

Giochi della Chimica 2006

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Indicare la massa percentuale di O nel salicilato di sodio ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$).

- A) 30,0% B) 30,8% C) 52,5% D) 21,3%

1. Soluzione

La massa molare di $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ è: $23 + 7 \cdot 12 + 5 + 48 = 160$ g/mol. La % di O è: $48/160 = 30,0\%$. (Risposta A)

2. Se si scaldano 4,78 g di solfato di calcio idrato, restano 3,08 g di CaSO_4 . Indicare la formula del sale idrato.

- A) $\text{CaSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ B) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ C) $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ D) $\text{CaSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

2. Soluzione

La massa molare di CaSO_4 è: $40 + 32 + 64 = 136$ g/mol. Le moli di CaSO_4 sono: $3,08/136 = 22,65$ mmol.

La massa di H_2O eliminata è: $4,78 - 3,08 = 1,7$ g. Le moli di H_2O sono $1,7/18 = 94,44$ mmol.

Le moli di H_2O per ogni CaSO_4 sono: $94,44/22,65 = 4$: il sale è $\text{CaSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. (Risposta D)

3. Date le seguenti semireazioni con i relativi potenziali E° :

semireazione	E° (V)
fumarato + $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow$ succinato	0,031
ossalacetato + $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow$ malato	-0,166
piruvato + $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow$ lattato	-0,185
acetaldeide + $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow$ etanolo	-0,197
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow$ NADH	-0,320
acetacetato + $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow$ β -idrossibutirrato	-0,346

indicare quale tra le reazioni seguenti procede nel verso indicato (dai reagenti ai prodotti). Si assumano condizioni standard, la presenza di appropriati enzimi e i valori dati di E° .

- A) malato + $\text{NAD}^+ \rightarrow$ ossalacetato + NADH + H^+
 B) piruvato + β -idrossibutirrato \rightarrow lattato + acetacetato
 C) malato + piruvato \rightarrow ossalacetato + lattato
 D) acetaldeide + succinato \rightarrow etanolo + fumarato

3. Soluzione

La coppia con E° più alto si riduce mentre quella con E° minore si ossida. Questo accade solo nella reazione B dove il piruvato si riduce (E° più alto) a spese del β -idrossibutirrato che si ossida (E° minore). (Risposta B)

4. Un solido bianco a 25°C ha un alto punto di fusione e si scioglie in acqua. La sua soluzione acquosa conduce la corrente elettrica, perciò, la sostanza può essere:

- A) HBr B) CaCl_2 C) CS_2 D) SiO_2

4. Soluzione

HBr e CS_2 sono liquidi a 25°C . SiO_2 è solido, ma è insolubile in acqua. Resta CaCl_2 che in acqua si dissocia in ioni e conduce la corrente elettrica. (Risposta B)

5. Il tiosolfato di sodio anidro:

- A) non si può usare come standard primario
 B) si può usare come standard primario se ottenuto dal pentaidrato per ebollizione con metanolo, filtrazione ed essiccamento
 C) si può usare come standard primario se ottenuto dal pentaidrato per ebollizione con etanolo al 90%, filtrazione ed essiccamento
 D) si può usare come standard primario solo in soluzione acida dove il tiosolfato è particolarmente stabile

5. Soluzione

Si può rispondere alla domanda anche senza conoscere questo dettaglio. Il tiosolfato di sodio anidro si può usare come standard primario, ma bisogna conservarlo con cura, infatti può reagire con ossigeno in presenza di metalli in tracce come Cu^{2+} , è degradato dai batteri e soffre l'ambiente acido che lo decompone in zolfo e solfito.

Le risposte A e D, quindi, sono errate. Anche la risposta C è errata perchè per preparare un sale anidro non ha senso farlo bollire con etanolo al 90% che contiene il 10% di acqua. Resta solo la risposta B. (Risposta B)

6. Indicare quante moli di K_2HPO_4 si devono aggiungere a 100 ml di una soluzione di KH_2PO_4 0,1 M per ottenere una soluzione tampone a $pH = 7$ a $25^\circ C$. ($H_2PO_4^- + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $K_a = 5 \cdot 10^{-8}$)
 A) 1,0 mmol B) 5,0 mmol C) 10 mmol D) 20 mmol

6. Soluzione

Le moli in 100 ml di una soluzione di KH_2PO_4 0,1 M sono: $n = M \cdot V = 0,1 \cdot 100 = 10$ mmol.

Il pK_a di $H_2PO_4^-$ è: $pK_a = -\log K_a = -\log(5 \cdot 10^{-8}) = 7,3$. In una soluzione tampone vale: $pH = pK_a - \log[HA]/[A^-]$
 $\log[HA]/[A^-] = pK_a - pH = 7,3 - 7 = 0,3$ da cui: $[HA]/[A^-] = 10^{0,3} = 2$ quindi: $[A^-] = [HA]/2$.

Le moli di K_2HPO_4 da aggiungere sono metà di quelle presenti di KH_2PO_4 : $10/2 = 5,0$ mmol. (Risposta B)

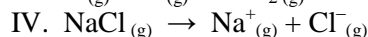
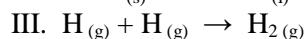
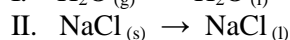
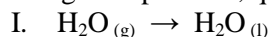
7. Quando 1,398 g di un metallo incognito X reagiscono con l'ossigeno, si formano 1,684 g di X_2O . Indicare di quale metallo si tratta.

A) Ag B) K C) Cr D) Na

7. Soluzione

La massa dell'ossigeno incorporato in X_2O è: $1,684 - 1,398 = 0,286$ g. Le moli di O sono: $0,286/16 = 17,9$ mmol. Le moli di X sono il doppio: $17,9 \cdot 2 = 35,75$ mmol. La MM di X è: $1,398/0,03575 = 39,1$ g/mol (K). (Risposta B)

8. Indicare, tra i seguenti processi, quelli esotermici.



A) I e III B) II, III e IV C) I, III e IV D) I e IV

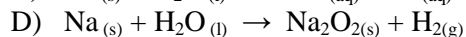
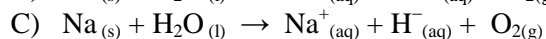
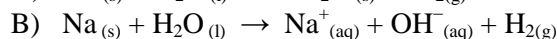
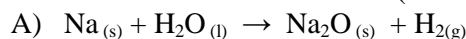
8. Soluzione

$H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ è un processo esotermico: il vapor d' H_2O , condensando, cede il calore latente di evaporazione. Anche $H_{(g)} + H_{(g)} \rightarrow H_{2(g)}$ è un processo esotermico: cede l'energia di legame.

La fusione di $NaCl_{(s)}$ e la dissociazione di $NaCl_{(g)}$, invece, sono endotermici.

(Risposta A)

9. Indicare la reazione corretta (non bilanciata).



9. Soluzione

Il sodio, in acqua, si ossida a Na^+ mentre riduce H^+ ad H_2 .

(Risposta B)

10. Ordinare in base all'ampiezza dell'angolo di legame H-N-H le specie seguenti: NH_4^+ , NH_3 , NH_2^- .



10. Soluzione

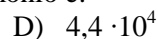
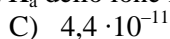
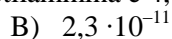
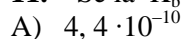
NH_4^+ è tetraedrica e perfettamente simmetrica quindi ha angoli di 109° .

NH_3 ha una disposizione degli orbitali tetraedrica, ma uno degli orbitali ha una coppia di elettroni di non legame, più ingombrante, che comprime gli altri tre orbitali di legame che formano angoli di 107° .

Infine NH_2^- ha due orbitali di non legame che comprimono ulteriormente i due orbitali di legame che formano angoli di 105° . (NH_2^- è isoelettronica di H_2O).

(Risposta A)

11. Se la K_b della metilammina è $4,4 \cdot 10^{-4}$, la K_a dello ione metilammonio è:



11. Soluzione

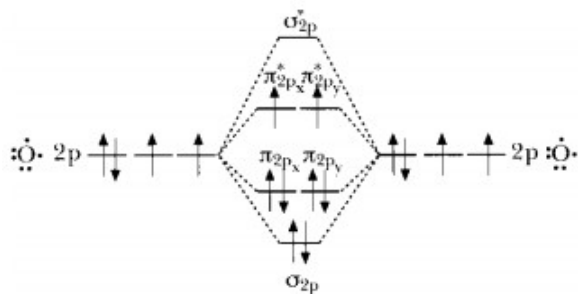
Dalla relazione: $K_w = K_a \cdot K_b$ si ricava: $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/4,4 \cdot 10^{-4} = 2,3 \cdot 10^{-11}$.

(Risposta B)

12. Secondo la teoria MO (orbitale molecolare), indicare quale delle seguenti specie ha il più forte legame ossigeno-ossigeno.

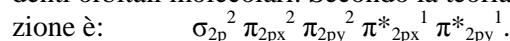
- A) O_2 B) O_2^+ C) O_2^- D) O_2^{2+}

12. Soluzione



elettroni in π^*_{2px} e π^*_{2py} e ha ordine di legame 3.

Nella molecola O_2 , i due atomi di ossigeno, hanno 4 elettroni ciascuno negli orbitali 2p, e li devono sistemare nei corrispondenti orbitali molecolari. Secondo la teoria MO, la configurazione è:



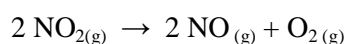
In O_2 , l'ordine di legame è: $3 - 1 = 2$. Infatti ci sono tre legami e un antilegame (due mezzi antilegame).

O_2^+ , ha un elettrone in meno in π^*_{2py} , quindi ha ordine di legame: $3 - 1/2 = 2,5$.

O_2^{2+} ha due elettroni in meno di O_2 , quindi non ha i due

(Risposta D)

13. Data la reazione del secondo ordine:



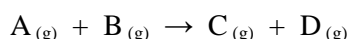
indicare quale espressione si deve mettere in grafico contro il tempo per ottenere una retta.

- A) $\ln[NO_2]$ B) $[NO_2]$ C) $1/\ln[NO_2]$ D) $1/[NO_2]$

13. Soluzione

La legge cinetica del secondo ordine è: $1/A - 1/A_0 = kt$. Per avere una retta bisogna avere un'espressione del tipo: $y = mx + q$ Quindi: $1/A = kt + 1/A_0$. Si deve mettere in grafico $1/[NO_2]$ contro t. (Risposta D)

14. Dallo studio cinetico della reazione:



si ottengono i seguenti dati:

$[A]_0$	$[B]_0$	velocità iniziale (M/s)
0,10	0,010	$1,60 \cdot 10^{-3}$
0,30	0,010	$4,79 \cdot 10^{-3}$
0,20	0,020	$3,20 \cdot 10^{-3}$

Pertanto, si può concludere che la reazione:

- A) è di ordine zero
B) è di secondo ordine
C) è di primo ordine
D) è di terzo ordine

14. Soluzione

Tra il primo e il secondo esperimento, $[B]$ resta costante, $[A]$ triplica. Anche la velocità triplica ($4,79/1,60 = 3$), quindi vale $v = k [A]$.

Tra il primo e il terzo esperimento sia $[A]$ sia $[B]$ raddoppiano. La velocità raddoppia: $3,20/1,60 = 2$, quindi la velocità non dipende da $[B]$, ma dipende solo da A : $v = k [A]$ e la reazione è del primo ordine. (Risposta C)

15. Una reazione è all'equilibrio in un recipiente rigido chiuso, a temperatura costante, se:

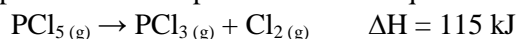
- A) $\Delta S = 0$ (variazione dell'entropia)
B) $\Delta H = 0$ (variazione dell'entalpia)
C) $\Delta G = 0$ (var. dell'energia libera di Gibbs)
D) $\Delta A = 0$ (var. dell'energia libera di Helmholtz)

15. Soluzione

Con $T = k$ e $V = k$ (recipiente rigido e chiuso) il lavoro compiuto è zero quindi $\Delta U = Q$. All'equilibrio (in condizioni di reversibilità) $Q = T\Delta S$ quindi $\Delta U - T\Delta S = 0$ da cui (dato che $A = U - TS$) $\Delta A = 0$ cioè l'energia libera di Helmholtz, all'equilibrio, è costante con V e $T = k$. (Risposta D)

Se, invece di $V = k$, si avesse $P = k$, ci sarebbe lavoro di volume e all'equilibrio si avrebbe $\Delta G = 0$.

16. Indicare le perturbazioni che provocano uno spostamento dell'equilibrio verso i prodotti:



- I diminuzione della pressione
 II aumento della temperatura
 III aggiunta di un catalizzatore
 IV aumento della concentrazione di PCl_3
 A) I e III B) I e II C) II D) I, II e IV

16. Soluzione

La reazione fa raddoppiare il numero di molecole gassose, quindi fa aumentare la pressione. Per il principio dell'equilibrio mobile, una diminuzione di pressione sposta l'equilibrio verso i prodotti. (I).

La reazione è endotermica, quindi un aumento della temperatura sposta l'equilibrio verso i prodotti in modo da contrastare l'aumento. (II). (Risposta B)

Un catalizzatore non influisce sulla posizione dell'equilibrio, e aggiungere PCl_3 sposta la reazione a sinistra.

17. Un campione di KMnO_4 è contaminato da KCl . Per stabilirne la purezza, si pesano 1,637 g di KMnO_4 impuro, si sciolgono in una soluzione basica e si trattano con acido ossalico. Il KMnO_4 è completamente convertito in MnO_2 e si ottengono 0,681 g di MnO_2 . Calcolare la percentuale di KMnO_4 nel campione.

- A) 62,4 % B) 86,7 % C) 75,6 % D) 92,0 %

17. Soluzione

La massa molare di MnO_2 è: $55 + 32 = 87 \text{ g/mol}$. La moli di MnO_2 (e di KMnO_4) sono: $0,681/87 = 7,83 \text{ mmol}$.

La massa molare di KMnO_4 è: $39,1 + 55 + 64 = 158 \text{ g/mol}$. La massa di KMnO_4 è: $158 \cdot 0,00783 = 1,237 \text{ g}$.

La % di KMnO_4 nel campione è: $1,237/1,637 = 75,6\%$. (Risposta C)

18. Indicare la temperatura di ebollizione del bromo liquido in base ai seguenti dati:

	S° (J/mol K)	ΔH°_f (kJ/mol)		
$\text{Br}_2(l)$	152,3	0		
$\text{Br}_2(g)$	245,3	30,7		
A) 330 K			B) 268 K	C) 125 K D) 58,4 K

18. Soluzione

All'ebollizione si ha l'equilibrio: $\text{Br}_2(l) \rightarrow \text{Br}_2(g)$ quindi: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. $30700 - T(245,3 - 152,3) = 0$
 $30700 - 93 T = 0$ da cui: $T = 30700/93 = 330 \text{ K}$. (Risposta A)

19. Indicare quale tra i seguenti composti contiene un anello o un'insaturazione.

- A) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$
 B) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$
 C) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClO}$
 D) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$

19. Soluzione

Dato che l'O si può inserire tra C e H, non altera il n° degli idrogeni, mentre ogni Cl sostituisce un H.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ obbedisce alla regola degli alcani $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ ($12 = 2 \cdot 5 + 2$), quindi è una molecola satura senza anelli.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ e $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClO}$ diventano (sostituendo Cl con H) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, quindi sono entrambi saturi e senza anelli.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ha due idrogeni in meno della molecola satura C_5H_{12} quindi ha una insaturazione, cioè ha un doppio legame o un anello. (Risposta D)

20. Indicare quale tra i seguenti gas ha il maggior valore del covolume b , nell'equazione di Van der Waals:

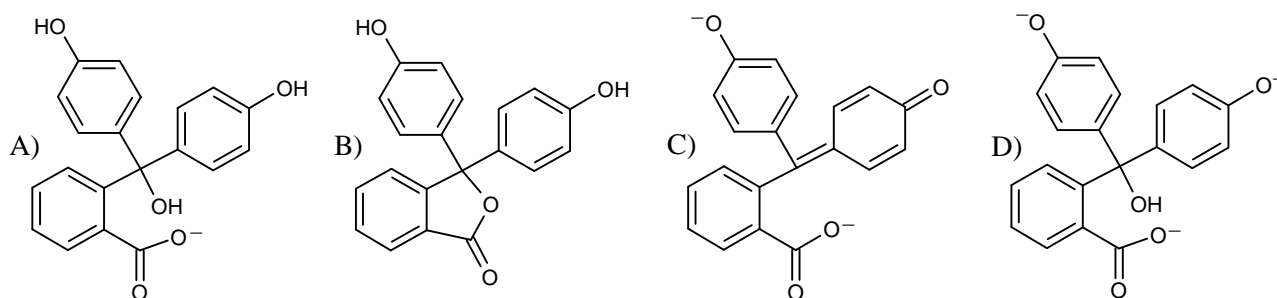
$$(P + a n^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

- A) $\text{CH}_4(g)$ B) $\text{CCl}_4(g)$ C) $\text{H}_2\text{O}(g)$ D) $\text{N}_2(g)$

20. Soluzione

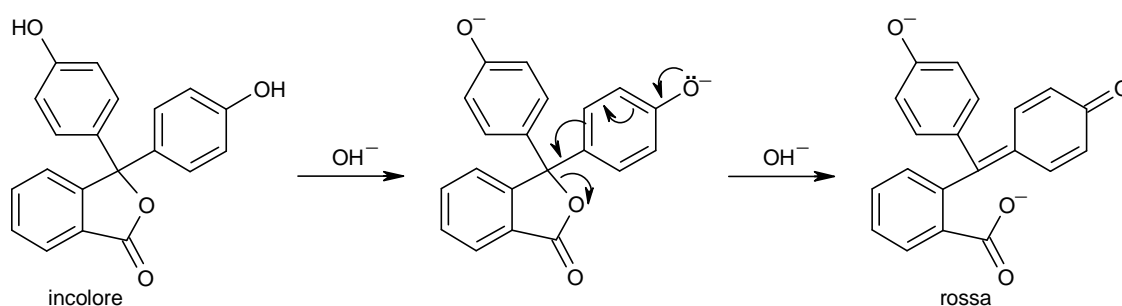
I gas ideali si immaginano composti di molecole puntiformi, prive di volume proprio (covolume). Le dimensioni delle molecole di un gas reale costituiscono il covolume che va sottratto al volume nominale per sapere quanto è il vero volume a disposizione del gas. La molecola più voluminosa è sicuramente CCl_4 . (Risposta B)

21. La fenolftaleina è uno degli indicatori di più vasto impiego. Indica la sua forma colorata in rosso che giustifica il suo viraggio da incolore a rosa.

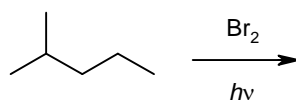


21. Soluzione

In ambiente basico, gli OH fenolici si deprotonano e la molecola può creare una forma chinonica con apertura dell'estere ciclico. In questa forma la coniugazione dei doppi legami si estende a tutti e tre gli anelli e quindi l'assorbimento si sposta dall'UV verso il visibile. Dato che la molecola appare rossa, assorbe nel ciano (attorno ai 500 nm), il colore complementare del rosso. (Risposta C)



22. Indicare, nella seguente reazione di alogenazione radicalica:



il radicale intermedio che si forma più velocemente.



22. Soluzione

Il radicale che si forma più velocemente è quello più stabile, cioè quello terziario (C). La sua maggiore stabilità si spiega con l'iperconiugazione (nella teoria VB) o con la sovrapposizione π tra l'orbitale p del carbonio radicalico con gli orbitali p dei tre carboni sostituenti (nella teoria MO). (Risposta C)

23. Indicare la specie isoelettronica con lo ione N_3^- .

- A) NO_2^- B) NO_2 C) CO_2 D) O_3

23. Soluzione

$^-\ddot{N}=\overset{+}{N}=\ddot{N}:^-$ $:\ddot{O}=\overset{+}{C}=\ddot{O}:$ N_3^- è isoelettronica di CO_2 . I tre atomi di azoto di N_3^- hanno, in totale un protone in meno degli atomi in CO_2 e quindi N_3^- ha un carica negativa. (Risposta C)

24. La struttura del cesio metallico a 25 °C e 1 atm è cubica a corpo centrato (bcc). Alla stessa temperatura, ma a elevata pressione, il cesio ha una transizione di fase ad una struttura più densa della bcc. Indicare la struttura del cesio ad alta pressione:

- A) amorfa
B) cubica a facce centrate
C) esagonale semplice
D) cubica semplice

24. Soluzione

La densità aumenta dalla struttura cubica semplice, a cubica corpo centrata, a cubica faccia centrata. (Risposta B)

Nella cella cubica semplice vi sono 8 atomi sui vertici, quindi un atomo è interno al cubo (8/8). Gli atomi si toccano lungo il lato del cubo, quindi il lato è: $l = 2r$. Il volume è $l^3 = 8r^3$, quindi la densità è: $d = m/V = m/(8r^3) = 1/8 m/r^3 = 0,125 m/r^3$.

Nella cella cubica corpo centrata vi sono 8 atomi sui vertici e un atomo al centro, quindi 2 atomi sono interni al cubo (1 + 8/8).

Le sfere si toccano lungo la diagonale interna, quindi: $4r = l\sqrt{3}$ da cui il lato del cubo è: $l = r(4/\sqrt{3}) = 2,31r$.

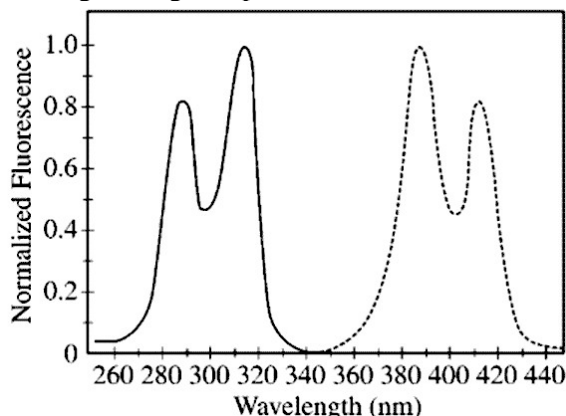
Il volume è $l^3 = 12,32r^3$, quindi la densità è: $d = m/V = 2m/12,32r^3 = 0,162 m/r^3$.

Nella cella cubica faccia centrata vi sono 8 atomi sui vertici e 6 al centro delle facce: 4 atomi sono interni al cubo (8/8 + 6/2).

Le sfere si toccano lungo la diagonale della faccia, quindi: $4r = l\sqrt{2}$ da cui il lato del cubo è: $l = r(4/\sqrt{2}) = 2,83r$.

Il volume è $l^3 = 22,63r^3$, quindi la densità è: $d = m/V = 4m/22,63r^3 = 0,177 m/r^3$. (Questa è la densità maggiore).

25. Basandosi sul seguente spettro di eccitazione ed emissione del composto X, indicare quale lunghezza d'onda per l'eccitazione e per l'emissione è meglio scegliere per massimizzare la misura dell'intensità della fluorescenza.



	Eccitazione λ (nm)	Emissione λ (nm)
A)	285	415
B)	315	385
C)	385	315
D)	415	285

25. Soluzione

Per avere la massima sensibilità, bisogna fare la misura alla lunghezza d'onda di massima intensità. La lunghezza d'onda di assorbimento è ad energie maggiori 315 nm; quella di emissione è ad energie minori 385 nm. (Risposta B)

26. Un isotopo radioattivo del rame, decade secondo la reazione: ${}^{64}\text{Cu} \rightarrow {}^{64}\text{Zn} + \beta^-$
 Il tempo di emivita per la reazione è 12,8 ore. Partendo da 100 g di ${}^{64}\text{Cu}$, indicare quanto ${}^{64}\text{Zn}$ viene prodotto in 25,6 ore.

- A) 12,5 g B) 25 g C) 50 g D) 75 g

26. Soluzione

Il decadimento radioattivo ha una cinetica del primo ordine. Il tempo di reazione (25,6 ore) è il doppio del tempo di dimezzamento $25,6/12,8 = 2$. In 25,6 ore la quantità di ${}^{64}\text{Cu}$ si dimezza due volte quindi la massa finale di ${}^{64}\text{Cu}$ è: $100/4 = 25$ g.

Lo ${}^{64}\text{Zn}$ formato ha la massa del ${}^{64}\text{Cu}$ scomparso: $100 - 25 = 75$ g. (Risposta D)

Per esercizio, applichiamo la legge della cinetica del primo ordine: $\ln A_0/A = kt$ quindi: $k = (\ln A_0/A)/t$

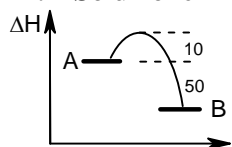
Dopo un tempo di dimezzamento, $A_0 = 2A$ quindi $k = (\ln 2A/A)/t = \ln 2/12,8 = 0,0542 \text{ s}^{-1}$.

Dopo 25,6 ore si ha: $\ln A_0/A = kt$ $\ln A_0/A = 0,0542 \cdot 25,6 = 1,386$ da cui: $A_0/A = e^{1,386} = 4$ $A = A_0/4 = 100/4 = 25$ g.

Lo zinco formato è quindi $100 - 25 = 75$ g.

27. Per la reazione elementare $A \rightarrow B$ si ha un'entalpia di -50 kJ e un'energia di attivazione di 10 kJ. Indicare l'energia di attivazione per la reazione inversa, $B \rightarrow A$.

- A) 0 kJ B) 40 kJ C) 50 kJ D) 60 kJ

27. Soluzione

Nella reazione inversa ($B \rightarrow A$), le molecole di B devono acquistare i 50 kJ per tornare al livello di A e inoltre i 10 kJ della ulteriore collina di potenziale per superare lo stato di transizione. In totale l'energia di attivazione è di 60 kJ. (Risposta D)

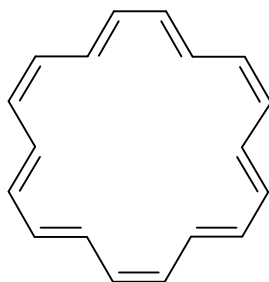
28. Indicare quale delle seguenti sostanze contribuisce alla formazione delle piogge acide.

- A) esafloruro di uranio
- B) detergenti non biodegradabili
- C) ossido di azoto
- D) CFC

28. Soluzione

Le piogge acide sono chiamate così perchè contengono ossidi acidi (che con acqua formano acidi) come SO_3 che reagendo con acqua forma H_2SO_4 o NO_2 che forma HNO_3 . (Risposta C)

29. Indicare il valore di n nella regola di Huckel, applicata al seguente composto aromatico.



- A) 4
- B) 5
- C) 9
- D) 18

29. Soluzione

La regola di Huckel dice che un anello è aromatico se tutti gli atomi appartengono ad un sistema di orbitali π coniugati che contiene esattamente $4n+2$ elettroni. L'anello del problema ha 18 elettroni in un sistema di 9 doppi legami coniugati (se la struttura è planare). Quindi: $4n + 2 = 18$ $4n = 16$ $n = 4$. (Risposta A)

30. Quando NH_4SH solido viene posto in un pallone di vetro contenente ammoniaca (0,50 atm), le pressioni di equilibrio di NH_3 e di H_2S sono rispettivamente:

- A) 0,17 atm e 0,67 atm
- B) 0,50 atm e 0,50 atm
- C) 0,67 atm e 0,17 atm
- D) 0,50 atm e 1,50 atm

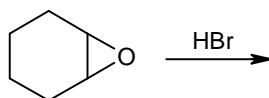
30. Soluzione

Se un po' del sale NH_4SH passa in fase vapore, libera quantità uguali di NH_3 e H_2S , quindi la pressione finale di NH_3 deve essere maggiore di 0,50 atm di quella di H_2S .

Solo C soddisfa questo vincolo: $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} + 0,50 = 0,17 + 0,50 = 0,67$ atm.

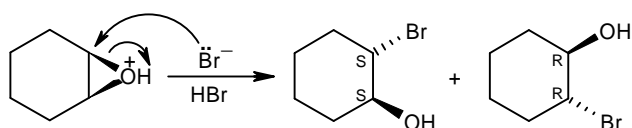
(Risposta C)

31. Il prodotto della seguente reazione è:



- A) una miscela equimolare di diastereoisomeri
- B) otticamente attivo
- C) non otticamente attivo perché contiene eguali quantità di enantiomeri
- D) non otticamente attivo perché è una forma meso.

31. Soluzione



La reazione tra due molecole achirali (epossido e HBr) non può dare un prodotto otticamente attivo.

Il prodotto non è simmetrico quindi non è meso.

Si è formata una coppia di enantiomeri presenti in uguale quantità: una miscela racemica. (Risposta C)

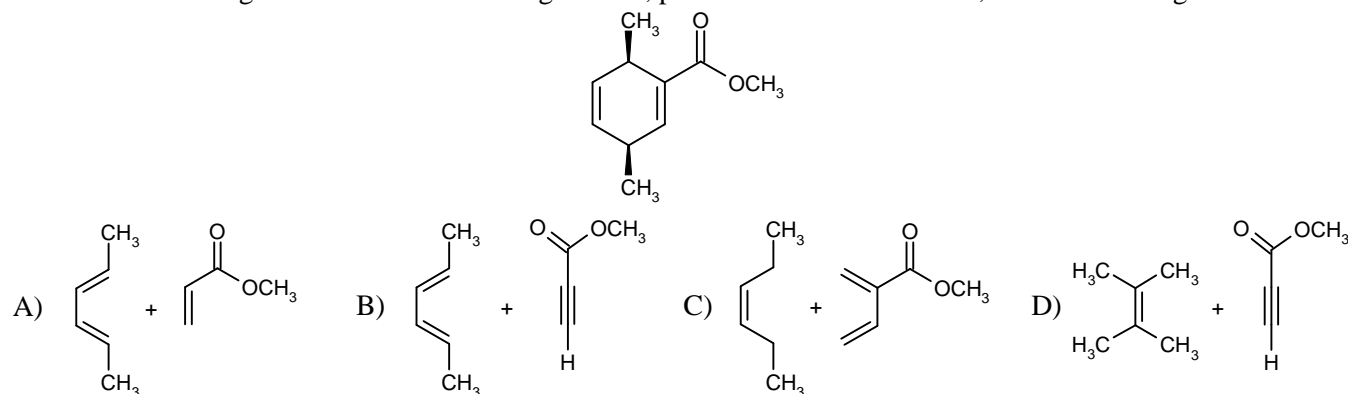
32. Il catalizzatore Ziegler-Natta per la polimerizzazione dell'etene o del propene consiste in TiCl_3 e:

- A) un alluminio alchile
 B) titanio acetilacetato
 C) un cluster d'oro
 D) ferrocene, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$

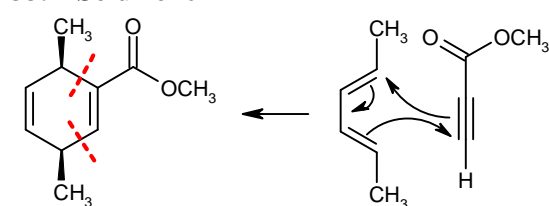
32. Soluzione

Il catalizzatore Ziegler-Natta contiene anche AlEt_3 , alluminio trietile, un composto organometallico che fa da iniziatore nella poliaddizione anionica coordinata. Un gruppo Et^- sostituisce un Cl^- sul titanio in uno spigolo del cristallo di TiCl_3 formando il complesso catalitico attivato che comincia a reagire con il propene. (Risposta A)

33. Indicare la miglior combinazione di reagenti che, per reazione di Diels-Alder, dia l'addotto seguente.



33. Soluzione



Se immaginiamo di tagliare la molecola finale come è mostrato in figura dai tratteggi rossi, si ottengono i due frammenti qui a lato. La molecola di destra è il dienofilo e deve avere il triplo legame perchè nella molecola finale è presente un doppio legame sul lato destro dell'anello. (Risposta B)

34. Indicare quale delle seguenti reazioni NON rappresenta un addotto acido-base di Lewis.

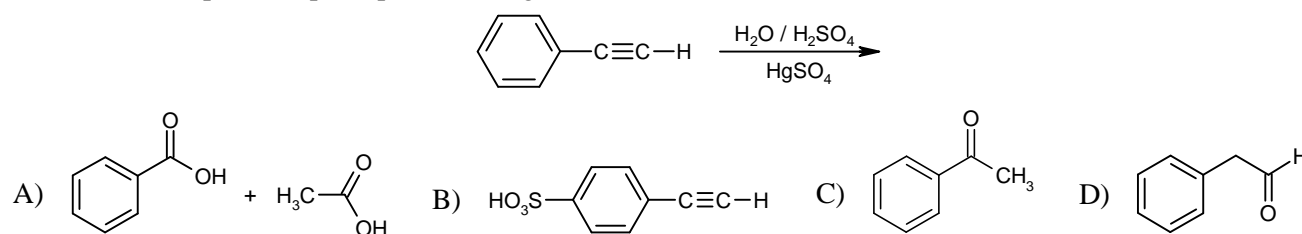
- A) $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{BF}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NBF}_3$
 B) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$
 C) $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_3^-$
 D) $\text{PF}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{PF}_5$

34. Soluzione

Sono tutte reazioni acido-base di Lewis fuorchè l'ultima che è un'ossidriduzione.

(Risposta D)

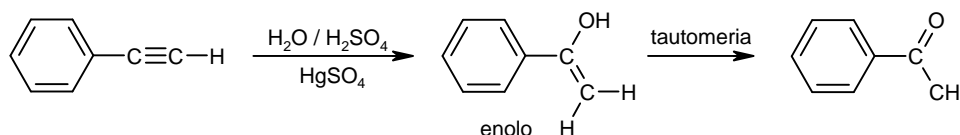
35. Indicare il prodotto principale della seguente reazione.



35. Soluzione

L'aggiunta di acqua dovrebbe produrre il corrispondente alcol, ma partendo da un triplo legame si ottiene un alcol vinilico, un enolo, che è instabile e subito si trasforma in un chetone con una tautomeria cheto enolica.

(Risposta C)



36. Ricavare l'espressione corretta per dH , sapendo che $dU = TdS - PdV$ e $H = U + PV$.

- A) $dH = TdS + VdP$
 B) $dH = SdT - VdP$
 C) $dH = dU + VdP$
 D) $dH = dU - TdS$

36. Soluzione

Derivando l'espressione $H = U + PV$ si ottiene: $dH = dU + PdV + VdP$ sostituendo dU si ottiene:

$$dH = (TdS - PdV) + PdV + VdP \quad \text{da cui: } dH = TdS + VdP \quad (\text{Risposta A})$$

37. Per preparare una soluzione stabile di tiosolfato bisogna usare acqua distillata di alta qualità, bollita di fresco, perché:

- A) la CO_2 contenuta nell'acqua potrebbe favorire la disproporzione del tiosolfato a bisolfito e zolfo
 B) gli ioni metallici potrebbero catalizzare la riduzione atmosferica del tiosolfato a tetrionato
 C) l'ossigeno contenuto nell'acqua potrebbe ossidare il tiosolfato a solfato
 D) l'ossigeno contenuto nell'acqua potrebbe ossidare il tiosolfato a solfito

37. Soluzione

Il tiosolfato si può decomporre in idrogenosolfito e zolfo: $S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S$ questa reazione è favorita dall'ambiente acido, dalla presenza di Cu^{2+} , dalla luce e da alcuni tipi di batteri. Anche la CO_2 sciolta in acqua rende la soluzione leggermente acida e favorisce la decomposizione del tiosolfato. Per questo le soluzioni di tiosolfato vanno usate preparate di fresco e non possono essere conservate. (Risposta A)

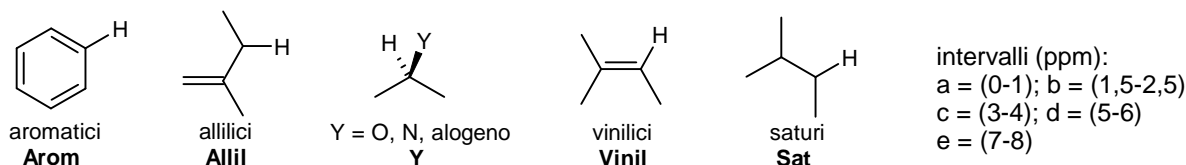
38. In una cella galvanica, viene usata una corrente costante di 0,800 A per depositare il rame al catodo e l'ossigeno all'anodo. Calcolare quanti grammi di ciascun elemento si formano in 15,2 min, ammettendo che non si verificano altre reazioni redox.

- A) $Cu = 0,240$ g; $O_2 = 0,0605$ g
 B) $Cu = 0,0605$ g; $O_2 = 0,240$ g
 C) $Cu = 0,0729$ g; $O_2 = 0,140$ g
 D) $Cu = 0,1211$ g; $O_2 = 0,480$ g

38. Soluzione

Il Cu^{2+} consuma due elettroni per precipitare come Cu metallico. Gli ampere sono coulomb al secondo $A = C/s$. I coulomb che attraversano l'elettrodo sono: $C = A \cdot s = 0,80 \cdot 15,2 \cdot 60 = 729,6$ C. Una mole di elettroni sono 96485 C, quindi le moli di elettroni passate sono: $729,6/96485 = 7,56$ mmol. Le moli di Cu depositato sono la metà: $7,56/2 = 3,78$ mmol. La massa di rame è: $63,55 \cdot 0,00378 = 0,24$ g. (Risposta A)

39. Quando si parla in generale della spettroscopia 1H -NMR si dice che molti degli assorbimenti dell' 1H avvengono nell'intervallo 0-10 ppm che può essere diviso in 5 regioni ciascuna delle quali contiene uno dei seguenti tipi di protoni:



Indica gli abbinamenti corretti.

- A) Arom (a); Vinil (b); Y (c); Allil (d); Sat (e)
 B) Arom (a); Vinil (e); Y (b); Allil (c); Sat (d)
 C) Arom (e); Vinil (d); Y (c); Allil (b); Sat (a)
 D) Arom (d); Vinil (e); Y (c); Allil (b); Sat (a)

39. Soluzione

Gli idrogeni alchilici primari, secondari e terziari assorbono (scalati di 0,4 ppm) a 0,9 1,3 1,7 ppm (a?)

Gli idrogeni allilici sono spostati in avanti di 1 ppm, quindi, assorbono a 1,9 2,3 2,7 ppm (b)

Gli idrogeni vicini a O, Cl e Br sono spostati in avanti di 2 ppm, quindi assorbono a 2,9 3,3 3,7 ppm (c)

Gli idrogeni vinilici assorbono tra 5 e 6 ppm (d)

Gli idrogeni aromatici assorbono tra 6,8 e 8 ppm a seconda che l'anello sia attivato o disattivato (e). (Risposta C)

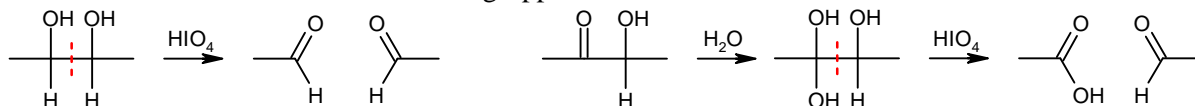
40. Completare in modo corretto. Le soluzioni di periodato sono particolarmente utili per l'analisi dei carboidrati. In particolare permettono di analizzare composti contenenti:

- A) due carbonili o due ossidrili adiacenti, un carbonile adiacente ad un'ammina o ad un ossidrile
 B) un ossidrile adiacente ad un ossidrile e un carbonile adiacente ad un alogeno
 C) un'ammina adiacente ad un'ammine, un ossidrile adiacente ad un estere
 D) due ammidi adiacenti

40. Soluzione

La reazione con acido periodico taglia le molecole tra due gruppi alcolici formando due carbonili.

Taglia le molecole anche tra un carbonile e un gruppo alcolico formando un acido carbossilico e un carbonile.



La reazione agisce formando, come intermedio, un estere ciclico dell'acido periodico con i due ossidrili, quindi non può agire su un alogeno, su un'ammine, su un estere o su un acetale. Questo esclude le risposte B, C, D. Nella risposta A si parla anche di un'ammina. Anche questa, come gli ossidrili, può reagire con l'acido periodico, quindi è plausibile che il taglio avvenga anche con un'ammina adiacente ad un carbonile. (Risposta A)

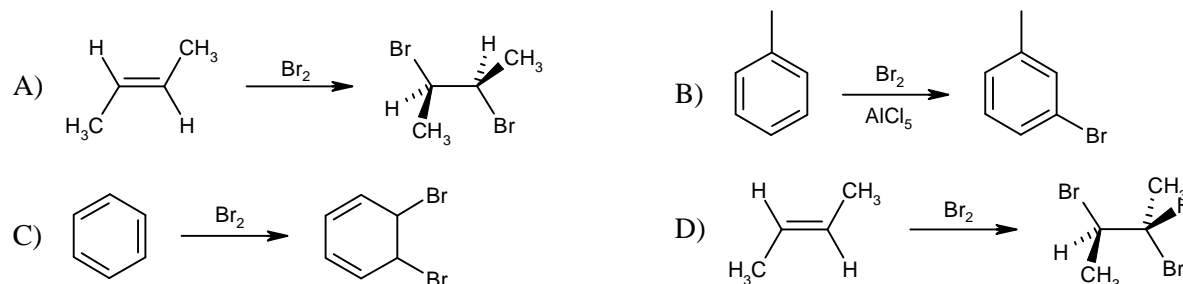
41. L'indicatore acido-base rosso metile, $K_a = 1 \cdot 10^{-5}$, ha una colorazione rossa a pH acido e una colorazione gialla a pH basico. Indicare quale colorazione si osserva se si aggiunge rosso metile ad una soluzione incolore a pH = 7.

- A) rosa B) rossa C) arancio D) gialla

41. Soluzione

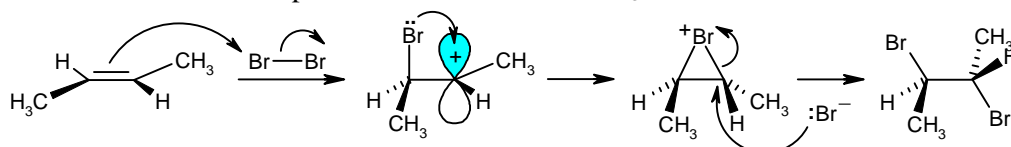
L'equilibrio acido base è: $HA \rightarrow H^+ + A^-$. In questo caso HA è rosso e A^- è giallo. A $pH = pK_a = 5$ le due specie sono presenti al 50% cioè $HA = A^-$. Basta spostarsi di un'unità di pH in ambiente acido ($pH = 4$) e si ha $HA = 90\%$ e domina il colore rosso. Spostandosi dal pK_a di una unità di pH verso l'ambiente basico ($pH = 6$) si ha $A^- = 90\%$ e domina il colore giallo. A pH 7 si ha $A^- = 99\%$ e la soluzione è senz'altro gialla. (Risposta D)

42. Indicare in quale delle seguenti reazioni si ha come prodotto principale quello indicato.



42. Soluzione

La reazione B è errata perchè il sostituente alchilico è orto-para orientante, mentre il bromo è entrato in meta. La reazione C è errata perchè il Br_2 , sul benzene, dà sostituzione elettrofila aromatica e non addizione elettrofila. Le due reazioni A e D sono alternative e D è quella esatta. Il bromo si è sommato all'alchene in modo anti-coplanare ed è ancora riconoscibile la posizione trans che i due CH_3 avevano nell'alchene. (Risposta D)



43. Indicare il numero di elettroni disaccoppiati presenti in uno ione Ni^{2+} .

- A) 0 B) 2 C) 4 D) 6

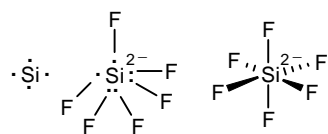
43. Soluzione

Il nichel ha configurazione $4s^2 3d^8$. Se perde due elettroni (Ni^{2+}) diventa $4s^0 3d^8$. Nei 5 orbitali d gli elettroni sono distribuiti così: 2, 2, 2, 1, 1. Il Ni^{2+} ha 2 elettroni spaiati. (Risposta B)

44. L'anione SiF_6^{2-} presenta geometria:

- A) ottaedrica
- B) esagonale planare
- C) cubica
- D) a prisma triangolare

44. Soluzione



Il silicio è un elemento del terzo periodo e, usando anche orbitali d, può andare oltre l'ottetto. Il silicio ha 4 elettroni di valenza, ma con due elettroni extra (Si^{2-}) arriva a 6 elettroni di valenza e li usa tutti per legare i sei atomi di fluoro. I legami si dispongono ad ottaedro regolare. (Risposta A)

45. Un gas incognito si diffonde attraverso un piccolo foro alla metà della velocità del metano, nelle stesse condizioni. Indicare il suo peso molecolare.

- A) 4 g/mol
- B) 8 g/mol
- C) 32 g/mol
- D) 64 g/mol

45. Soluzione

Alla stessa T, i gas hanno la stessa energia cinetica ($E = \frac{1}{2} m v^2$). Chiamando v_x e v_m le velocità medie del gas incognito e del metano, possiamo scrivere: $m_x v_x^2 = m_m v_m^2$ $m_x/m_m = (v_m/v_x)^2$

Dato che $v_m/v_x = 2$ si ha $m_x/m_m = 2^2 = 4$ da cui: $m_x = 4 \cdot m_m = 4 \cdot 16 = 64$ g/mol. (Risposta D)

46. In potenziometria, l'errore di carico è un errore che si commette quando:

- A) la resistenza elettrica dello strumento usato per la misura del potenziale è significativamente più grande della resistenza della cella contenente la soluzione di analita
- B) la resistenza elettrica dello strumento usato per la misura del potenziale non è significativamente più grande della resistenza della cella contenente la soluzione di analita
- C) il voltmetro usato per la misura non ha una resistenza elettrica dello stesso ordine di grandezza rispetto a quella della cella da misurare
- D) si verifica un errore di carico positivo nella misura, conseguente ad un innalzamento del potenziale di uscita

46. Soluzione

La resistenza interna di un voltmetro deve essere estremamente elevata. Ogni resistenza in serie nel circuito fa cadere una parte della ddp ($E = R \cdot I$). Se la resistenza del voltmetro è molto più elevata di quella della cella, la ddp cade tutta sul voltmetro e la misura è corretta. Se invece le due resistenze sono simili, una parte della ddp cade ai capi della cella e il voltmetro misura solo il potenziale residuo. (Risposta B)

In potenziometria, per misurare la ddp di una cella è necessario operare senza far passare corrente per non alterare la misura con le sovratensioni che si generano agli elettrodi al passaggio della corrente.

47. Indicare quale di questi termini descrive meglio un carbocatione.

- A) elettrofilo
- B) radicale libero
- C) idrofobico
- D) nucleofilo

47. Soluzione

Un carbocatione è una specie instabile, elettrofila, che reagisce con ogni nucleofilo. (Risposta A)

48. Indicare quale tra i seguenti non è utilizzabile come monocromatore.

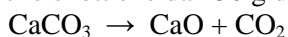
- A) prisma
- B) filtro a interferenza
- C) reticolo a riflessione di fase
- D) cristallo piroelettrico

48. Soluzione

Il monocromatore scompone la luce nelle sue componenti monocromatiche. Un prisma e un reticolo trasformano la luce in un arcobaleno di colori. Un filtro a interferenza lascia passare una banda molto stretta di frequenze e può essere usato come monocromatore.

Un cristallo piroelettrico, invece, non è adatto allo scopo. Come si intuisce dal nome, trasforma il calore in elettricità. Per esempio può fare da sensore di radiazioni IR. (Risposta D)

49. Indicare la massa di anidride carbonica che si ottiene da 250 g di CaCO_3 se la reazione è :



- A) 125 g B) 110 g C) 44 g D) 250 g

49. Soluzione

La massa molare di CaCO_3 è: $40 + 12 + 48 = 100$ g/mol. La massa molare della CO_2 è: $12 + 32 = 44$ g/mol.

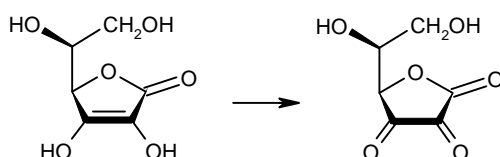
Le moli di CaCO_3 sono: $250/100 = 2,5$ mol. La massa di CO_2 è: $2,5 \cdot 44 = 110$ g. (Risposta B)

50. Si pensa che la vitamina C protegga lo stomaco umano dall'insorgere di tumori perché reagisce con gli ioni nitrito. Ciò significa che si immagina una reazione nella quale:

- A) lo ione nitrito si ossida a nitrato e la vitamina si riduce
 B) lo ione nitrito si riduce a ossido d'azoto (NO) e la vitamina si ossida
 C) lo ione nitrito e la vitamina si ossidano
 D) lo ione nitrito e la vitamina si riducono

50. Soluzione

La vitamina C è una molecola antiossidante: riduce le molecole ossidanti (in questo caso riduce il nitrito a NO) e si ossida ad acido deidroascorbico. (Risposta B)



51. Il complesso tra Ga(III) e idrossichinolina ha un massimo d'assorbimento a 393 nm. A questa lunghezza d'onda, una soluzione $1,2 \cdot 10^{-4}$ M del complesso in una cella da 1,00 cm, presenta una trasmittanza del 14,6%. Si calcoli il coefficiente di estinzione molare.

- A) $1,00 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹
 B) $6,96 \cdot 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹
 C) $9,70 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹
 D) $1,61 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹

51. Soluzione

L'assorbanza è legata alla trasmittanza dalla relazione: $A = -\log T$. In questo caso: $A = -\log 0,146 = 0,836$
 Dalla legge di Beer: $A = \epsilon b C$ si ottiene: $\epsilon = A/bC = 0,836/(1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-4}) = 6,96 \cdot 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹. (Risposta B)

52. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) la maggior parte delle reazioni chimiche rientra in due classi: le reazioni acido-base e le reazioni redox
 B) alcune reazioni redox possono essere anche classificate come reazioni acido-base (esempio: $\text{PCl}_3 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$)
 C) nessuna delle reazioni redox può essere classificata come acido-base, neppure di Lewis, e viceversa
 D) lo ione tiosolfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), che contiene un atomo di zolfo con n.o. = +5 e l'altro con n.o. = -1, può essere ossidato a ione tetratationo nel quale due atomi di zolfo hanno n.o. = +5 e gli altri = 0

52. Soluzione

Le affermazioni B e C sono in antitesi. La reazione B è redox, ma è anche acido base perché un ossigeno di SO_2Cl_2 attacca con i suoi elettroni PCl_3 , un acido di Lewis. Quindi C è errata. (Risposta C)

53. Lo ione permanganato si riduce, a seconda del pH: acido, basico (o neutro), fortemente basico, della soluzione, rispettivamente a:

- A) Mn^{2+} MnO_2 MnO_4^{2-}
 B) MnO_2 MnO_4^{2-} Mn^{2+}
 C) MnO_2 Mn^{2+} MnO_4^{2-}
 D) MnO_4^{2-} MnO_2 Mn^{2+}

53. Soluzione

In soluzione acida si forma Mn^{2+} (vedi le tabelle dei potenziali). E' logico che MnO_2 (neutro) si formi in ambiente neutro, mentre lo ione negativo MnO_4^{2-} si formi in ambiente basico. (Risposta A)

54. In una soluzione acquosa di un acido forte in acqua, la concentrazione degli ioni H^+ è $2,0 \cdot 10^{-3}$ M. Il pH è:
 A) pH = 2,7 B) pH = 11,3 C) pH = 1,9 D) pH = 5,4

54. Soluzione

$$pH = -\log[H^+] = -\log(2,0 \cdot 10^{-3}) = 2,7.$$

(Risposta A)

55. Una soluzione ha pH = 3,6. Perciò la concentrazione degli ioni H^+ , quella degli ioni OH^- e il pOH della soluzione sono nell'ordine (a 25 °C):

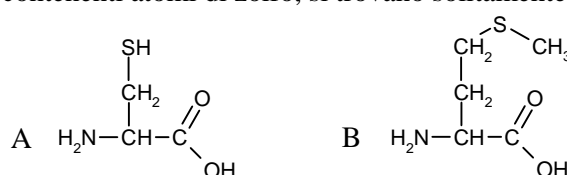
- A) $10 \log 3,6$ $4,0 \cdot 10^{-11}$ 9,0
 B) $10^{-3,6}$ $2,0 \cdot 10^{-11}$ 9,0
 C) $2,5 \cdot 10^{-4}$ $4,0 \cdot 10^{-11}$ 10,4
 D) $2,5 \cdot 10^{-4}$ $2,0 \cdot 10^{-11}$ 9,0

55. Soluzione

Dall'espressione $pH = -\log[H^+]$ si ottiene: $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,6} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M.

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/2,5 \cdot 10^{-4} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ M. } pOH = -\log[OH^-] = -\log(4,0 \cdot 10^{-11}) = 10,4. \quad (\text{Risposta C})$$

56. I seguenti due aminoacidi, contenenti atomi di zolfo, si trovano solitamente nelle proteine.



Indicare l'affermazione vera che li riguarda:

- A) l'amminoacido B non è capace di fungere da donatore di gruppi metilici nei processi metabolici
 B) l'amminoacido B può fornire legami crociati nelle proteine
 C) l'amminoacido A può fornire legami crociati nelle proteine
 D) un enzima che presenti nel sito attivo l'amminoacido B sarà inibito dall'acido iodoacetico

56. Soluzione

L'amminoacido A, cisteina, è responsabile della formazione dei ponti disolfuro nelle proteine che creano agganci covalenti tra punti lontani nella sequenza e contribuiscono a mantenere la corretta forma tridimensionale delle proteine. $R-SH + HS-R \rightarrow R-S-S-R.$ (Risposta C)

57. Le soluzioni di EDTA sono particolarmente utili come titolanti perché:

- A) il reagente si combina con gli ioni metallici in un rapporto che dipende dalla carica del catione
 B) il reagente si combina con gli ioni metallici in rapporto 1:1 a prescindere della carica sul catione
 C) l'EDTA forma chelati con tutti i cationi che però sono poco stabili costituendo una base per un metodo di titolazione
 D) forma strutture a gabbia con il catione in cui esso è a stretto contatto con il solvente

57. Soluzione

L'EDTA si lega agli ioni metallici in rapporto 1:1 a prescindere della carica sul catione. Lega gli ioni metallici in 6 punti con quattro carbossilati e due atomi di azoto formando una struttura ottaedrica che impedisce allo ione il contatto con il solvente. (Risposta B)

58. Nella fotosintesi, l'acqua è necessaria...

- A) come reagente, come mezzo con cui la pianta mantiene in soluzione gli zuccheri e come fattore che permette il passaggio della CO_2 dall'ambiente esterno alla pianta
 B) come mezzo con cui la pianta mantiene in soluzione gli zuccheri e come fattore che permette il passaggio della CO_2 dall'ambiente esterno alla pianta
 C) come reagente e come mezzo con cui la pianta mantiene in soluzione gli zuccheri
 D) come reagente

58. Soluzione

Nella fotosintesi, l'acqua è il reagente che diventa O_2 , serve a mantenere in soluzione gli zuccheri e serve a sciogliere la CO_2 dell'aria per permetterle di interagire con gli enzimi della pianta. (Risposta A)

59. Indicare la reazione in cui si ha un cambiamento netto della geometria delle coppie elettroniche attorno all'atomo centrale.

- A) $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$
- B) $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$
- C) $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
- D) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

59. Soluzione

In BF_3 vi sono 3 coppie di legame con geometria planare trigonale a 120° , mentre in BF_4^- vi sono 4 coppie di legame con geometria tetraedrica a 109° . (Risposta A)

In B, C e D la geometria delle coppie di elettroni resta invariata.

60. La forza elettromotrice di una pila è:

- A) l'energia erogata dalla pila
- B) la capacità di una pila di mettere in moto un motore elettrico
- C) la sua differenza di potenziale misurata a circuito esterno chiuso
- D) la sua differenza di potenziale a circuito esterno aperto

60. Soluzione

La forza elettromotrice di una pila è la sua differenza di potenziale a circuito esterno aperto, cioè quando la corrente che attraversa la pila è zero. Se una corrente attraversa la pila, la ddp misurata è inferiore al valore nominale perchè una parte della ddp è spesa sulla resistenza interna della pila. (Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato