risposta C)

8. L'elettroforesi è una tecnica analitica importante nello studio delle proteine e degli amminoacidi (AA). Una miscela di AA è applicata al centro di una striscia di carta che, inserita in una soluzione tampone con un preciso pH, viene collegata ai poli di un generatore di corrente continua. Gli AA migrano verso l'anodo o il catodo a seconda della loro carica che dipende dal pH della soluzione tampone e dal loro punto isoelettrico. Indicare l'ordine di migrazione a partire dall'AA più vicino al catodo in un esperimento condotto con alanina, fenilalanina e prolina a pH = 6.

Amminoacido	pK _a di COOH	pK _a di NH ₃ ⁺
alanina	2,34	9,69
fenilalanina	2,16	9,13
prolina	2,95	10,65

- A) prolina, alanina e fenilalanina
 B) alanina, fenilalanina e prolina
 C) fenilalanina, prolina e alanina
 D) pralina, fenilalanina e alanina

8. Soluzione

Il punto isoelettrico (il pH al quale la carica media dell'AA è zero) si trova nel punto medio tra due pK_a.

$$PI_{Ala} = (2,34 + 9,69)/2 = 6,02 \quad PI_{Phe} = (2,16 + 9,13)/2 = 5,65 \quad PI_{Pro} = (2,95 + 10,65)/2 = 6,80$$

A pH 6, la carica parziale dei tre AA è: Ala⁰, Phe⁻, Pro⁺. In elettroforesi il catodo è negativo e attira i cationi, quindi, partendo dal catodo, troviamo: Pro, Ala, Phe. (Risposta A)

9. Indicare il volume di una soluzione acquosa di H₂SO₄ (0,025 M) che si può ottenere diluendo un volume determinato (100 mL) di un soluzione più concentrata (1,5 M) dello stesso acido.

- A) 12000 mL B) 6000 mL C) 3000 mL D) 600 mL

9. Soluzione

Nelle diluizioni, il numero di moli resta costante: $n_1 = n_2$ quindi: $M_1V_1 = M_2V_2$ da cui: $V_1 = M_2V_2/M_1$
 $V_1 = (1,5 \cdot 100)/0,025 = 6000$ mL. (Risposta B)

10. La costante del prodotto di solubilità di AgCl è $1,0 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C. Indicare come varia la solubilità del sale (in g/L) per aggiunta, alla soluzione acquosa di AgCl, di tanto HCl quanto basta per rendere la soluzione 0,01M in HCl a 25 °C.

- A) diminuisce di 1000 volte B) aumenta di 1000 volte C) non varia D) diminuisce di 100 volte

10. Soluzione

La dissociazione di AgCl è: $AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^-$ $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s^2$ da cui: $s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ M

Se si aggiunge HCl, che è un acido forte e completamente dissociato, si ha $[Cl^-] = 0,01$ M.

La K_{ps} diventa: $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s \cdot [Cl^-]$ da cui: $s = K_{ps}/[Cl^-] = 10^{-10}/0,01 = 10^{-8}$ M

La solubilità di AgCl in H₂O (10^{-5} M), aggiungendo HCl, diminuisce di 1000 volte (10^{-8} M). (Risposta A)

11. Ad una soluzione acquosa che contiene Cr(NO₃)₃ 0,10 M e Ca(NO₃)₂ 0,10 M si aggiunge lentamente una soluzione 0,10 M di NaF. Le soluzioni sono a 25 °C. Per CrF₃ $K_{ps} = 6,6 \cdot 10^{-11}$, per CaF₂ $K_{ps} = 3,9 \cdot 10^{-11}$. Ad un certo punto delle aggiunte:

- A) inizia a precipitare per primo CrF₃
 B) inizia a precipitare per primo CaF₂
 C) iniziano a precipitare insieme CaF₂ e CrF₃
 D) si sviluppa fluoro molecolare

11. Soluzione

La prima dissociazione è: $CrF_3 \rightarrow Cr^{3+} + 3 F^-$ $K_{ps} = [Cr^{3+}][F^-]^3$ da cui: $[F^-] = \sqrt[3]{K_{ps} / [Cr^{3+}]}$

CrF₃ comincia a precipitare quando: $[F^-] = \sqrt[3]{6,6 \cdot 10^{-11} / 0,1} = 8,7 \cdot 10^{-4}$ M

La seconda dissociazione è: $CaF_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2 F^-$ $K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2$ da cui: $[F^-] = \sqrt{K_{ps} / [Ca^{2+}]}$

CaF₂ comincia a precipitare quando: $[F^-] = \sqrt{3,9 \cdot 10^{-11} / 0,1} = 1,97 \cdot 10^{-5}$ M

Il primo sale che precipita è CaF₂: comincia quando $[F^-] = 1,97 \cdot 10^{-5}$ M. (Risposta B)

12. Indicare la concentrazione degli ioni OH^- che bisogna superare a 25°C per far precipitare $\text{Ni}(\text{OH})_2$ da una soluzione $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ di $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. (a 25°C , per $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-14}$).

- A) $1,6 \cdot 10^{-12}\text{M}$ B) $1,6 \cdot 10^{-14}\text{M}$ C) $8,0 \cdot 10^{-8}\text{M}$ D) $1,3 \cdot 10^{-6}\text{M}$

12. Soluzione

La reazione di dissociazione è: $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ $K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$ da cui: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{ps} / [\text{Ni}^{2+}]}$

La concentrazione da superare è: $[\text{OH}^-] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-14} / 1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-6}\text{M}$. (Risposta D)

13. Indicare il valore di pH della soluzione del test precedente quando $\text{Ni}(\text{OH})_2$ inizia a precipitare.

- A) 5,98 B) 8,11 C) 7 D) 4

13. Soluzione

$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1,3 \cdot 10^{-6} = 7,7 \cdot 10^{-9}$ $\text{pH} = -\log 7,7 \cdot 10^{-9} = 8,11$. (Risposta B)

14. Parecchi sali insolubili in acqua, derivati da acidi deboli:

- A) si possono sciogliere o non sciogliere in acqua per azione di acidi di media forza a seconda del valore della K_{ps} del sale e dalla K_a dell'acido
 B) si sciolgono sempre in acqua per azione di acidi di media forza, indipendentemente dal valore della K_{ps} del sale e dalla K_a dell'acido
 C) si sciolgono sempre in acqua per azione di acidi deboli
 D) si sciolgono sempre in acqua per azione di acidi debolissimi

14. Soluzione

Sali come CaCO_3 si sciolgono in acqua per azione di acidi di media forza come acido acetico, ma altri sali come As_2S_3 non si sciolgono nemmeno in HCl concentrato. (Risposta A)

15. Indicare l'energia di legame per nucleone per l'isotopo ^{13}C di massa $12,966624\text{u}$ sapendo la massa dell'elettrone ($9,100 \cdot 10^{-31}\text{kg}$), del neutrone ($1,675 \cdot 10^{-27}\text{kg}$) e del protone ($1,673 \cdot 10^{-27}\text{kg}$).

Considerare $u = 1,660 \cdot 10^{-27}\text{kg}$ e $\Delta E_{(\text{MeV})} = 931,5 \Delta m_{(\text{u})}$.

- A) 131,3 MeV
 B) 1,010 MeV
 C) 0,1310 MeV
 D) 10,50 MeV

15. Soluzione

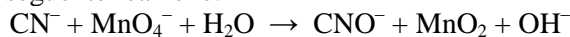
Nell'isotopo ^{13}C ci sono 6 protoni, 7 neutroni e 6 elettroni. La massa di questi componenti slegati è:
 $6 \cdot 1,673 \cdot 10^{-27} + 7 \cdot 1,675 \cdot 10^{-27} + 6 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} = 2,17685 \cdot 10^{-26}\text{kg}$ cioè: $2,17685 \cdot 10^{-26} / 1,660 \cdot 10^{-27} = 13,113554\text{u}$

La differenza di massa è: $\Delta m = 13,113554 - 12,966624 = 0,14693\text{u}$

La differenza di energia è: $\Delta E_{(\text{MeV})} = 931,5 \cdot \Delta m_{(\text{u})} = 931,5 \cdot 0,14693 = 136,865\text{MeV}$.

L'energia di legame per nucleone è: $136,865 / 13 = 10,53\text{MeV}$. (Risposta D)

16. Indicare i coefficienti della seguente reazione.



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

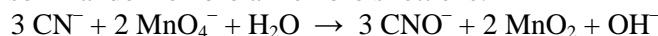
16. Soluzione

Le due semireazioni sono:

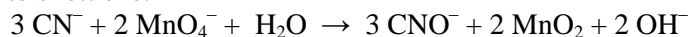
$\text{CN}^- \rightarrow \text{CN}^+ + 2\text{e}^-$ (ox) va moltiplicata per 3 per scambiare 6 elettroni

$\text{Mn}^{7+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ (rid) va moltiplicata per 2 per scambiare 6 elettroni

Moltiplicando per 3 e per 2 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



I coefficienti sono: 3, 2, 1, 3, 2, 2.

(Risposta B)

17. Indicare quante particelle α e β devono essere emesse da ^{238}U per poter diventare ^{206}Pb .

- A) 6 alfa e 8 beta
- B) 10 alfa e 32 beta
- C) 8 alfa e 6 beta
- D) 2 alfa e 6 beta

17. Soluzione

Dalla differenza di massa ($238 - 206 = 32$) otteniamo le particelle alfa emesse: $32/4 = 8$ alfa. ($\alpha = 2p, 2n$).

Queste farebbero diminuire di $8 \cdot 2 = 16$ unità il numero di protoni. Il numero atomico (che nell'uranio era $Z = 92$) scenderebbe a $Z = 92 - 16 = 76$. Dato che il Pb ha $Z = 82$, servono 6 protoni in più ($82 - 76 = 6$), quindi devono essere emesse 6 particelle β^- ($6n \rightarrow 6p + 6\beta^-$). (Risposta C)

18. La funzione principale del ciclo di Krebs è di:

- A) generare CO_2
- B) trasferire elettroni dalla porzione acetilica dell'acetil-CoA al NAD^+ e al FAD
- C) ossidare la porzione acetilica dell'acetil-CoA a ossalato
- D) eliminare piruvato in eccesso e acidi grassi

18. Soluzione

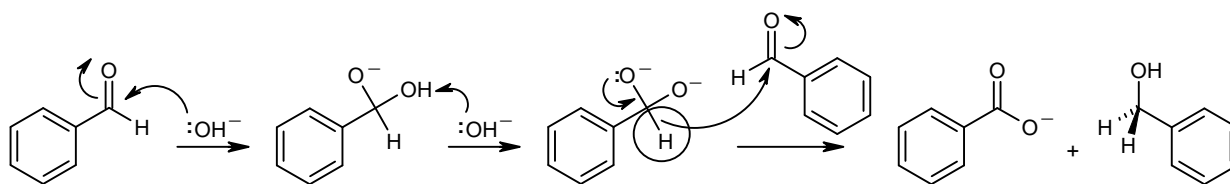
Nel ciclo di Krebs si ossida completamente la porzione acetilica dell'acetil-CoA formando 2 molecole di CO_2 , ma lo scopo non è ottenere CO_2 , che infatti viene eliminata, ma ottenere ATP dall'energia liberata da questa ossidazione. L'ossidazione dell'acetil-CoA produce 3 NADH e un FADH_2 e sono questi che reagendo con O_2 nella catena respiratoria portano alla sintesi di ATP. (Risposta B)

19. In presenza di alcali concentrati le aldeidi che non hanno atomi di idrogeno in alfa danno una reazione di ossidoriduzione interna, detta reazione di Cannizzaro, da cui si ottengono:

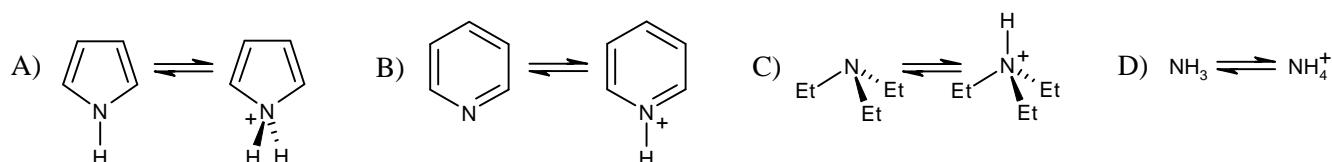
- A) un alcool e un estere
- B) un acetale e un idrocarburo
- C) un alcool e un acido
- D) un alchene e un estere

19. Soluzione

La reazione di Cannizzaro è una reazione di dismutazione delle aldeidi prive di alfa idrogeni in ambiente molto basico che produce una specie più ossidata (un acido) e una più ridotta (un alcool). L'aldeide, reagendo con OH^- sul carbonile, forma un diolo negativo che in ambiente basico perde anche il secondo H^+ . Il dianione può trasferire uno ione idruro (H^-) ad un'altra aldeide che si riduce ad alcool, mentre la prima si ossida ad acido. (Risposta C)



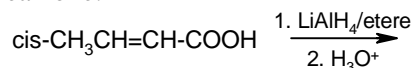
20. Indicare il composto che può essere protonato più facilmente dall'acido HA:



20. Soluzione

La specie più basica è l'ammina terziaria C ($\text{pK}_a \approx 10$), poi viene l'ammoniaca D ($\text{pK}_a 9,3$), poi segue la piridina che è legata ai carboni sp^2 dell'anello ($\text{pK}_a 5,2$), infine il pirrolo è il meno basico perché il doppietto sull'azoto è impegnato dalla risonanza nell'anello. (Risposta C)

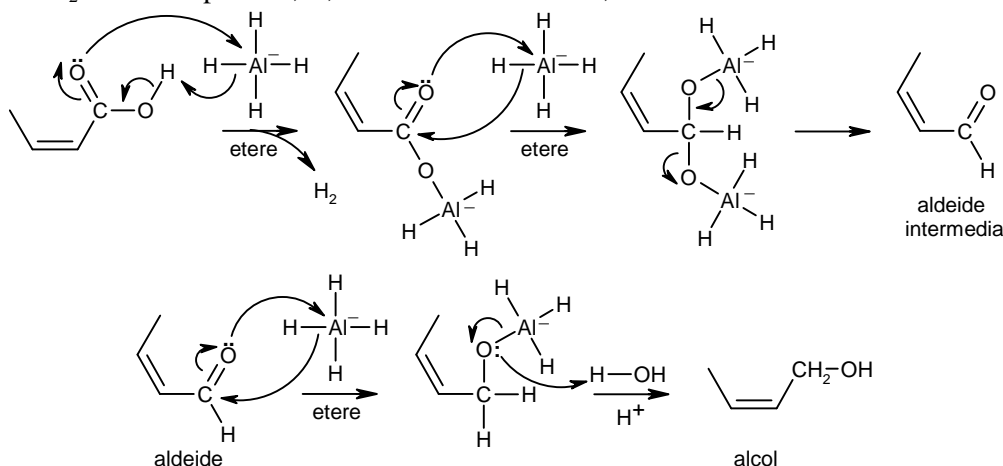
21. Indicare i prodotti della seguente reazione:



- A) cis-CH₃CH=CH-CH₂OH (prodotto principale) + CH₃CH₂CH₂CH₂OH (p. secondario)
 B) cis-CH₃CH=CH-CHO (prodotto principale) + CH₃CH₂CH₂CH₂OH (p. secondario)
 C) CH₃CH₂CH₂CH₂OH (prodotto principale) + cis-CH₃CH=CHCHO (p. secondario)
 D) (cis-CH₃CH=CH-COO)₃Al (unico prodotto)

21. Soluzione

Il LiAlH₄, seppur lentamente, riduce gli acidi carbossilici ad alcoli e la reazione non si può arrestare all'aldeide intermedia. Il LiAlH₄ non riduce il doppio legame, nemmeno se, come in questo caso, è coniugato col carbonile, quindi l'unico prodotto è cis-CH₃CH=CH-CH₂OH. Le risposte B, C, D sono del tutto errate, ma non è corretta nemmeno A. (Risposta X)



22. Per una data quantità di soluto, ad una data temperatura e a una data pressione:

- A) il calore di soluzione progressivamente decresce (in valore assoluto) con l'aumentare della diluizione per via del calore di diluizione
 B) il calore di soluzione non dipende dalla quantità di solvente in cui è sciolta
 C) il calore di soluzione è sempre di segno opposto rispetto al calore di diluizione
 D) il calore di soluzione dipende dalla quantità di solvente in cui è sciolta per via del calore di diluizione

22. Soluzione

In una soluzione ideale, l'entalpia di soluzione è nulla, ma nelle soluzioni reali bisogna considerare l'entalpia della rottura dei legami soluto-soluto e solvente-solvente e l'entalpia di formazione dei nuovi legami solvente-soluto. L'entalpia di soluzione poi, dipende dalla quantità di solvente per via del calore di diluizione. (Risposta D)

23. Considerare l'equilibrio di decomposizione di CaCO₃: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

quindi immaginare quattro recipienti in ciascuno dei quali sia stato introdotto uno dei seguenti sistemi:

- (a) CaCO₃ puro (b) CaO e una P di CO₂ maggiore del valore di K_p
 (c) CaCO₃ e una P di CO₂ maggiore del valore di K_p (d) CaCO₃ e CaO.

Indicare quindi l'esperimento in cui non si può raggiungere l'equilibrio scritto sopra:

- A) solo a e b possono raggiungere l'equilibrio B) tutti possono raggiungere l'equilibrio tranne c
 C) tutti possono raggiungere l'equilibrio tranne b D) tutti possono raggiungere l'equilibrio tranne d

23. Soluzione

Tutti possono raggiungere la pressione di CO₂ di equilibrio tranne c perchè la CO₂ in eccesso non trova CaO con cui reagire. (Risposta B)

24. In un recipiente che si trova alla temperatura di 472 °C si pone una miscela di idrogeno, azoto e ammoniaca. Raggiunto l'equilibrio, la composizione della miscela è: [H₂] = 0,1207 M; [N₂] = 0,0402 M; [NH₃] = 0,00272 M. Indicare il valore di K_c a 472 °C:

- A) 0,168 B) 0,210 C) 0,558 D) 0,105

24. Soluzione

La reazione è: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ $K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3 = 0,00272^2 / 0,042 \cdot 0,1207^3 = 0,100$. (Risposta D)

25. In una cella elettrolitica si svolge l'elettrolisi di una soluzione acquosa di CuCl_2 a 25 °C. Indicare i prodotti di reazione del processo di elettrolisi, immaginando che esso avvenga in condizioni standard, a 25 °C, e in assenza di sovratensioni. Utilizzare le tabelle allegate al fascicolo.

- A) si forma $\text{Cu}_{(s)}$ e si sviluppa $\text{Cl}_{2(g)}$ B) si forma $\text{Cu}_{(s)}$ e si sviluppa $\text{O}_{2(g)}$
 C) si forma $\text{Cu}_{(s)}$ e si sviluppa $\text{H}_{2(g)}$ D) si sviluppano O_2 e Cl_2

25. Soluzione

$$E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = +1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = +1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0,00 \text{ V}$$

La specie che è più facile ridurre tra Cu^{2+} e H^+ è il rame ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$) per cui si forma Cu metallico.

La specie più facile da ossidare tra O^{2-} e Cl^- è l'ossigeno dell'acqua ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) per cui si forma O_2 gassoso. (Risposta B)

26. Quando si scioglie acido benzoico puro ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ 0,55 g) in benzene (32,0 g) si determina per la soluzione un punto di congelamento che è 0,36 °C più basso rispetto al punto di congelamento del benzene puro, la cui costante crioscopica molale K_{cr} vale 5,10 °C mol⁻¹ kg. Ciò significa che, in benzene, il peso molecolare (M_r) dell'acido benzoico risulta:

- A) 244,4 in quanto l'acido in soluzione è dimero
 B) 122,2 in quanto il solvente è apolare e impedisce la formazione di ponti a idrogeno
 C) 244,4 in quanto l'acido in soluzione è ionizzato
 D) 366,6 in quanto l'acido è in grado di formare forti legami a ponte di idrogeno in soluzione

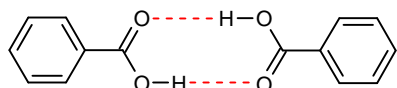
26. Soluzione

L'abbassamento crioscopico vale: $\Delta T = K_{cr} m$ da cui: $m = \Delta T/K_{cr} = 0,36/5,10 = 0,07059 \text{ mol/kg}$.

La massa di acido benzoico in un kg di solvente è: $0,55/0,032 = 17,19 \text{ g/kg}$.

La massa molare dell'acido benzoico in benzene è: $17,19/0,07059 = 243,5 \text{ g/mol}$.

La massa molare di $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ è: $7 \cdot 12 + 6 + 32 = 122 \text{ g/mol}$. L'acido benzoico in benzene è dimero ($244/2 = 122$).



In un solvente apolare, due molecole di acido benzoico si legano tra loro con legami idrogeno, in questo modo i loro gruppi carbossilici hanno interazioni polari intense che non potrebbero avere col solvente. (Risposta A)

27. I catalizzatori eterogenei hanno un ruolo importante nella lotta all'inquinamento urbano, come quello dovuto agli ossidi di carbonio e di azoto (CO , NO), e agli idrocarburi incombusti (C_xH_y):

- A) essi permettono di costruire motori con ridotta produzione di tali gas (CO , NO , C_xH_y) nella combustione
 B) essi trasformano gli ossidi dei gas esausti in CO_2 e N_2O_3 e gli idrocarburi in CO_2 e H_2O
 C) essi non permettono di costruire motori con ridotta produzione di tali gas nella combustione, ma trasformano gli ossidi dei gas esausti in CO_2 e N_2 e gli idrocarburi in CO_2 e H_2O
 D) essi migliorano l'efficienza della combustione dei motori che così producono solo NO e CO ma non idrocarburi incombusti (C_xH_y).

27. Soluzione

I catalizzatori eterogenei non modificano la combustione nei cilindri del motore a scoppio, ma sono posti all'interno delle marmitte catalitiche che trattano i fumi di scarico. Nei cilindri si formano, oltre ai normali prodotti della combustione (CO_2 e H_2O), anche ossido di azoto NO , monossido di carbonio CO e idrocarburi parzialmente incombusti C_xH_y .

NO è instabile e la sua conversione in N_2 e O_2 ($2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$) avviene con l'aiuto del catalizzatore.

CO e C_xH_y vengono fatti reagire con O_2 sul catalizzatore e si ossidano formando CO_2 e H_2O . (Risposta C)

28. Se la prima fase di una reazione è: $\text{Br}_{2(g)} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2 \text{Br}_{(g)}$ (Equilibrio veloce)

Indicare la relazione tra la concentrazione di $\text{Br}_{(g)}$ e quella di $\text{Br}_{2(g)}$.

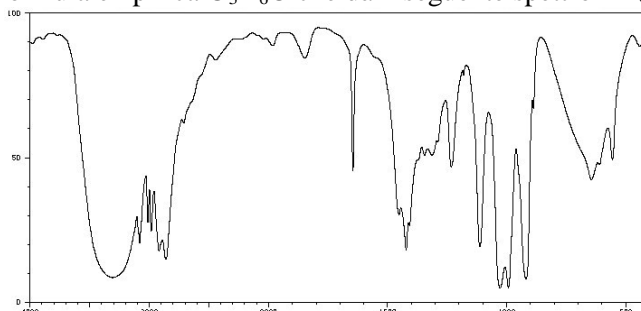
- A) $[\text{Br}] = (k_1/k_{-1}) \cdot [\text{Br}_2]^2$ B) $[\text{Br}] = (k_1/k_{-1}) \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$
 C) $[\text{Br}] = (k_1/k_{-1}) \cdot [\text{Br}_2]$ D) $[\text{Br}] = ((k_1 - k_{-1}) \cdot [\text{Br}_2])^{1/2}$

28. Soluzione

Le due velocità sono: $v_1 = k_1 [\text{Br}_2]$ e $v_{-1} = k_{-1} [\text{Br}]^2$. All'equilibrio le due reazioni procedono con la stessa

velocità: $v_{-1} = v_1$ quindi: $k_{-1} [\text{Br}]^2 = k_1 [\text{Br}_2]$ da cui: $[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2]}$ (Risposta B)

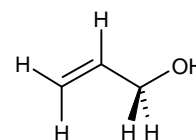
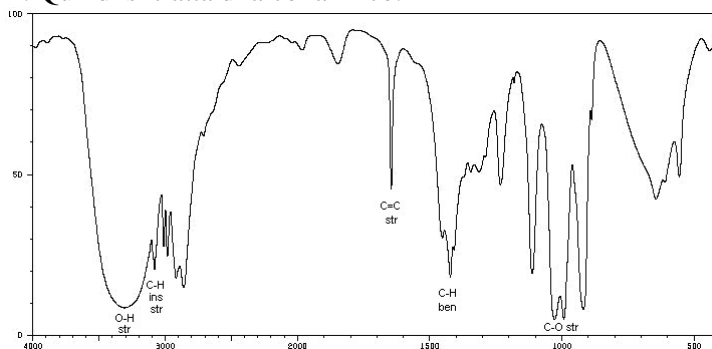
29. Indicare il composto di formula empirica C_3H_6O che dà il seguente spettro IR (in film liquido).



- A) aldeide propionica B) metil vinil etere C) acetone D) alcool allilico

29. Soluzione

La molecola C_3H_6O ha una insaturazione (se fosse satura sarebbe C_3H_8O : $2n + 2 = 2 \cdot 3 + 2 = 8$). L'insaturazione potrebbe essere un doppio legame $C=C$, un carbonile $C=O$ o in anello a tre termini. Dall'esame dello spettro IR si vede che la molecola è un alcool perchè ha un picco largo e arrotondato a 3300 cm^{-1} . Questo esclude il carbonile che del resto è anche escluso perchè manca un picco intenso a 1750 cm^{-1} . La presenza di un doppio legame si vede dai due segnali di stretching del $C-H$ insaturo a 3100 cm^{-1} e del doppio legame $C=C$ a 1650 cm^{-1} . Quindi si tratta di alcool allilico. (Risposta D)

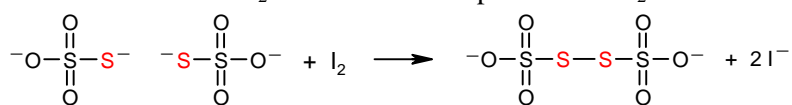


30. Per la determinazione dell'ossigeno disciolto (O.D.), un volume noto (500 mL) del campione di H_2O ha richiesto un piccolo volume di una soluzione acquosa di $Na_2S_2O_3$ (2,35 mL 0,05 M) per titolare tutto lo I_2 che il campione ha liberato. Indicare la concentrazione di O_2 nel campione.

- A) 1,88 mg/L B) 3,76 mg/L C) 7,52 mg/L D) 1,32 mL/L

30. Soluzione

La determinazione dell'ossigeno disciolto O.D. si esegue riducendo O_2 con Mn^{2+} che diventa $MnO(OH)_2$ che a sua volta ossida I^- a I_2 . La reazione complessiva è: $O_2 + 4 I^- + 2 H_2O \rightarrow 4 OH^- + 2 I_2$.



Ogni molecola di iodio reagisce poi con due molecole di tiosolfato per formare tetratossato e due ioni ioduro. In totale servono quattro molecole di tiosolfato per ogni O_2 .

Le moli di tiosolfato sono $n = M \cdot V = 0,05 \cdot 2,35 = 0,1175$ mmol. Le moli di O_2 sono: $0,1175/4 = 0,02938$ mmol. La massa di O_2 è: $32 \cdot 0,02938 = 0,94$ mg. La massa di O_2 in un litro è: $0,94 \cdot 2 = 1,88$ mg/L. (Risposta A)

31. Un acido forte:

- A) non può essere mai spostato da un suo sale per azione di un acido debole
 B) può essere spostato da un suo sale per azione di un acido debole, purché sia piccolissima la costante del prodotto di solubilità del sale che l'acido debole viene a formare
 C) può essere spostato da un suo sale per azione di un acido debole, purché sia altissima la costante del prodotto di solubilità del sale che l'acido debole viene a formare
 D) può essere spostato da un suo sale per azione di un acido debole, purché la costante del prodotto di solubilità del sale che l'acido debole viene a formare sia maggiore di 10^{-3} .

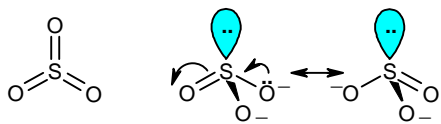
31. Soluzione

Si consideri la reazione: $NiCl_2 + 2 HCN \rightarrow Ni(CN)_2 + 2 HCl$ Questa è spostata a destra perchè l'acido debole HCN forma con il Ni^{2+} un sale poco solubile $Ni(CN)_2$. ($K_{ps} = 3,0 \cdot 10^{-23}$) (Risposta B)

32. Indicare tra SO_3 e SO_3^{2-} , la specie per la quale si può prevedere il legame più corto tra zolfo e ossigeno:

- A) SO_3
 B) SO_3^{2-}
 C) i legami sono uguali
 D) non esiste un modo razionale per la previsione

32. Soluzione



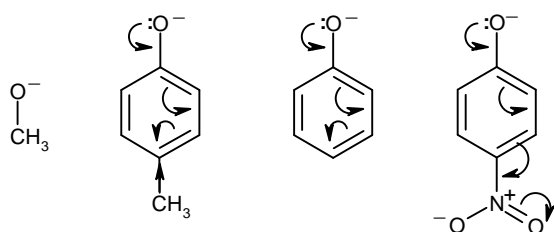
SO_3 è una molecola planare con 3 doppi legami S=O.

SO_3^{2-} , invece, è uno ione piramidale con un doppio legame S=O e due legami singoli S-O. Questi però, per risonanza, sono equivalenti, ciascun legame ha solo 1/3 di carattere di doppio legame. Quindi i legami S-O sono più corti in SO_3 . (Risposta A)

33. Indicare la sequenza in cui l'acidità dei seguenti composti è crescente:

- A) metanolo < p-nitrofenolo < fenolo < p-metilfenolo
 B) metanolo < fenolo < p-nitrofenolo < p-metilfenolo
 C) metanolo < p-metilfenolo < fenolo < p-nitrofenolo
 D) metanolo < p-nitrofenolo < p-metilfenolo < fenolo

33. Soluzione



Il metanolo è inutilmente in lizza perchè è il meno acido in ogni risposta. L'OH del fenolo è più acido di quello di un alcol alchilico perchè, dopo che ha perso H^+ , la carica negativa dell'ossigeno può distribuirsi per risonanza in tre posizioni dell'anello benzenico. Tra i fenoli proposti dall'esercizio, il più acido è il para-nitrofenolo perchè il nitrogruppo elettron-attrattore stabilizza ulteriormente la carica negativa. (Risposta C)

34. Indicare il valore della costante di equilibrio K_{eq} a 25°C della reazione di decomposizione del perossido di idrogeno: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2$ sapendo che a 25°C i valori di ΔG_f° per $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$ e per $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ valgono rispettivamente -120 kJ mol^{-1} e -232 kJ mol^{-1} .

- A) $4,5 \cdot 10^{-19}$ B) 1 C) $1,58 \cdot 10^{45}$ D) $4,5 \cdot 10^{19}$

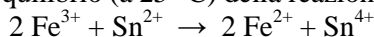
34. Soluzione

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = \Delta G^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})} + 0,5 \Delta G^\circ_{f(\text{O}_2)} - \Delta G^\circ_{f(\text{H}_2\text{O}_2)} = -232 + 0 + 120 = -112 \text{ kJ/mol}$$

Dalla relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ si ottiene: $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = 112000/8,31 \cdot 298 = 45,23$

Da cui: $K = e^{45,23} = 4,4 \cdot 10^{19}$. (Risposta D)

35. Indicare il valore della costante di equilibrio (a 25°C) della reazione:



I potenziali standard (a 25°C) delle due coppie sono: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,150 \text{ V}$.

- A) $K = 10^{21}$ B) $K = 10^{-21}$ C) $K = 21$ D) $K = 210$

35. Soluzione

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}} - E^\circ_{\text{Sn}} = +0,771 - 0,150 = +0,621 \text{ V}. \quad \Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K = -nF \Delta E^\circ$$

Da cui: $\ln K = nF \Delta E^\circ/RT = 2 \cdot 96485 \cdot 0,621/8,31 \cdot 298 = 48,39$. $K = e^{48,39} = 1,04 \cdot 10^{21}$. (Risposta A)

36. In una pila redox, se la differenza tra i potenziali standard dell'elettrodo riportato a destra, nello schema rappresentativo della cella, e quello riportato a sinistra:

- A) è praticamente zero, all'equilibrio i prodotti sono trascurabili rispetto ai reagenti
 B) è notevolmente diversa da zero, la reazione è praticamente spostata del tutto a destra
 C) è notevolmente diversa da zero e positiva, la reazione è spostata del tutto a sinistra
 D) è notevolmente diversa da zero e negativa, la reazione è spostata del tutto a destra

36. Soluzione

Se $\Delta E = 0$, la reazione è già all'equilibrio (anche ΔG è zero), la quantità dei prodotti non aumenta, ma non è zero. Se ΔE è molto diversa da zero (per definizione $\Delta E > 0$) la reazione è tutta spostata a destra ($\Delta G < 0$). (Risposta B)

37. Il prodotto ionico dell'acqua cresce con il crescere della temperatura, secondo la legge di Le Chatelier:
- A) perché il processo di ionizzazione è esotermico
 - B) e il calore assorbito nella ionizzazione è uguale a quello emesso nella neutralizzazione di un acido debole con una base debole
 - C) e il calore assorbito nella ionizzazione è maggiore di quello emesso nella neutralizzazione di un acido forte con una base forte
 - D) perché il processo di ionizzazione è endotermico

37. Soluzione

La reazione: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ è endotermica, un aumento di temperatura la sposta a destra. (Risposta D)

38. Indicare la concentrazione (in ppm v:v) di vapor d'acqua in un campione di aria se la pressione parziale dell'acqua è 0,800 torr e la pressione totale è 735 torr.

- A) $1,088 \cdot 10^{-3}$ ppm
- B) $1,088 \cdot 10^3$ ppm
- C) $1,088 \cdot 10^4$ ppm
- D) $1,088 \cdot 10^2$ ppm

38. Soluzione

Il volume parziale è direttamente proporzionale al numero di moli e alla pressione parziale: $V_v/V = n_v/n = P_v/P$
 $V_v/V = 0,800/735 = 1,088 \cdot 10^{-3}$. Moltiplicando per 10^6 si ottengono ppm: $1,088 \cdot 10^3$ ppm. (Risposta B)

39. Il BaSO_4 , un sale usato anche nella formulazione di vernici.

- A) è tossico come tutti i sali di bario
- B) è più tossico del carbonato
- C) è atossico perché è insolubile e non è assorbito nell'intestino
- D) è assorbito nell'intestino degli animali ma non è tossico

39. Soluzione

Soluzioni di BaSO_4 vengono ingerite come liquido di contrasto nella diagnostica medica dell'intestino e questo è possibile perché il BaSO_4 non è assorbito nell'intestino ed è atossico. (Risposta C)

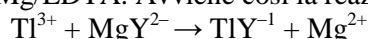
40. Indicare nell'ordine quanti tipi fondamentali di vibrazioni possiede HCN e quanti sono attivi nell'infrarosso:

- A) 4, tutti attivi nell'IR
- B) 3, tutti attivi nell'IR
- C) 4, di cui 3 attivi nell'IR
- D) 3, di cui 2 attivi nell'IR

40. Soluzione

I gradi di libertà vibrazionali in una molecola lineare sono: $3n-5$. Per HCN (3 atomi) ci sono 4 modi di vibrazione ($3 \cdot 3 - 5 = 4$). Questi sono: stiramento C-H, stiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, piegamento dell'angolo H-C-N sul piano xy e piegamento dello stesso angolo sul piano perpendicolare xz. Tutti e 4 sono attivi all'IR perché fanno cambiare il momento dipolare (non sono simmetrici), anche se i due piegamenti sono degeneri. (Risposta A)

41. Il tallio contenuto in un campione di topicida (9,76 g) è stato ossidato a Tl(III) e trattato con un eccesso non quantificato di una soluzione acquosa di Mg/EDTA. Avviene così la reazione:



Per titolare il Mg^{2+} liberato sono stati usati 13,34 mL di EDTA 0,03560 M. Pertanto la percentuale di Tl, espressa come Tl_2SO_4 (massa molare di $\text{Tl}_2\text{SO}_4 = 504,8 \text{ g mol}^{-1}$) nel campione è pari a:

- A) 2,456%
- B) 0,9926%
- C) 3,759%
- D) 1,228%

41. Soluzione

Le moli di EDTA che hanno titolato il Mg^{2+} sono: $n = M \cdot V = 0,0356 \cdot 13,34 = 0,475 \text{ mmol}$.

Queste corrispondono alle moli di Mg^{2+} e di Tl^{3+} . Le moli di Tl_2SO_4 sono la metà: $0,475/2 = 0,2375 \text{ mol}$.

La massa di Tl_2SO_4 è: $0,2375 \cdot 504,8 = 119,9 \text{ mg}$ (0,1199 g)

La % di Tl_2SO_4 nel campione è: $0,1199/9,76 = 1,228\%$.

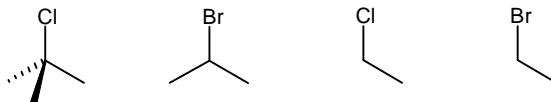
(Risposta D)

42. Disporre gli alogenuri in senso crescente di reattività nella sintesi degli eteri secondo Williamson.

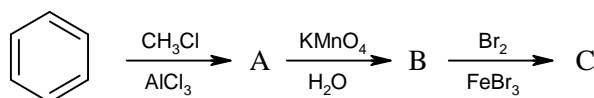
- A) cloroetano < bromoetano < 2-bromopropano < 2-cloro-2-metilpropano
 B) 2-cloro-2-metilpropano < 2-bromopropano < cloroetano < bromoetano
 C) bromoetano < 2-cloro-2-metilpropano < 2-bromopropano < cloroetano
 D) cloroetano < 2-cloro-2-metilpropano < 2-bromopropano < bromoetano

42. Soluzione

Nella sintesi di Williamson un alcossido reagisce con un alogenuro con una SN2 per formare un etere. Gli alogenuri meno sostituiti danno più facilmente SN2, inoltre il bromo è un miglior gruppo uscente del cloro. Il 2-cloro-2-metilpropano non reagisce perché è un alogenuro terziario, il 2-bromopropano reagisce lentamente (è secondario), poi vengono, nell'ordine, i due alogenuri primari cloroetano e bromoetano. (Risposta B)



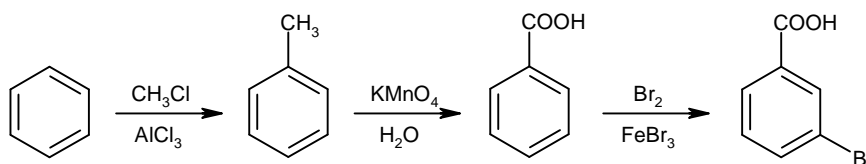
43. Indicare i prodotti A, B, C nella serie di reazioni:



- A) A = toluene; B = ac. benzoico; C = ac. metabromobenzoico
 B) A = toluene; B = aldeide benzoica; C = aldeide metabromobenzoica
 C) A = clorobenzene; B = p-chinone; C = clorobromochinone
 D) A = xilene; B = fenolo; C = metabromofenolo

43. Soluzione

La prima reazione è un'alchilazione di Friedel-Crafts che produce toluene, l'ossidazione con permanganato trasforma in carbossile il metile del toluene formando acido benzoico. La terza reazione è un'alogenazione dell'anello che è orientata in meta dal carbossile, disattivante e meta orientante. Si forma acido metabromobenzoico. (Risposta A)



44. Il ΔH_f° di $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ vale $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25°C , mentre il calore specifico medio dell'acqua nell'intervallo $25-100^\circ\text{C}$ è $4,19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e il calore latente molare di evaporazione a 100°C è $40,65 \text{ kJ mol}^{-1}$. Indicare il ΔH_f° di $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ a 100°C .

- A) $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ B) $+239,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ C) $-245,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ D) $-239,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

44. Soluzione

$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(g)} 100^\circ\text{C}) = \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)} 25^\circ\text{C}) + 75 \cdot c \cdot 18 + \Delta H_{ev}$
 $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(g)} 100^\circ\text{C}) = -285800 + 75 \cdot 4,19 \cdot 18 + 40650 = -239,5 \text{ kJ/mol}$. (Risposta D)

45. Indicare l'unica affermazione corretta.

- A) l'energia dell'universo diventa meno utilizzabile perché immagazzinata a T sempre inferiore
 B) per una soluzione ideale tutte le grandezze termodinamiche di mescolamento sono nulle
 C) l'entropia dell'universo non cambia quando un sistema subisce una trasformazione adiabatica
 D) se un sistema subisce una trasformazione durante la quale la sua entropia non varia, tale trasformazione deve essere necessariamente adiabatica reversibile

45. Soluzione

L'energia può essere estratta più facilmente se vi è una buona differenza di temperatura tra la sorgente calda e quella fredda. Il rendimento di un ciclo ideale (Carnot) è infatti: $\eta = (T_c - T_f)/T_c$. Se l'energia è immagazzinata a temperature sempre più basse, diminuisce $T_c - T_f$ e diventa più difficile estrarre energia. (Risposta A)

L'affermazione B è errata perché, nel mescolamento, l'entropia (il disordine) aumenta sempre.

L'affermazione C è errata perché, l'entropia dell'universo non cambia solo se il sistema subisce una trasformazione adiabatica e reversibile.

L'affermazione D è errata perché ΔS del sistema non cambia in una qualsiasi trasformazione adiabatica ($dQ = 0$).

46. Indicare la quantità di energia elettrica richiesta per produrre una massa di Al pari a $1,0 \cdot 10^3$ kg, mediante elettrolisi di un sale di Al^{3+} applicando una tensione di 4,50 V. (1 kWh = $3,6 \cdot 10^6$ J).

- A) $1,07 \cdot 10^{10}$ kWh
 B) $1,07 \cdot 10^4$ kWh
 C) $1,34 \cdot 10^4$ kWh
 D) $2,68 \cdot 10^4$ kWh

46. Soluzione

Le moli di Al sono: $1,0 \cdot 10^3 \cdot 10^3 / 26,98 = 3,706 \cdot 10^4$ mol. Le moli di elettroni sono il triplo ($\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al}$): $3,706 \cdot 10^4 \cdot 3 = 1,112 \cdot 10^5$ mol. I coulomb sono: $1,112 \cdot 10^5 \cdot 96485 = 1,073 \cdot 10^{10}$ C. Se questa corrente deve scorrere in un ora, ogni secondo ne deve scorrere: $1,073 \cdot 10^{10} / 3600 = 2,98 \cdot 10^6$ Ah. I Watt in un ora sono: $W = A \cdot V = 2,98 \cdot 10^6 \cdot 4,5 = 1,34 \cdot 10^7$ Wh cioè $1,34 \cdot 10^4$ kWh. (Risposta C)

47. A 25 °C, il prodotto ionico dell'acqua è $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ perciò:

- A) una mole di ioni OH^- è contenuta in centomila milioni di litri di acqua
 B) sette moli di ioni OH^- e sette moli di ioni H_3O^+ sono contenute in dieci milioni di litri di H_2O
 C) una mole di ioni OH^- è contenuta in dieci milioni di litri di acqua
 D) in 1 L d'acqua pura è presente un centomillesimo di mole di ioni H_3O^+

47. Soluzione

$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ dato che in acqua pura $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ si ha: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$
 In un litro di acqua vi sono 10^{-7} moli di H^+ e altrettante di OH^- cioè una mole di H^+ e una di OH^- ogni (10^7) dieci milioni di litri di acqua. (Risposta C)

48. Per titolare una soluzione acquosa di un acido triprotico (20,0 mL), neutralizzando i tre protoni, si è usato un volume inferiore (19,6 mL) di una soluzione di NaOH 0,100 M. Indicare la molarità dell'acido:

- A) 0,0654 B) 0,0327 C) 0,167 D) 0,300

48. Soluzione

Le moli al punto di equivalenza sono uguali: $M \cdot V = M_1 V_1$ da cui $M = M_1 V_1 / V = 0,1 \cdot 19,6 / 20 =$ la molarità degli H^+ dell'acido è 0,098, dato che è triprotico, la molarità dell'acido è $0,098 / 3 = 0,0327 \text{ M}$. (Risposta B)

49. Indicare la percentuale di ionizzazione dell'acido HOCl in una soluzione 0,02 M, a 25 °C, se la sua K_a vale $4 \cdot 10^{-8}$ alla stessa temperatura.

- A) $0,72 \cdot 10^{-1} \%$ B) $2,82 \cdot 10^{-1} \%$ C) $1,41 \cdot 10^{-1} \%$ D) $0,36 \cdot 10^{-1} \%$

49. Soluzione

La reazione è: $\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ $K_a = [\text{H}^+][\text{ClO}^-] / [\text{HOCl}]$

Moli iniziali C 0 0

Moli finali $C(1-\alpha)$ αC αC $K_a = \alpha^2 C$ da cui: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-8}}{0,02}} = 1,41 \cdot 10^{-3}$

Esprimendo α come % si ottiene: $1,41 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 1,41 \cdot 10^{-1} \%$ (0,141%). (Risposta C)

50. Indica l'affermazione ERRATA:

- A) i processi bimolecolari sono sempre del secondo ordine
 B) i processi trimolecolari sono sempre del terzo ordine
 C) tutte le reazioni del secondo ordine sono generate da processi elementari bimolecolari
 D) non tutte le reazioni del terzo ordine sono generate da processi elementari trimolecolari

50. Soluzione

La molecolarità si riferisce al numero di molecole che partecipano ad una reazione elementare in base al meccanismo di reazione ipotizzato, mentre l'ordine di reazione è un dato sperimentale che si ricava da misurazioni della velocità di reazione. In una reazione elementare molecolarità e ordine di reazione coincidono, mentre in una reazione a più stadi ogni singolo passaggio ha la sua molecolarità, mentre l'ordine di reazione della reazione complessiva va determinato sperimentalmente ed è legato al passaggio lento.

Affermazione A e B prive di significato. Affermazione C errata. Affermazione D esatta. (Risposta X)

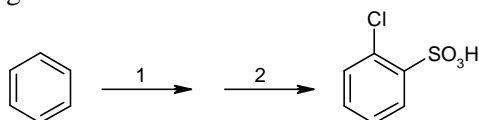
51. Le sostanze A e B analizzate con una colonna gascromatografica di 30 m, hanno tempi di ritenzione in GLC di 16,40 min e 17,63 min rispettivamente. Tenendo conto che le ampiezze dei picchi alla base di A e B risultano di 1,11 e 1,21 min, indicare la risoluzione dei composti A e B nella colonna, il numero medio di piatti teorici e l'altezza del piatto.

- A) 1,06 $3,44 \cdot 10^3$ 8,71 mm
 B) 0,530 $1,21 \cdot 10^3$ 24,8 mm
 C) 1,23 $1,39 \cdot 10^4$ 0,215 mm
 D) 2,00 $2,91 \cdot 10^3$ 10,3 mm

51. Soluzione

La risoluzione vale: $\Delta t / (W_2/2 + W_1/2) = (17,63 - 16,40) / (1,11/2 + 1,21/2) = 1,23 / 1,16 = 1,06$. (Risposta A)

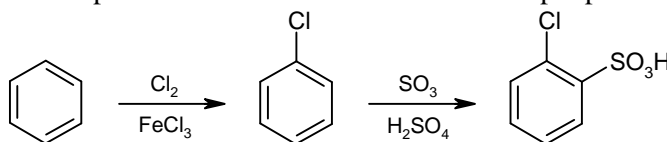
52. Indicare i reagenti 1 e 2 nella seguente sintesi:



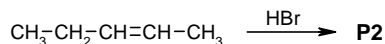
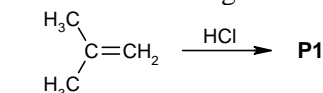
- I = CH_3Cl , AlCl_3 II = SO_3 , H_2SO_4 III = Cl_2 , FeCl_3 IV = SOCl_2
 A) 1 = I 2 = IV B) 1 = III 2 = IV C) 1 = III 2 = II D) 1 = II 2 = III

52. Soluzione

Nella molecola finale i sostituenti sono: cloro (orto para-orientante) e gruppo solfonico (disattivante meta-orientante). Per avere i sostituenti in posizione orto è necessario introdurre per primo il cloro. (Risposta C)



53. Indicare i prodotti P1 e P2 che si formano nelle due seguenti reazioni:



a = 2-cloro-2-metilpropano; b = 1-cloro-2-metilpropano; c = 2-bromopentano; d = 3-bromopentano

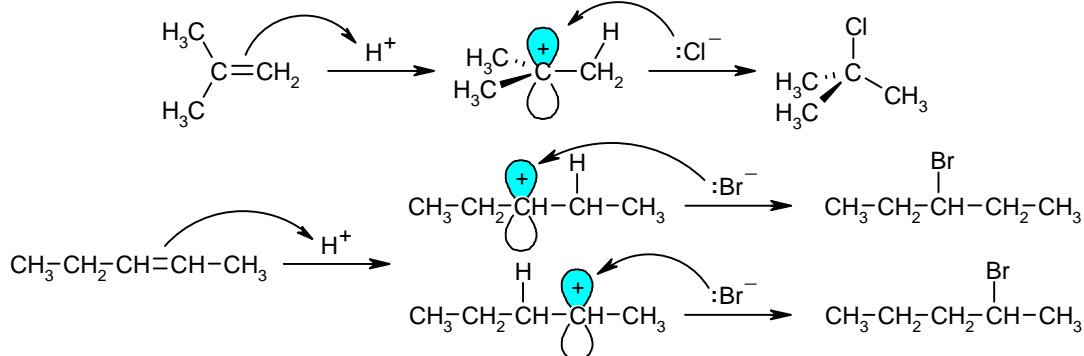
- A) P1 = a P2 = c + d
 B) P1 = b P2 = c + d
 C) P1 = a + b P2 = c
 D) P1 = a + b P2 = d

53. Soluzione

Le reazioni di addizione al doppio legame di acidi alogenidrici sono addizioni elettrofile che obbediscono alla regola di Markovnikov, cioè passano attraverso il carbocatione intermedio più sostituito.

Nella prima reazione, l'attacco di H^+ al doppio legame forma un carbocatione terziario sul C2 (piuttosto di uno primario sul C1), quindi la molecola finale è esclusivamente 2-cloro-2-metilpropano.

Nella seconda reazione, si può formare un carbocatione secondario sia sul C2, sia sul C3, quindi non c'è un solo prodotto favorito e si formano sia 2-bromopentano, sia 3-bromopentano. (Risposta A)



54. Indicare, tra i seguenti, i metalli che possono fornire protezione catodica al ferro:

Al, Cu, Ni, Zn, Mg.

- A) Al, Cu, Zn B) Al, Zn, Mg C) Cu, Ni, Zn, Mg D) Ni, Zn, Mg

54. Soluzione

I metalli che possono fornire protezione catodica al ferro sono quelli che hanno una maggiore tendenza a ossidarsi rispetto al ferro e quindi hanno un potenziale di riduzione E° inferiore a $-0,44$ V (Al, Zn, Mg), mentre sono esclusi Cu e Ni. Quando i metalli protettivi si ossidano, rilasciano elettroni che arrivano al ferro, lo caricano negativamente e gli impediscono di rilasciare i propri elettroni e di ossidarsi. (Risposta B)

55. Indicare la sequenza in cui gli acidi sono in ordine crescente di acidità.

- A) $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{FCOOH} < \text{CH}_2\text{ClCOOH} < \text{CHCl}_2\text{COOH} < \text{CCl}_3\text{COOH}$
 B) $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{ICOOH} < \text{CH}_2\text{ClCOOH} < \text{CHCl}_2\text{COOH} < \text{CCl}_3\text{COOH}$
 C) $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{ClCOOH} < \text{CHCl}_2\text{COOH} < \text{CCl}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{ICOOH}$
 D) $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{ClCOOH} < \text{CH}_2\text{ICOOH} < \text{CHCl}_2\text{COOH} < \text{CCl}_3\text{COOH}$

55. Soluzione

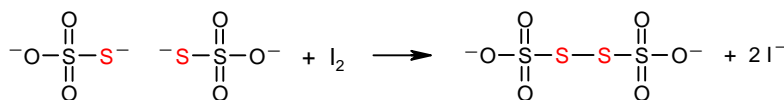
L'acidità degli acidi carbossilici aumenta se la carica negativa del carbossilato è stabilizzata per effetto induttivo. Questo accade quando ci sono sostituenti elettron-attrattori sul carbonio vicino al carbossile, e l'acidità aumenta con l'elettronegatività dei sostituenti e con il loro numero. Le sequenze A e D sono errate perchè hanno il secondo acido che è più acido del terzo; la sequenza C è errata perchè il quarto acido è più acido del quinto.

La sequenza B è corretta: il meno acido è l'acido acetico CH_3COOH , poi viene CH_2ICOOH con uno iodio in alfa, poi CH_2ClCOOH con un cloro in alfa, poi CHCl_2COOH con due clori in alfa e infine viene CCl_3COOH , acido tricloroacetico, che ha tre atomi di cloro sul carbonio in alfa. (Risposta B)

56. Nelle titolazioni iodometriche, si sfrutta tra l'altro la reazione tra lo iodio e lo ione tiosolfato. Nella reazione, lo iodio è ridotto a ione:

- A) ioduro e lo ione tiosolfato è ossidato a ione tetrationato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)
 B) ioduro e lo ione tiosolfato è ossidato a ione solfato (SO_4^{2-})
 C) I_3^- e lo ione tiosolfato è ossidato a ione solfato (SO_4^{2-})
 D) I_3^- e lo ione tiosolfato è ossidato a ione $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

56. Soluzione



Lo iodio I_2 in soluzione acquosa è presente come ione I_3^- , quindi C e D sono errate. Lo iodio ossida il tiosolfato a tetrationato formando un ponte disolfuro. (Risposta A)

57. Uno studente lava un precipitato di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-11}$) 10 volte più del necessario con H_2O distillata (20 mL alla volta). La massa di precipitato perduta per effetto di tali lavaggi eccessivi è:

- A) 1,44 mol B) 1,68 mg C) 0,28 g D) 0,20 mg

57. Soluzione

La reazione è: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = s (2s)^2$ $K_{ps} = 4s^3$
 da cui: $s = (K_{ps}/4)^{1/3} = (1,2 \cdot 10^{-11}/4)^{1/3} = 1,44 \cdot 10^{-4}$ M. Se i normali lavaggi sono 2, lo studente lava 10 volte in più, quindi usa $20 \cdot 12 = 240$ mL di acqua. Le moli perse in 240 mL sono: $1,44 \cdot 10^{-4} \cdot 0,24 = 3,46 \cdot 10^{-5}$ mol.
 La massa molare di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è: $24,3 + 34 = 48,3$ g/mol. La massa persa è: $3,46 \cdot 10^{-5} \cdot 48,3 = 1,67$ mg. (Risposta B)

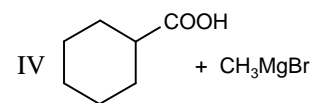
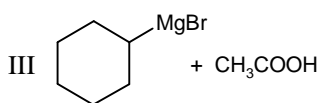
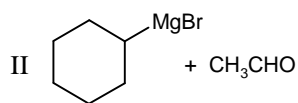
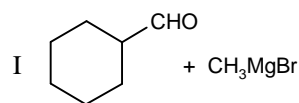
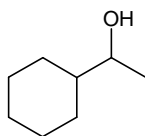
58. Le proteine funzionano come tamponi in quanto sono formate da:

- A) amminoacidi con gruppi carbossilici
 B) amminoacidi in grado di formare un numero elevato di legami a ponte d'idrogeno
 C) amminoacidi legati con legame peptidico, la cui idrolisi consuma ioni idrogeno o ioni ossidrilici
 D) un numero rilevante di AA con gruppi funzionali aventi differenti pK

58. Soluzione

In una catena proteica solo il primo e l'ultimo degli amminoacidi hanno il gruppo funzionale in alfa libero, mentre gli altri sono tutti impegnati nei legami peptidici. Molti amminoacidi, però hanno gruppi funzionali acidi o basici in catena laterale e questi hanno un effetto tampone in rapporto alla loro pK_a . (Risposta D)

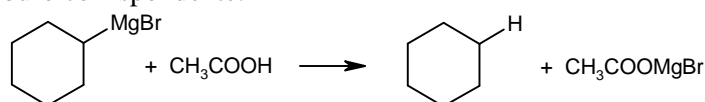
59. Mostrare come si può ottenere il seguente alcol usando un reattivo di Grignard:



- A) I oppure II
 B) I oppure IV
 C) II oppure IV
 D) III oppure IV

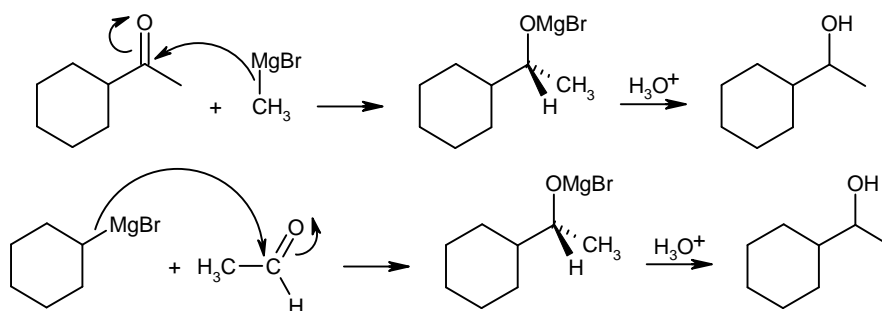
59. Soluzione

Le reazioni III e IV sono errate perchè il reattivo di Grignard è estremamente basico e si distrugge reagendo con gli acidi formando l'idrocarburo corrispondente.



Le reazioni I e II producono l'alcol desiderato.

(Risposta A)



60. Condizione necessaria e sufficiente perché una molecola sia chirale è che:

- A) contenga almeno un atomo di carbonio asimmetrico
 B) contenga uno o più centri stereogenici
 C) non sia sovrapponibile alla propria immagine speculare
 D) contenga un numero dispari di centri stereogenici

60. Soluzione

Se una molecola contiene un carbonio asimmetrico è chirale, ma ci sono anche molecole che hanno un atomo asimmetrico diverso dal carbonio e sono chirali. La definizione più generale è la C, cioè la molecola deve essere asimmetrica, non sovrapponibile alla sua immagine speculare. (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato