

## Giochi della Chimica 2011

### Problemi Risolti – Fase regionale – Classe C

1. Se ad una soluzione acquosa di  $\text{AgNO}_3$  si aggiunge una soluzione acquosa di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (25 mL, 0,250 M), in difetto rispetto ad  $\text{AgNO}_3$ , precipita al massimo una massa di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  pari a:

- A) 1,67 g  
B) 2,07 g  
C) 3,50 g  
D) 27,0 g

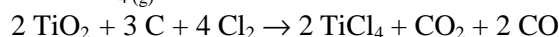
#### 1. Soluzione

Le moli di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  sono  $M \cdot V = 0,25 \cdot 0,025 = 0,00625$  mol. Le moli che precipitano di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sono le stesse. La massa molare di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  è:  $2 \cdot 107,87 + 52 + 64 = 331,74$  g/mol.

La massa di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  è:  $331,74 \cdot 0,00625 = 2,07$  g.

(Risposta B)

2. Il  $\text{TiO}_2$  è la carica bianca più usata nella produzione di vernici. La sua purificazione comporta una prima trasformazione del diossido impuro in  $\text{TiCl}_4$  secondo la reazione:



seguita da una reazione che converte  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{TiO}_2$  puro:  $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2$

Indicare la massa di C necessaria per produrre 1 kg di  $\text{TiO}_2$  puro da  $\text{TiO}_2$  impuro.

- A) 226 g  
B) 113 g  
C) 452 g  
D) 65,0 g

#### 2. Soluzione

La reazione è:  $2 \text{TiO}_2 + 3 \text{C} + 4 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{CO}$

Moli (mol)      12,52    18,78

MM (g/mol)    79,87    12

Massa (g)      1000    225,4

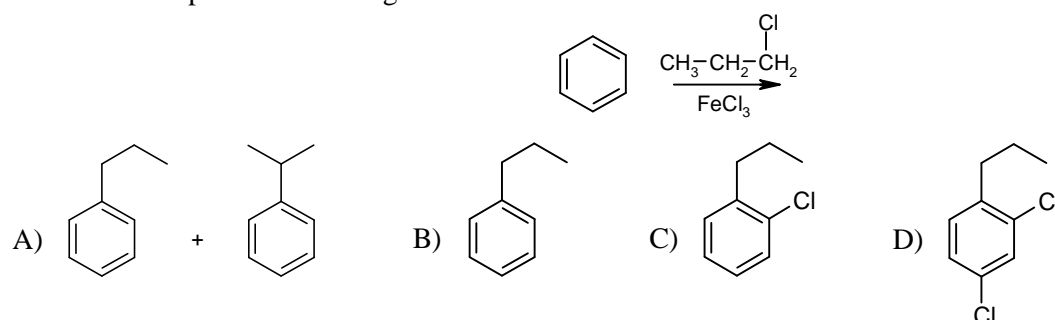
La massa molare di  $\text{TiO}_2$  è:  $47,87 + 32 = 79,87$  g/mol. Le moli di  $\text{TiO}_2$  sono:  $1000/79,87 = 12,52$  mol.

Le moli di C sono 3/2 cioè 1,5 volte quelle di  $\text{TiO}_2$ :  $12,52 \cdot 1,5 = 18,78$  mol.

La massa di carbonio è:  $18,78 \cdot 12 = 225,4$  g approssimando per eccesso: 226 g.

(Risposta A)

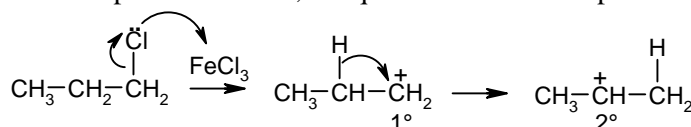
3. Indicare il prodotto della seguente reazione:



#### 3. Soluzione

Le alchilazioni di Friedel Crafts sono reazioni che passano attraverso un intermedio carbocatione e quindi soffrono del problema della instabilità di queste specie. I carbocationi sono instabili e possono dare trasposizioni se così si forma un carbocatione più stabile. L'1-cloropropano perde  $\text{Cl}^-$  per azione di  $\text{FeCl}_3$  formando un carbocatione primario, questo può stabilizzarsi per trasposizione di  $\text{H}^-$  formando un carbocatione secondario più stabile. La velocità della trasposizione è circa uguale a quella dell'attacco al benzene e quindi si formano quantità paragonabili di propilbenzene e isopropilbenzene. L'anello alchilato è più reattivo del benzene di partenza, quindi si possono ottenere polialchilazioni, ma qui non sono contemplate.

(Risposta A)



4. Per salificare tutto l'acido acetico di una soluzione acquosa (1 L), si usano 0,64 mol di NaOH a 25 °C. Calcolare il pH iniziale della soluzione acida e quello dopo aggiunta della base:

- A) 4,0 e 7,9  
 B) 2,5 e 9,3  
 C) 5,4 e 13  
 D) 2,5 e 7,0

#### 4. Soluzione

In un litro avevamo 0,64 mol di acido acetico. Per un acido debole vale:  $[H^+] = (K_a C)^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,64)^{1/2}$   
 $[H^+] = 3,39 \cdot 10^{-3}$      $pH = -\log 3,39 \cdot 10^{-3} = 2,47$  (pH = 2,5) (risposta B o D).

Dopo l'aggiunta di NaOH, in soluzione abbiamo 0,64 mol di acetato e il pH non può essere 7. (Risposta B)

Per puro esercizio calcoliamo il pH. Per una base debole vale:  $[OH^-] = (K_b C)^{1/2}$  dove  $K_b = K_w/K_a$

$K_b = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-10}$  quindi:  $[OH^-] = (5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 0,64)^{1/2} = 1,886 \cdot 10^{-5}$

$pOH = -\log 1,886 \cdot 10^{-5} = 4,72$      $pH = 14 - pOH = 14 - 4,72 = 9,27$  (pH = 9,3).

5. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) le misure conduttometriche sono specifiche per determinare il contenuto ionico delle soluzioni  
 B) la determinazione conduttometrica è particolarmente efficace per stabilire il grado di purezza di un'acqua per quanto riguarda il suo contenuto in sali  
 C) un grave inconveniente delle misure conduttometriche è che sono particolarmente sensibili alle sostanze organiche  
 D) nella titolazione conduttometrica dello ione cloruro, si usa come titolante una soluzione di  $AgNO_3$  che deve essere almeno 10 volte più concentrata di quella del cloruro da determinare

#### 5. Soluzione

L'affermazione errata è la C perchè le sostanze organiche non producono ioni e quindi non interferiscono con gli ioni presenti in soluzione. (Risposta C)

6. Individuare il  $\Delta G^\circ_{298}$  della reazione (a 298 K):  $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$

per la quale si ha:  $\Delta H^\circ_{298} = -114,1 \text{ kJ}$  e  $\Delta S^\circ_{298} = -146,2 \text{ J K}^{-1}$ .

- A) -23,0 kJ    B) -43,7 kJ    C) +43,7 kJ    D) -70,5 kJ

#### 6. Soluzione

Dalla relazione  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  si ottiene:  $\Delta G^\circ = -114100 + 298 \cdot 146,2 = -70,53 \text{ kJ}$ . (Risposta D)

7. Indicare se una massa di  $PbSO_4$  di 0,330 g si scioglie in 1,00 L di  $H_2O$  a 25 °C e, qualora non si sciogla, indicare il volume minimo di acqua necessaria per sciogliere il sale a 25 °C. Si consideri il volume della soluzione eguale a quello dell'acqua:

- A) si scioglie  
 B) non si scioglie; 8,10 L  
 C) non si scioglie; 3,00 L  
 D) non si scioglie; 4,05 L

#### 7. Soluzione

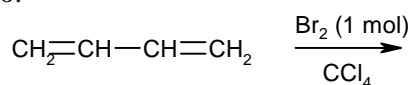
$K_{ps} = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] = s^2$  da cui si ottiene:  $s = K_{ps}^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 1,342 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Massa molare di  $PbSO_4$ :  $207,2 + 32 + 64 = 303,2 \text{ g/mol}$ . Le moli di  $PbSO_4$  sono:  $0,33/303,2 = 10,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Dato che le moli di  $PbSO_4$  eccedono la solubilità, il sale non si scioglie.

Il volume di  $H_2O$  necessario per sciogliere il sale è:  $\text{mol}/s = 10,88/1,342 = 8,1 \text{ L}$ . (Risposta B)

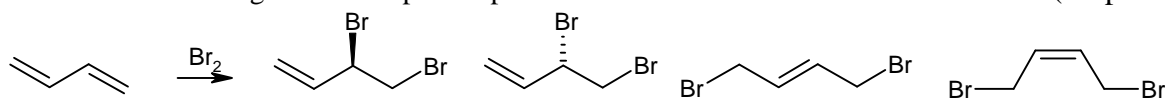
8. Nella seguente reazione si formano:



- A) 4 prodotti con tutte le proprietà chimiche e fisiche diverse  
 B) 4 prodotti due dei quali con eguali proprietà chimiche e fisiche, a parte una (fisica)  
 C) 2 prodotti con tutte le proprietà chimiche e fisiche diverse e 2 con proprietà tutte uguali  
 D) 3 prodotti con tutte le proprietà chimiche e fisiche diverse

**8. Soluzione**

L'addizione di  $\text{Br}_2$  ad un diene avviene sia con attacco 1,2 che 1,4 in proporzioni diverse a seconda della temperatura. Si formano i seguenti 4 composti. I primi due sono enantiomeri. (Risposta B)



9. Indicare l'affermazione ERRATA a proposito degli amminoacidi naturali:

- A) sono tutti alfa amino acidi
- B) a valori di  $\text{pH} < 2$ , sia il gruppo amminico che quello carbossilico sono protonati
- C) sono tutti, a parte la glicina, della serie sterica L, ovvero sono levogiri
- D) ognuno ha un punto isoelettrico caratteristico

**9. Soluzione**

L'affermazione C è errata perché gli amminoacidi sono tutti della serie L (eccetto la glicina), ma non sono tutti levogiri. Non c'è una relazione tra strutture D o L e molecole destrorse o levogire: sono due fenomeni non correlati, il primo descrive la struttura tridimensionale, il secondo il comportamento al polarimetro. L'affermazione B è ambigua, il gruppo carbossilico degli amminoacidi ha circa  $\text{pK}_a \approx 2$ , quindi a  $\text{pH} \approx 2$  è protonato al 50%. A  $\text{pH} < 2$  è ancora più protonato, quindi è protonato? (Risposta C) (e B?)

10. Indicare l'affermazione ERRATA a proposito di un tampone:

- A) un tampone contrasta le variazioni di  $\text{pH}$  intervenendo a seconda del caso sull'acido o sulla base aggiunta
- B) man mano che si va verso l'esaurimento, il suo potere tampone diviene minore
- C) la minima efficienza di un tampone si ha quando  $\text{pH} = \text{pK}_a$
- D) un tampone si ottiene mescolando un acido e la sua base coniugata, funziona meglio se in quantità circa uguali e comunque non inferiori a 0,1 M

**10. Soluzione**

L'affermazione C è errata. Dato che:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$  il tampone ha la massima efficienza quando  $\text{pH} = \text{pK}_a$  perché in quel punto  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ . Acido e base coniugata sono presenti in uguale quantità e contrastano sia l'aggiunta di un acido che quella di una base forti trasformandoli in acido e base deboli. (Risposta C)

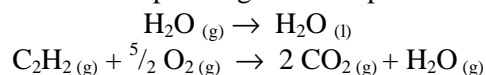
11. Si consideri la reazione, da bilanciare:  $\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$  e si indichi, nell'ordine, se, a  $25^\circ\text{C}$ , essa è spontanea verso destra e il valore della sua  $T$  di equilibrio se  $\Delta H = -11000 \text{ cal}$ ;  $\Delta S = -23,6 \text{ cal K}^{-1}$  (entrambe valide anche alla  $T$  di equilibrio).

- A) a  $25^\circ\text{C}$  non è spontanea;  $T_{\text{eq}} = 466 \text{ K}$
- B) a  $25^\circ\text{C}$  non è spontanea;  $T_{\text{eq}} = 466^\circ\text{C}$
- C) a  $25^\circ\text{C}$  è spontanea;  $T_{\text{eq}} = 466^\circ\text{C}$
- D) a  $25^\circ\text{C}$  è spontanea;  $T_{\text{eq}} = 193^\circ\text{C}$

**11. Soluzione**

La reazione bilanciata è:  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -11000 + 298 \cdot 23,6 = -3967 \text{ J}$ .  $\Delta G < 0$  quindi la reazione è spontanea. Calcoliamo  $T_{\text{eq}}$ . (Attenzione: le temperature sono date in  $^\circ\text{C}$ !) All'equilibrio  $\Delta G = 0$  quindi  $\Delta H = T\Delta S$   $T = \Delta H/\Delta S = 11000/23,6 = 466,1 \text{ K}$  ( $-273 = 193^\circ\text{C}$ ). (Risposta D)

12. Indicare nell'ordine il segno di  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  per i seguenti due processi:



- A)  $\Delta H^\circ > 0$ ;  $\Delta S^\circ < 0$ ;  $\Delta H^\circ < 0$ ;  $\Delta S^\circ < 0$
- B)  $\Delta H^\circ < 0$ ;  $\Delta S^\circ > 0$ ;  $\Delta H^\circ < 0$ ;  $\Delta S^\circ < 0$
- C)  $\Delta H^\circ < 0$ ;  $\Delta S^\circ < 0$ ;  $\Delta H^\circ < 0$ ;  $\Delta S^\circ < 0$
- D)  $\Delta H^\circ < 0$ ;  $\Delta S^\circ < 0$ ;  $\Delta H^\circ > 0$ ;  $\Delta S^\circ > 0$

**12. Soluzione**

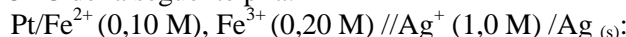
La condensazione dell' $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$  libera il calore latente ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Nel processo l'entalpia diminuisce perché in fase liquida le molecole hanno meno gradi di libertà ( $\Delta S^\circ < 0$ ). La combustione dell'acetilene è esotermica ( $\Delta H^\circ < 0$ ), inoltre l'entalpia diminuisce perché da 3,5 molecole se ne formano 3 ( $\Delta S^\circ < 0$ ). (Risposta C)

**13. Indicare l'affermazione ERRATA:**

- A) lo iodio sublimato non si usa come standard primario perché non sufficientemente puro  
 B) le soluzioni acide di  $I_3^-$  preparate sciogliendo  $I_2$  in un eccesso di KI, sono instabili perché l'eccesso di  $I^-$  viene lentamente ossidato dall'aria, aumentando il titolo  
 C) un'eccellente procedura per preparare una soluzione di  $I_3^-$  consiste nell'aggiunta di una quantità di iodato di potassio puro a un eccesso di KI e a un eccesso di acido forte  
 D) in soluzione neutra o acida, il triioduro ossida il tiosolfato a tetrationato

**13. Soluzione**

Il fatto che lo iodio sublimi con facilità consente di ottenerlo con grande purezza, quindi la prima affermazione è errata. (Risposta A)

**14. Indicare il potenziale a 25 °C della seguente pila:**

- A) 0,029 V  
 B) 0,011 V  
 C) 0,022 V  
 D) 0,044 V

**14. Soluzione**

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}; E = E^\circ + 0,059/n \log \text{Ag}^+ = 0,799 + 0,059 \log 1 = 0,799 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}; E = E^\circ + 0,059/n \log \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 + 0,059 \log 0,2/0,1 = 0,788 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0,799 - 0,788 = 0,011 \text{ V.}$$

(Risposta B)

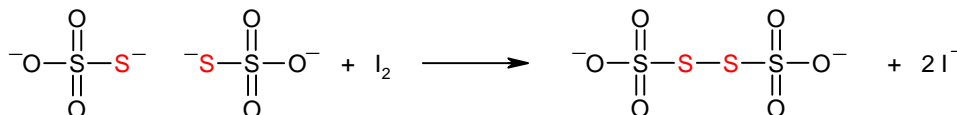
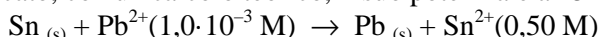
**15. In soluzione neutra, la reazione di  $I_3^-$  con tiosolfato porta alla formazione di:**

- A)  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  e  $\text{I}^-$   
 B)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e  $\text{IO}_3^-$   
 C)  $\text{NaS}_4\text{O}_5$  e  $\text{I}^-$   
 D)  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_4$  e  $\text{I}^-$

**15. Soluzione**

La risposta corretta è la A: si forma tetrationato e ioduro.

(Risposta A)

**16. Indicare, dopo aver verificato, con un calcolo teorico, il suo potenziale a 25 °C, se la reazione:**

è spontanea o no, nel verso e nelle condizioni indicati.

- A)  $E = -0,066 \text{ V}$ ; reazione non spontanea  
 B)  $E = +0,066 \text{ V}$ ; reazione non spontanea  
 C)  $E = -0,066 \text{ V}$ ; reazione spontanea  
 D)  $E = -0,033 \text{ V}$ ; reazione spontanea

**16. Soluzione**

$$E^\circ \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14 \text{ V.} \quad E = E^\circ + 0,059/2 \log \text{Sn}^{2+} = -0,14 + 0,059/2 \log 0,5 = -0,1489 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,126 \text{ V.} \quad E = E^\circ + 0,059/2 \log \text{Pb}^{2+} = -0,126 + 0,059/2 \log 10^{-3} = -0,2145 \text{ V}$$

$\Delta E = E_{\text{Pb}} - E_{\text{Sn}} = -0,2145 + 0,1489 = -0,0656 \text{ V}$ . La reazione non è spontanea. La specie con potenziale di riduzione maggiore (-0,1489: Sn) si riduce, quindi la reazione va a sinistra. (Risposta A)

**17. Un campione di 25,00 mL di  $\text{H}_2\text{O}$ , contenente come solo catione lo ione  $\text{Ca}^{2+}$ , è fatto passare attraverso una colonna a scambio ionico in forma acida HR. Se l'acqua che esce dalla colonna ha richiesto 7,59 mL di NaOH 0,0133 M, per la sua perfetta titolazione, si può dedurre che la durezza dell'acqua in ppm di  $\text{Ca}^{2+}$  è:**

- A) 80,80 ppm      B) 161,6 ppm      C) 40,40 ppm      D) 0,133 ppm

**17. Soluzione**

Ogni mole di  $\text{Ca}^{2+}$  sposta dalla colonna due moli di  $\text{H}^+$ . Le moli di  $\text{H}^+$  spostate sono:  $7,59 \cdot 0,0133 = 0,101$  mmol  
 Le moli di  $\text{Ca}^{2+}$  sono  $0,101 \cdot 0,5 = 0,0505$  mmol. La massa di  $\text{Ca}^{2+}$  è:  $0,0505 \cdot 40 = 2,02$  mg (2020  $\mu\text{g}$ )  
 Le ppm sono:  $\mu\text{g/g} = 2020/25 = 80,8$  ppm. (Risposta A)

**18.** Si sa che l'errore assoluto (totale della misura) in una titolazione se si usa una buretta da 25 mL (Bu25), è 0,08 mL; mentre con una buretta da 50 mL (Bu50) l'errore assoluto è 0,150 mL. Se si esegue una titolazione in cui vengono impiegati 20 mL di soluzione, l'errore relativo con le due burette è:

- A) 0,70% (B25); 0,40% (B50).  
 B) 0,40% (B25); 0,75% (B50).  
 C) 0,32% (B25); 0,60% (B50).  
 D) 0,64% (B25); 1,20% (B50).

**18. Soluzione**

(B25) L'errore assoluto 0,08 mL in una misura di 20 mL rende la misura  $20 \pm 0,08$  mL. Questo rappresenta un errore relativo di  $0,08/20 = 0,004$  mL/mL cioè 0,4%. (Risposta B)  
 (Bu50) errore relativo  $0,150/20 = 0,0075$  mL/mL cioè 0,75%.

**19.** Si immagini di effettuare le titolazioni dell'esercizio precedente impiegando 40 mL di soluzione e usando prima la Bu25, riempiendola due volte, e poi la Bu50, riempiendola una sola volta. Si indichino gli errori relativi alle due titolazioni:

- A) 0,20% (B25); 0,52% (B50)  
 B) 0,40% (B25); 0,38% (B50)  
 C) 0,80% (B25); 0,36% (B50)  
 D) 0,45% (B25); 0,74% (B50)

**19. Soluzione**

(Bu50) errore relativo  $0,150/40 = 0,00375$  mL/mL cioè 0,38%. (Risposta B)  
 (Bu25) errore relativo  $(0,08/40) \cdot 2 = 0,0040$  mL/mL cioè 0,40%.

**20. Indicare l'affermazione ERRATA.**

Un dispositivo per titolazioni potenziometriche:

- A) permette di effettuare reazioni di neutralizzazione, redox, di precipitazione e di complessazione  
 B) è costituito da un elettrodo indicatore, un elettrodo di riferimento, un agitatore, una buretta e un voltmetro elettronico  
 C) ha un elettrodo indicatore a potenziale costante  
 D) nelle reazioni di neutralizzazione, permette di ottenere una curva di titolazione perfettamente analoga a quella ottenuta per via chimica con gli indicatori

**20. Soluzione**

L'elettrodo a potenziale costante, per definizione, è quello di riferimento. L'elettrodo indicatore ha un potenziale funzione della soluzione da misurare. (Risposta C)

**21. Indicare l'affermazione ERRATA: Le particelle alfa:**

- A) sono identiche ai nuclei di elio  ${}^4_2\text{He}^{2+}$   
 B) quando attraversano la materia danno luogo a un grande numero di ioni  
 C) non sono deviate da campi elettrici e magnetici  
 D) per perdita provocano una diminuzione di 2 unità del numero atomico e di 4 unità nella massa atomica del nuclide

**21. Soluzione**

Le particelle alfa ( ${}^4\text{He}^{2+}$ ), avendo carica elettrica +2, sono deviate da campi elettrici e magnetici. (Risposta C)

**22.** Tra gli ossoacidi del fluoro: HFO e HFO<sub>2</sub> e quelli del cloro: HClO e HClO<sub>2</sub>, indicarne, nell'ordine, uno con una carica formale positiva e uno con cariche formali nulle:

- A) HFO<sub>2</sub> e HClO      B) HClO e HFO<sub>2</sub>      C) HFO e HClO<sub>2</sub>      D) HFO<sub>2</sub> e HClO<sub>2</sub>

**22. Soluzione**

Queste molecole sono neutre quindi, se hanno una carica formale su un atomo, ne hanno una opposta su un altro. La domanda, quindi, è equivoca e andrebbe riformulata così: indicare la molecola con carica formale positiva sull'atomo di alogeno.

Dato che il fluoro non dispone di orbitali d, non può andare oltre l'ottetto elettronico, quindi nella molecola  $\text{HFO}_2$ , forma un legame dativo con il secondo ossigeno nel quale il fluoro assume una carica positiva e l'ossigeno una carica negativa.  $\text{HFO}_2$  è la sola molecola con carica formale positiva. Le coppie con carica formale positiva sull'alogeno di sinistra e neutra su quello di destra sono due: A e D. (Risposta A e D)?



**23.** Indicare l'affermazione ERRATA. Le particelle  $\beta^-$ :

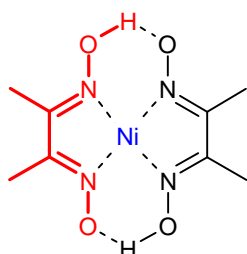
- A) sono deflesse da un campo magnetico in direzione opposta alle particelle alfa
- B) nel caso più semplice si formano con un processo di decadimento di un neutrone libero instabile al di fuori di un nucleo atomico
- C) hanno una carica -1 che nelle equazioni nucleari corrisponde a un numero atomico -1
- D) sono dette anche neutrini

**23. Soluzione**

Come dice il loro nome, i neutrini sono neutri, quindi è palese che non sono particelle  $\beta^-$ . (Risposta D)  
Nelle equazioni nucleari si attribuisce numero atomico -1 alle particelle  $\beta^-$  per il bilanciamento delle cariche nucleari dato che un neutrone, reagendo, dà origine ad un protone (+) nel nucleo e ad una particella  $\beta^-$ .

**24.** Indicare l'affermazione ERRATA. Il reattivo analitico dimetilgliossima (DMG) :

- A) è un legante bidentato
- B) forma complessi 2 : 1 col Ni(II) (2 DMG : Ni<sup>2+</sup>)
- C) forma col Ni(II) in soluzione acquosa un complesso planare quadrato
- D) forma col Ni(II) un complesso di colore azzurro chiaro poco solubile in acqua

**24. Soluzione**

Le affermazioni A, B, C sono esatte. La D è errata perché il complesso è di color rosso-magenta e non azzurro. (Risposta D)  
(Una domanda poco chimica).

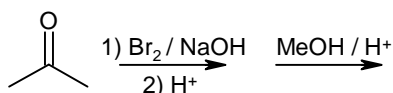
**25.** Il complesso ottaedrico ad alto spin che lo ione  $\text{Co}^{2+}$  forma con l'acqua:

- A) non assorbe nel visibile
- B) ha 1 elettrone spaiato
- C) ha 3 elettroni spaiati
- D) è diamagnetico

**25. Soluzione**

Il complesso dello ione  $\text{Co}^{2+}$  con l'acqua è ottaedrico e gli orbitali *d* ospitano sette elettroni e si separano in due livelli come è mostrato qui a sinistra.  
Se il complesso è a basso spin, come nella prima figura (con un gap di energia più grande tra i due livelli), i tre orbitali a minor energia sono completamente pieni con 6 elettroni. Il settimo elettrone si trova in uno degli orbitali a maggior energia e quindi vi è un solo elettrone spaiato.  
Se il complesso è ad alto spin, come nella figura sulla destra (con un basso gap di energia tra i due livelli), gli orbitali si riempiono tutti con un singolo elettrone prima di ospitare il secondo elettrone. In questo caso vi sono tre elettroni spaiati. (Risposta C)

26. Individuare il prodotto finale della sequenza di reazioni indicata di seguito:

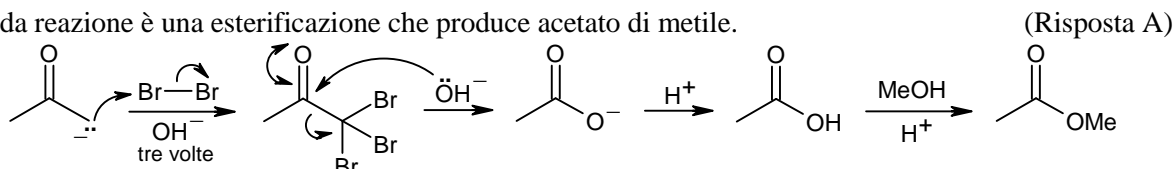


- A)  B)  C)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  D) 

### 26. Soluzione

La prima è una reazione aloformio. Il carbonio in alfa al carbonile si alogena tre volte, poi, per attacco di  $\text{OH}^-$ , esce bromoformio e si forma acido acetico.

La seconda reazione è una esterificazione che produce acetato di metile.



27. Indicare l'affermazione ERRATA in chimica analitica:

- A) nelle titolazioni le dimensioni di una buretta vanno scelte in relazione alla quantità di titolante da usare per contenere l'errore relativo percentuale  
 B) nelle titolazioni le dimensioni di una buretta vanno scelte in relazione alla quantità di titolante da usare per contenere l'errore assoluto ma non l'errore relativo percentuale che è indipendente dalle dimensioni della buretta  
 C) la pesata di campioni piccoli con una stessa bilancia analitica comporta un errore relativo maggiore che non la pesata di un campione grande  
 D) l'uso di volumi opportuni per la diluizione di campioni comporta errori generalmente minori di quelli connessi all'uso di una bilancia non adeguata alle basse quantità

### 27. Soluzione

L'affermazione errata è la B perché l'errore assoluto è legato alla buretta usata, ma pesa diversamente, cioè dà errori relativi diversi, su piccoli volumi o su grandi volumi. (Risposta B)

28. Indicare, tra i seguenti fattori: natura dei reagenti, concentrazione dei reagenti, temperatura, presenza di catalizzatori, pH del solvente, dimensione delle polveri, entalpia dei reagenti, quelli che fanno variare la velocità di una reazione:

- A) temperatura, presenza di catalizzatori, pH del solvente, dimensione delle polveri, entalpia dei reagenti  
 B) temperatura, presenza di catalizzatori, pH del solvente  
 C) temperatura, presenza di catalizzatori, pH del solvente, dimensione delle polveri  
 D) natura e concentrazione dei reagenti, temperatura, presenza di catalizzatori

### 28. Soluzione

Dato che, in una reazione del primo ordine, la velocità vale:  $v = k [A]$ , la velocità dipende dal tipo di reagente (k) e dalla sua concentrazione ([A]). Questa opzione è presente solo nella risposta D dove troviamo anche T (altro fattore cruciale per la velocità) e presenza di catalizzatori. (Risposta D)

29. La comune candeggina è una soluzione basica di un sale di un acido del cloro.

- A) il sale, un ipoclorito, è un ossidante in quanto il cloro passa da N.O. = +1 a N.O. -1 (cloruro)  
 B) il sale, un clorito, è un ossidante in quanto il cloro passa da N.O. = +3 a N.O. = 0 (cloro)  
 C) il sale, un clorato, è un ossidante in quanto il cloro passa da N.O. = +5 a N.O. -1 (cloruro)  
 D) il sale, un ipoclorito, è un riducente in quanto il cloro passa da N.O. = +1 a N.O. -1 (cloruro)

### 29. Soluzione

L'ipoclorito  $\text{ClO}^-$  contiene  $\text{Cl}^+$  che, agendo da ossidante, si riduce a  $\text{Cl}^-$ . (Risposta A)

30. Indicare la lunghezza d'onda associata a un fascio di elettroni che viaggiano a un decimo della velocità della luce (massa (elettrone) =  $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg, costante di Planck =  $6,626 \cdot 10^{-34}$  kg m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>):

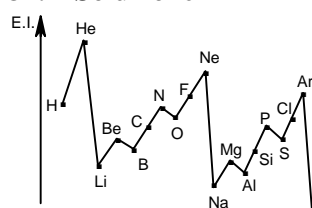
- A) 2,420 pm B) 3,000 pm C) 24,20 pm D) 1,300 pm

**30. Soluzione**

Combinando le due equazioni  $E = mc^2$  e  $E = h\nu = hc/\lambda$  si ottiene  $mc^2 = hc/\lambda$  da cui:  $\lambda = h/mc$ . Se il corpo di massa  $m$  ha velocità  $v$  si ottiene l'equazione di De Broglie:  $\lambda = h/mv$ . Introducendo i dati si ha:  
 $\lambda = h/mv = 6,626 \cdot 10^{-34} / (9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 0,1 \cdot 3 \cdot 10^8) = 2,42 \cdot 10^{-11} \text{ m (24,2 pm)}$ . (Risposta C)

**31. Indicare l'affermazione ERRATA:**

- A) le energie di ionizzazione degli elementi diminuiscono all'aumentare del loro raggio atomico
- B) l'andamento lungo un periodo dell'energia di ionizzazione è sempre di aumento
- C) l'affinità elettronica (in kJ/mol) misura la variazione di energia che si verifica quando una mole di atomi gassosi di un elemento acquista un elettrone per atomo
- D) l'energia di ionizzazione degli alogeni è relativamente maggiore (in valore assoluto e segno) di quella degli altri elementi

**31. Soluzione**

L'affermazione B è errata perché, lungo il periodo, vi sono due scalini con una piccola diminuzione dell'energia di ionizzazione in corrispondenza, la prima, del passaggio dall'orbitale s al p, e la seconda, del doppio riempimento degli orbitali p. L'affermazione D è errata perché, in ogni periodo, non sono gli alogeni ad avere la massima EI, ma i gas nobili. (Risposta B e D)??

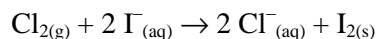
**32. Indicare l'affermazione ERRATA:**

- A) in un atomo o ione diamagnetico, tutti gli elettroni sono accoppiati e gli effetti magnetici di ciascuno di essi si annullano reciprocamente
- B) una specie diamagnetica (es. Ag, Cu, Hg) viene debolmente respinta da un campo magnetico
- C) un atomo o uno ione paramagnetico possiede elettroni disaccoppiati e i loro effetti magnetici non si annullano tra loro (es. Al, Pd, O)
- D) per distinguere una sostanza diamagnetica da una paramagnetica basta pesarle in presenza di un campo magnetico sotterraneo: quella diamagnetica pesa di più

**32. Soluzione**

In una sostanza diamagnetica gli elettroni sono a coppie e hanno spin risultante zero, però, se vengono immersi in un campo magnetico  $B$ , iniziano a ruotare nel loro orbitale creando una piccola corrente elettrica che forma un contro campo magnetico in opposizione a quello dato e quindi si crea una forza repulsiva (Nord contro Nord). In una sostanza paramagnetica, invece, si crea una forza attrattiva perché vi sono uno o più elettroni spaiati e il loro momento magnetico di spin si allinea al campo magnetico  $B$  applicato e porge il suo polo Sud al Nord del campo e quindi la sostanza è attirata dal campo.

L'affermazione D è errata perché una sostanza diamagnetica è respinta dal campo sottostante e quindi peserebbe di meno e non di più. (Risposta D)

**33. Se si considera la reazione:**

si può concludere che essa avviene perché:

- A) il Cl è più elettronegativo dello iodio (ha  $E_{ae}$  più negativa e maggiore in valore assoluto)
- B) il Cl è meno elettronegativo dello iodio (ha  $E_{ae}$  più negativa anche se maggiore in valore assoluto)
- C) il cloro è più riducente dello iodio
- D) la reazione è esotermica

**33. Soluzione**

L'elettronegatività secondo Pauling è legata alla forza con cui un atomo attira verso di sé gli elettroni di legame e quindi ci aiuta a predire la polarità dei legami. Qui invece bisogna valutare quale ione sia più stabile tra  $\text{Cl}^{-}$  e  $\text{I}^{-}$  e, per questo, è più giusto invocare l'affinità elettronica. Questa è una grandezza ambigua perché inizialmente si valutava positiva l'affinità elettronica di un atomo che emette energia nel processo di legarsi ad un elettrone extra. Ora si valuta la stessa affinità elettronica negativa considerando il  $\Delta H$  del processo.

Il cloro ha una maggiore AE dello iodio (una maggiore tendenza a diventare  $\text{Cl}^{-}$ ) la sua AE è più negativa ed è anche più elettronegativo dello iodio, ricordando che EN scende dall'alto al basso nel gruppo. (Risposta A)



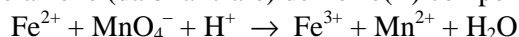
**34.** Si ha a disposizione una comune bilancia con precisione  $\pm 0,2$  mg e si voglia pesare una sostanza usando un crogiolo come contenitore (ovvero facendo una pesata per differenza). Indicare gli errori percentuali rispettivi quando si pesano 20 mg e 200 mg. Sapendo che per la pesata di un campione da sottoporre ad analisi si richiede una precisione di almeno lo 0,1%, indicare la pesata minima da effettuare su tale bilancia.

- A) 0,2%; 2%; 100 mg  
 B) 1%; 0,1%; 200 mg  
 C) 1%; 0,1%; 100 mg  
 D) 2%; 0,2%; 400 mg

### 34. Soluzione

Se la pesata è fatta per differenza:  $(p \pm s_p) = (a \pm s_a) - (b \pm s_b)$ , la varianza della pesata è data dalla somma delle varianze:  $s_p^2 = s_a^2 + s_b^2$ . Nel nostro caso  $s_p^2 = (\pm 0,2)^2 + (\pm 0,2)^2 = 0,08$ . Quindi la deviazione standard della pesata per differenza è la radice quadrata di 0,08 cioè:  $s_p = \pm 0,28$  mg. Gli errori percentuali sono  $0,28/20 = 1,4\%$  e  $0,28/200 = 0,14\%$ . La pesata minima che dà un errore dello 0,1% è  $0,28/0,001 = 280$  mg. (Risposta X) (D??)

**35.** Si consideri la reazione di titolazione (da bilanciare) del ferro(II) con permanganato:

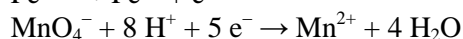
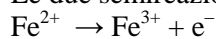


Di essa si può affermare che:

- A) il potenziale al punto di equivalenza è indipendente dal pH  
 B) maggiore è il pH minore è il potenziale al punto di equivalenza  
 C) il pH e il potenziale al punto di equivalenza sono direttamente proporzionali  
 D) il potenziale al punto di equivalenza dipende esclusivamente dai potenziali normali delle due coppie redox coinvolte

### 35. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Il potenziale del permanganato è influenzato dal pH:  $E = E^\circ + 0,059/5 \log ([\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$

La concentrazione di  $\text{H}^+$  compare a numeratore e fa aumentare il potenziale di  $\text{MnO}_4^-$ .

Maggiore è il pH, minore è  $[\text{H}^+]$  minore è il potenziale di  $\text{MnO}_4^-$  e del punto di equivalenza. (Risposta B)

**36.** Indicare l'affermazione ERRATA. Il termine Chiralità in chimica organica indica un fenomeno:

- A) che interessa ogni oggetto o molecola che non possenga un piano e un centro di simmetria  
 B) che riguarda un oggetto o molecola diverso dalla propria immagine speculare  
 C) che riguarda gli atomi di carbonio legati a quattro gruppi diversi  
 D) che riguarda tutti gli oggetti e le molecole che per riflessione in un piano danno un'immagine alla quale non sono sovrapponibili

### 36. Soluzione

Per essere chirale, non è sufficiente che una molecola possieda un carbonio con quattro sostituenti diversi.

I composti meso, per esempio, possiedono almeno due carboni stereogenici che però sono speculari tra loro e così la molecola ha una simmetria interna e non è chirale. (Risposta C)

**37.** La velocità iniziale della reazione  $A + B \rightarrow C$  è stata misurata per differenti concentrazioni iniziali di A e B, con i risultati qui riportati:

Exp.	[A] (M)	[B] (M)	Velocità iniziale (M/s)
1	0,100	0,100	$4,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16,0 \cdot 10^{-5}$

Determinare: l'ordine della reazione, il valore della costante cinetica e la velocità della reazione quando:

$[A] = 0,050$  M e  $[B] = 0,100$  M

- A) 1,  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$   
 B) 2,  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$   
 C) 2,  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$   
 D) 3,  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$

**37. Soluzione**

B è ininfluente sulla velocità, infatti, se B raddoppia,  $v$  resta la stessa.

A compare al quadrato nell'espressione della velocità, infatti, se A raddoppia,  $v$  diventa 4 volte maggiore.

La reazione è del II ordine:  $v = k [A]^2$  e  $k$  vale:  $k = v/[A]^2 = 4 \cdot 10^{-5}/0,1^2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . (Risposta C)

Se  $[A]$  dimezza (0,05 M) la velocità diventa 1/4:  $v = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ . Oppure:  $v = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05^2 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ .

**38.** Si parla di isomeri configurazionali quando due composti hanno:

- A) la stessa costituzione e gli stessi legami degli atomi ma una diversa disposizione spaziale degli stessi atomi; le disposizioni non sono convertibili se non per rottura di un legame
- B) la stessa costituzione ma una diversa disposizione spaziale degli atomi; le disposizioni sono convertibili senza rottura di legami ma per semplice rotazione attorno a uno o più legami
- C) isomeria di catena, di funzione o di posizione
- D) una diversa conformazione

**38. Soluzione**

Gli stereoisomeri possono essere configurazionali, conformazionali o geometrici. Gli isomeri configurazionali si dividono in enantiomeri e diastereoisomeri. Sono composti dagli stessi atomi, legati tra loro nello stesso ordine, ma con una diversa disposizione spaziale. Se sono speculari tra loro sono enantiomeri altrimenti sono diastereoisomeri. Non si possono convertire uno nell'altro se non rompendo un legame. (Risposta A)

**39.** La chelazione con EDTA (acido etilendiamminotetraacetico) può essere usata per il trattamento dell'avvelenamento da metalli. Infatti, si sa che:

- A) se ad una persona avvelenata da un sale di piombo viene somministrato  $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$  ( $K_f = 5 \cdot 10^{10}$ ) si ha lo scambio  $\text{Pb} \rightarrow \text{Ca}$  in quanto  $\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}$  ha una costante di formazione maggiore ( $K_f = 1,1 \cdot 10^{18}$ )
- B) il  $\text{Pb}^{2+}$  viene ossidato a  $\text{Pb}^{4+}$  dal  $\text{Ca}^{2+}$  che si riduce a Ca atossico
- C) si forma un complesso con due ioni  $\text{Pb}^{2+}$  per ione EDTA contrariamente al  $\text{Ca}^{2+}$  che forma un complesso 1:1
- D) con il sale di  $\text{Pb}^{2+}$  si forma un complesso polimerico in cui gli ioni  $\text{Pb}^{2+}$  legano in catena più ioni EDTA in forma di catena lineare polimerica

**39. Soluzione**

Le affermazioni B, C e D sono palesemente errate. Resta l'affermazione A che è credibile perché la stabilità del complesso col piombo è  $10^8$  volte maggiore di quello col calcio. (Risposta A)

**40.** L'energia reticolare di KI è l'energia che si libera nel processo:

- A)  $\text{K}^+_{(g)} + \text{I}^-_{(g)} \rightarrow \text{KI}_{(g)}$
- B)  $\text{K}^+_{(g)} + \text{I}^-_{(g)} \rightarrow \text{KI}_{(s)}$
- C)  $\text{K}_{(s)} + \text{I}^-_{(g)} \rightarrow \text{KI}_{(s)}$
- D)  $\text{K}_{(s)} + \text{I}_{2(s)} \rightarrow \text{KI}_{(g)}$

**40. Soluzione**

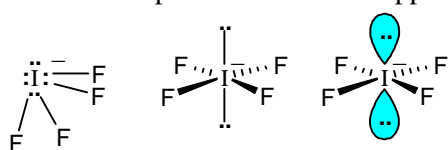
Si libera nella formazione del reticolo ionico (quindi solido) a partire dagli ioni gassosi. (Risposta B)

**41.** Indicare le coppie di elettroni presenti attorno all'atomo centrale di  $\text{IF}_4^-$  e la geometria dello ione:

- A) 4 di legame e 2 di non legame, struttura quadrata
- B) 2 di legame e 4 di non legame, struttura quadrata
- C) 2 di legame e 2 di non legame, struttura tetraedrica
- D) 2 di legame e 1 di non legame, struttura a V

**41. Soluzione**

Solo nella risposta A vi sono 4 coppie di legame che legano i 4 atomi di fluoro. (Risposta A)



Per puro esercizio determiniamo la struttura di  $\text{IF}_4^-$ . Attorno allo ione I<sup>-</sup> vi sono 8 elettroni di valenza. Quattro vengono usati per legare i quattro atomi di fluoro, restano quattro elettroni: due coppie di non legame.

Le coppie totali da sistemare attorno allo iodio sono 6 (4 + 2) e si dispongono verso i vertici di un ottaedro regolare. Le due coppie di non

legame si dispongono nelle posizioni assiali (lontane una dall'altra) e i quattro atomi di fluoro si dispongono ai vertici di base. La molecola risultante è planare quadrata.

**42.** Indicare le affermazioni corrette:

- a) la conducibilità elettrica di un metallo diminuisce al crescere della temperatura  
 b) un solido ionico è un buon conduttore elettrico  
 c) nei semiconduttori, la separazione fra banda di conduzione e banda di valenza è trascurabile  
 d) la stabilità di un solido molecolare cresce al crescere della forza del legame covalente nella sua molecola  
 A) a, c, d  
 B) a  
 C) a, b  
 D) b, d

**42. Soluzione**

L'agitazione termica degli atomi del metallo ostacola il libero scorrere degli elettroni e fa scendere la conducibilità elettrica. (a: ok)

In un solido ionico, gli ioni sono bloccati nella loro posizione del cristallo e non possono condurre (b: no)

La separazione fra banda di conduzione e di valenza è trascurabile nei conduttori, non nei semiconduttori (c: no).

Un solido molecolare è stabile se sono più forti i legami tra le molecole, non quelli interni alla molecola (d: no).

Solo l'affermazione a è corretta.

(Risposta B)

**43.** Indicare le affermazioni corrette:

- a) un elemento che ha le seguenti Energie di Ionizzazione: 800, 1500, 7800, kJ mol<sup>-1</sup>, non appartiene al 3° gruppo della tavola periodica  
 b) l'energia di prima ionizzazione dipende dalla carica nucleare efficace  
 c) la temperatura è una proprietà intensiva  
 d) un legame doppio tra due atomi anche diversi dal carbonio può essere costituito da un legame  $\sigma$  e uno  $\pi$  o da due legami  $\sigma$   
 A) a, b  
 B) a, b, c  
 C) a, c, d  
 D) a, b, c, d

**43. Soluzione**

Un elemento con energie di ionizzazione che hanno un forte aumento tra la 2° e la 3° appartiene al secondo gruppo e non al terzo (a: ok). Le affermazioni b e c sono vere in modo ovvio. L'affermazione d è la sola errata perché un doppio legame non può essere realizzato con due legami sigma. (Risposta B)

**44.** Una soluzione di iodio e idrogeno si trova in equilibrio con HI gassoso, alla T di 500 °C. La  $K_c$  di equilibrio vale 46, mentre  $[I_2]$  vale  $3,1 \cdot 10^{-3}$  M e  $[HI] = 2,7 \cdot 10^{-3}$  M. Calcolare  $[H_2]$  nella miscela:

- A) 0,76 mM  
 B) 0,35 mM  
 C) 0,05 mM  
 D) 1,2 mM

**44. Soluzione**

La reazione è:  $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$   $K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}$  da cui si ricava:

$[H_2] = \frac{[HI]^2}{[I_2] K_c} = \frac{(2,7 \cdot 10^{-3})^2}{3,1 \cdot 10^{-3} \cdot 46} = 5,1 \cdot 10^{-5}$  M. (0,0051 mM).

(Risposta C)

**45.** Dato il composto HClO<sub>3</sub>, indicare, nell'ordine, gli elettroni di valenza, se esiste una formula di Lewis con cariche formali 0 su tutti gli atomi, e il n° di legami semplici, doppi e tripli, presenti nella migliore formula di Lewis:

- A) 13, sì, 2, 2, 0    B) 13, no, 1, 2, 1    C) 26, sì, 1, 1, 1    D) 26, sì, 2, 2, 0

**45. Soluzione**

$\begin{array}{c} :O: \\ || \\ \ddot{O}=\ddot{Cl}-\ddot{O}-H \end{array}$  Vi sono 7 coppie di non legame e 6 coppie di legame: 13 coppie totali cioè 26 elettroni.

Tutti gli atomi hanno carica formale zero.

Vi sono 2 legami semplici e due legami doppi.

(Risposta D)

46. Da una quantità pesata di un ossido di manganese (250,0 g) si estrae una massa di manganese maggiore della metà (158,0 g). Immaginando che la reazione sia quantitativa, indicare la formula minima dell'ossido:

- A) MnO  
B) MnO<sub>2</sub>  
C) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
D) MnO<sub>4</sub>

**46. Soluzione**

Massa atomica di Mn: 55 g/mol. Moli di Mn:  $158/55 = 2,87$  mol.

Massa di ossigeno:  $250 - 158 = 92$  g. Moli di ossigeno:  $92/16 = 5,75$ .

Dividendo per il numero minore di moli si ottiene: Mn  $2,87/2,87 = 1$  mol; O  $5,75/2,87 = 2$  mol.

La molecola è MnO<sub>2</sub>.

(Risposta B)

47. Indicare la massa di rame che viene depositata al catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione di ioni Cu<sup>2+</sup> in cui si fa passare una corrente di 1,62 A per 1,00 h.

- A) 0,604 g  
B) 1,92 g  
C) 2,84 g  
D) 3,84 g

**47. Soluzione**

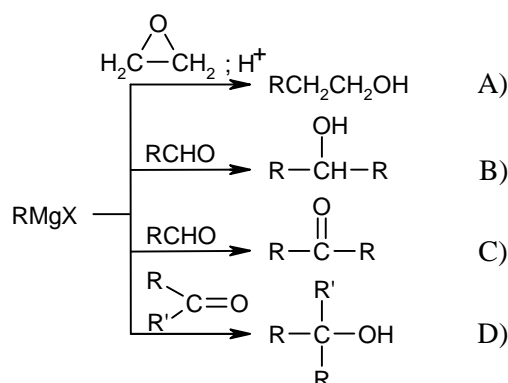
I coulomb sono:  $C = A \cdot s = 1,62 \cdot 3600 = 5832$  C. Le moli di elettroni sono:  $C/F = 5832/96485 = 0,0604$  mol.

La reazione è:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$  Le moli di Cu sono la metà di quelle di elettroni: 0,0302 mol.

Massa di Cu:  $0,0302 \cdot 63,55 = 1,92$  g.

(Risposta B)

48. Indicare la reazione con il prodotto ERRATO:



**48. Soluzione**

La reazione di un reattivo di Grignard con un epossido seguita da neutralizzazione porta ad un alcol primario con la catena più lunga di due carboni: A è corretta.

Le reazioni B e C sono in contraddizione una con l'altra perché reagenti uguali danno prodotti diversi.

La reazione B è corretta perché un reattivo di Grignard con un aldeide forma un alcol secondario.

La reazione C è errata, perché si deve formare un alcol secondario, ma, in ogni caso, non può formarsi un chetone perché reagirebbe ancora col Grignard come si vede nella reazione D.

(Risposta C)

49. Indicare l'affermazioni ERRATA:

- A) nello spettro <sup>1</sup>H-NMR di un estere acilico i protoni della parte alchilica (RCOOCH<sub>2</sub>R') rispetto a quelli della parte acilica (RCH<sub>2</sub>COOR') risuonano a frequenze maggiori (4,3 ppm contro 2,3 ppm)  
B) nello spettro IR, un estere aromatico del tipo ArCOOR assorbe tra 1715 - 1730 cm<sup>-1</sup>; uno del tipo RCOOAr assorbe attorno a 1770 cm<sup>-1</sup>  
C) nello spettro <sup>13</sup>C il carbonio carbonilico di un estere risuona nell'intervallo 150-185 ppm  
D) nello spettro <sup>1</sup>H-NMR l'idrogeno aldeidico RCHO risuona nello stesso intervallo dei protoni vinilici e il carbonio carbonilico risuona sopra i 190 ppm

**49. Soluzione**

La prima affermazione A è esatta infatti, all'assorbimento base dei  $\text{CH}_2$  (1,3 ppm), vanno aggiunti 3,0 ppm se il  $\text{CH}_2$  è legato all'ossigeno di un estere ( $1,3 + 3,0 = 4,3$  ppm), mentre vanno aggiunti 1,0 ppm se il  $\text{CH}_2$  è legato al carbonile ( $1,3 + 1 = 2,3$  ppm). (Per sapere come calcolare gli spostamenti NMR vedi tabella B).

Anche le affermazioni B e C sono corrette. L'affermazione D, invece, è errata in modo macroscopico. Non solo si dice che l'idrogeno delle aldeidi (che assorbe tra 9 e 10 ppm) assorbe nella stessa zona dei protoni vinilici (intorno a 5,5 ppm), ma si dice che il carbonio carbonilico risuona a 190 ppm, ma questo è un dato della spettroscopia  $^{13}\text{C}$ NMR e qui è del tutto fuori luogo. (Risposta D)

**50. Indicare l'affermazione ERRATA.**

Si ricorre alle titolazioni inverse:

- A) quando l'acido o la base da titolare sono dotati di una volatilità non trascurabile (es.  $\text{N}_2$  secondo Kjeldahl)
- B) quando la reazione tra la sostanza da titolare e il primo reagente titolante è molto rapida
- C) nel caso della titolazione per precipitazione dei cloruri secondo Volhard perché il solfocianuro in eccesso dà il viraggio con l'indicatore
- D) per permettere al primo agente titolante di facilitare il completamento della reazione per azione di massa

**50. Soluzione**

L'affermazione B è errata (ed è in contraddizione con la D) infatti se la reazione è molto rapida il punto di equivalenza si vede bene e non è necessario retrotitolare. Se, invece, la reazione è lenta, si agisce come descritto nel punto D per poi retrotitolare l'eccesso. (Risposta B)

**51. Lo ione triioduro  $\text{I}_3^-$  può essere prodotto con la seguente reazione:  $\text{I}_2 + \Gamma^- \rightarrow \text{I}_3^-$ .**

Indicare se la reazione è Redox o Acido-Base secondo Lewis. Se si tratta di una reazione del primo tipo, indicare l'ossidante e il riducente, se, invece, è del secondo tipo, indicare l'acido e la base.

- A) redox            ox  $\text{I}_2$     riduc.  $\Gamma^-$
- B) acido-base    base  $\Gamma^-$     acido  $\text{I}_2$
- C) acido-base    base  $\text{I}_2$     acido  $\Gamma^-$
- D) dismutazione   ox  $\text{I}_2$     riduc.  $\text{I}_2$

**51. Soluzione**

Come reazione acido base,  $\Gamma^-$  (base di Lewis) attacca, con i suoi elettroni di non legame, un orbitale vuoto di  $\text{I}_2$  (acido di Lewis) formando  $\text{I}_3^-$ .

Come reazione redox,  $\Gamma^-$  attacca, con i suoi elettroni di non legame, un orbitale vuoto di  $\text{I}_2$  e si ossida da  $\Gamma^-$  a  $\text{I}^\circ$  (dato che gli elettroni di legame sono condivisi) mentre l'atomo centrale del complesso si riduce da  $\text{I}^\circ$  a  $\text{I}^-$ , dato che ha acquistato un elettrone e ha 8 elettroni di valenza.

Questa è una reazione acido-base secondo Lewis piuttosto che una reazione redox dato che la donazione di elettroni resta all'interno della stessa molecola e la loro attribuzione è puramente formale. (Risposta B)

**52. Sapendo che la costante  $K$  dell'equilibrio di dissociazione  $\text{I}_2 \rightarrow 2 \text{I}$  vale 0,165 a 1000 °C, indicare, nell'ordine, il grado di dissociazione di  $\text{I}_2$ , e la quantità chimica delle specie presenti all'equilibrio, quando 1 mol di  $\text{I}_2$  viene portata a 1000 °C in un pallone da 100 mL.**

- A) 6,24%;    n I = 0,1248,    n  $\text{I}_2$  = 0,938
- B) 0,624%;    n I = 1,248,    n  $\text{I}_2$  = 9,38
- C) 3,12%;    n I = 0,155,    n  $\text{I}_2$  = 0,458
- D) 0,312%;    n I = 0,062,    n  $\text{I}_2$  = 0,938

**52. Soluzione**

La reazione è:  $\text{I}_2 \rightarrow 2 \text{I}$

Moli iniziali    1        0

Moli finali    1-x      2 x    le concentrazioni sono:  $(1-x)/0,1 = 10(1-x)$  e  $2x/0,1 = 20x$

$K = (20x)^2/10(1-x) = 400x^2/10(1-x) = 40x^2/(1-x)$      $K - Kx = 40x^2$      $40x^2 + Kx - K = 0$

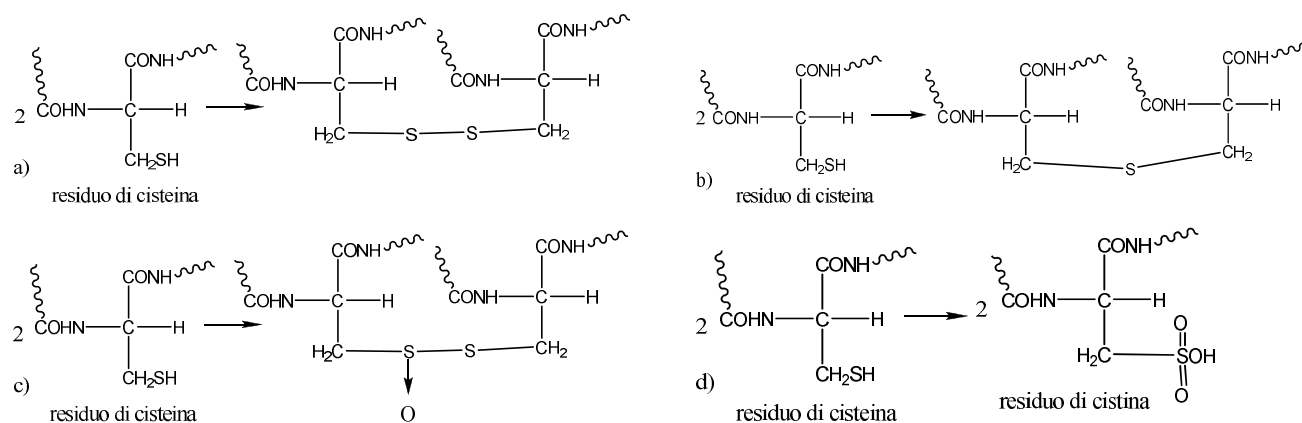
Sostituendo K si ha:  $40x^2 + 0,165x - 0,165 = 0$      $x = 0,062$  (6,22%);

n I = 2 x = 0,124 mol.    n  $\text{I}_2$  = 1 - x = 1 - 0,062 = 0,938 mol

(Risposta A)

**53.** La cisteina è un amminoacido importante per la struttura terziaria delle proteine e molto più banalmente perché entra a giustificare la messa in piega permanente che i parrucchieri fanno a signori e signore. Alla fine delle loro operazioni i parrucchieri ossidano i residui di cisteina a residui di cistina.

Indicare la reazione corretta che avviene:



- A) a  
B) b  
C) c  
D) d

### 53. Soluzione

La reazione che avviene è la A nella quale due molecole di cisteina si legano tra loro formando un ponte disolfuro che rappresenta l'unico legame covalente tra i legami intracatena delle proteine che stabilizzano le struttura tridimensionale terziaria delle proteine. (Risposta A)

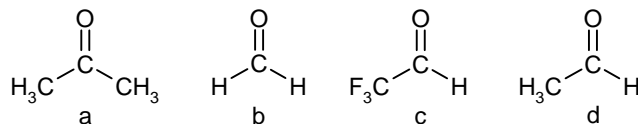
**54.** Indicare il pH di una soluzione acquosa contenente  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  (0,125 M), e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,10 M), a 25 °C. Ogni eventuale costante necessaria va ricercata nel fascicolo.

- A) 0,23  
B) 0,97  
C) 1,33  
D) 0,53

### 54. Soluzione

La soluzione contiene un acido debole (acido ossalico) e la sua base coniugata, quindi si tratta di un tampone. Il pH è dato dalla formula:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$ . La  $\text{K}_a$  è  $5,9 \cdot 10^{-2}$ .  $\text{pK}_a = -\log 5,9 \cdot 10^{-2} = 1,23$   
 $\text{pH} = 1,23 - \log (0,1/0,125) = 1,33$ . (Risposta C)

**55.** Porre i seguenti composti in ordine di reattività decrescente nei confronti della reazione di addizione al carbonile.



- A)  $c > b > d > a$   
B)  $a > d > b > c$   
C)  $c > b > a > d$   
D)  $b > c > d > a$

### 55. Soluzione

Per valutare la reattività del carbonile verso la reazione di addizione bisogna considerare due fattori: la carica positiva sul carbonio del carbonile e l'ingombro sterico del prodotto che si forma.

La molecola meno reattiva tra queste è il chetone che ha una minor carica positiva sul carbonio per l'effetto elettron-donatore dei  $\text{CH}_3$  ( $\text{sp}^3$ , EN 2,3) verso il carbonio del carbonile ( $\text{sp}^2$ , EN 2,6) e inoltre forma addotti ingombrati a causa dell'ingombro dei due  $\text{CH}_3$  attorno al carbonio tetraedrico finale. (E'idratato allo 0,1%)

La seconda molecola meno reattiva è acetaldeide che ha un solo  $\text{CH}_3$  che dona elettroni e che crea un po' di ingombro sterico (è idratata al 50% in acqua).

Questo limita le risposte ad A e D.

La formaldeide (b) è estremamente reattiva nelle reazioni di addizione perché gli idrogeni non donano elettroni al carbonile e non danno ingombro sterico nel prodotto finale (è idratata al 99,9% in acqua).

Resta da valutare la trifluoroacetaldeide (c). Il gruppo  $\text{CF}_3$  è molto elettrone-attrattore e rende il carbonio del carbonile più positivo di quello della formaldeide, ma il gruppo  $\text{CF}_3$  è ingombrante e sfavorisce la reazione a causa dell'ingombro sterico. Senza ulteriori dati, rispondere a questa domanda è arbitrario. Per decidere la molecola più reattiva, ho tirato la monetina ed è venuta formaldeide, quindi: b, c, d, a. (Risposta D)(A?)

### 56. Individuare l'affermazione ERRATA.

- A) lo standard assoluto, normalmente utilizzato per determinare il titolo di una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  in chimica analitica è l'ossalato sodico. Si usa però anche l'anidride arseniosa commerciale perché pura e stabile  
 B) la reazione di  $\text{KMnO}_4$  con  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  è lenta a  $25^\circ\text{C}$  ed è catalizzata da ioni  $\text{Mn}^{2+}$ . E' più conveniente effettuare la reazione tra  $60$  e  $90^\circ\text{C}$ , perché è più veloce e non si corre il rischio di commettere errori in quanto all'aria l'acido non reagisce con  $\text{O}_2$   
 C) l'acido arsenioso reagisce in ambiente acido con  $\text{MnO}_4^-$  per dare acido arsenico  $\text{H}_3\text{AsO}_4$   
 D) la presenza di fluoruri in soluzione rende impossibile l'uso del  $\text{KMnO}_4$  come titolante

### 56. Soluzione

La titolazione dell'ossalato con  $\text{KMnO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  è lenta, ma, lasciando riposare la soluzione dopo l'aggiunta di una prima aliquota, si forma un po' di  $\text{Mn}^{2+}$  che catalizza la reazione. La titolazione viene fatta operando a circa  $60^\circ\text{C}$  (fino a  $90^\circ\text{C}$ ) in presenza di  $\text{Mn}^{2+}$ , ma in queste condizioni una piccola aliquota di ossalato viene ossidata dall' $\text{O}_2$  dell'aria. A causa di questa ossidazione la quantità di  $\text{KMnO}_4$  consumato è inferiore circa dello 0,3% rispetto al teorico. (Risposta B)

La presenza di cloruri (ma non di fluoruri) compromette la titolazione perché sono ossidati a  $\text{Cl}_2$ . (Risposta D)?

57. Due proteine hanno  $M_r = 68000$  e  $14000$  e punti isoelettrici  $\text{pI} = 6,8$  e  $11$  rispettivamente. Indicare ogni tecnica idonea a separare una loro miscela.

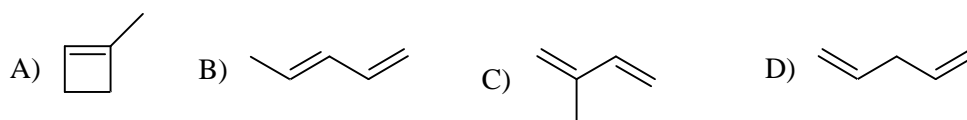
a) cromatografia a scambio ionico; b) gel-filtrazione; c) dialisi; d) elettroforesi

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

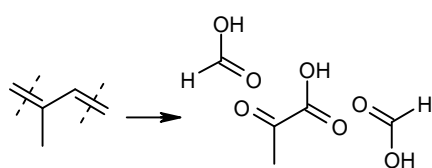
### 57. Soluzione

Le due proteine hanno dimensioni molto diverse quindi si possono separare per gel-filtrazione. Inoltre hanno punti isoelettrici molto diversi e quindi cariche elettriche diverse e si possono separare per elettroforesi e per cromatografia a scambio ionico. La dialisi, invece separa le proteine dai sali e dalle piccole molecole presenti in soluzione, ma non separa una proteina dall'altra. (Risposta A)

58. Per ossidazione con  $\text{KMnO}_4$  acido a caldo, un composto di formula  $\text{C}_5\text{H}_8$  ha dato come unico prodotto organico, acido 2-chetopropionico. Il composto ossidato è:

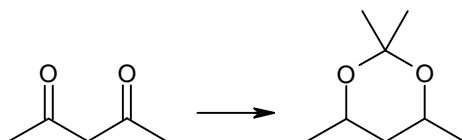


### 58. Soluzione



L'ossidazione con permanganato a caldo ossida i doppi legami  $\text{C}=\text{C}$  producendo dioli, poi continua tagliando la catena tra i due gruppi  $\text{OH}$  e ossidandoli fino a chetoni e acidi carbossilici. La reazione ricalca quindi l'ozonolisi ossidante. Il composto che, con questa reazione, produce acido piruvico (acido 2-oxopropanoico) è C, ma si formano anche due molecole di acido formico. (Risposta C)

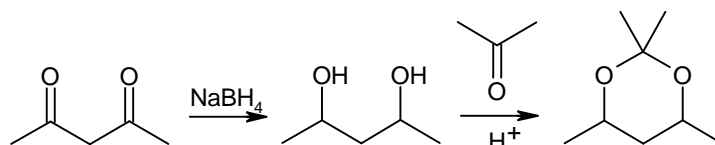
59. Indicare i reagenti idonei a realizzare la seguente conversione:



- A) 1)  $\text{CrO}_3$ ; 2)  $\text{NaOH}$   
 B)  $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$   
 C) 1)  $\text{NaBH}_4$ ; 2)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$   $\text{H}^+$   
 D) 1)  $\text{O}_3$ ; 2)  $\text{Zn}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

**59. Soluzione**

Per formare un acetale, i due chetoni devono essere prima ridotti ad alcol con  $\text{NaBH}_4$  e poi devono reagire con acetone in ambiente acido. (Risposta C)



60. Se si tratta una soluzione di glucosio (1 mol) in un solvente opportuno con acido periodico ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) in eccesso, si ottiene:

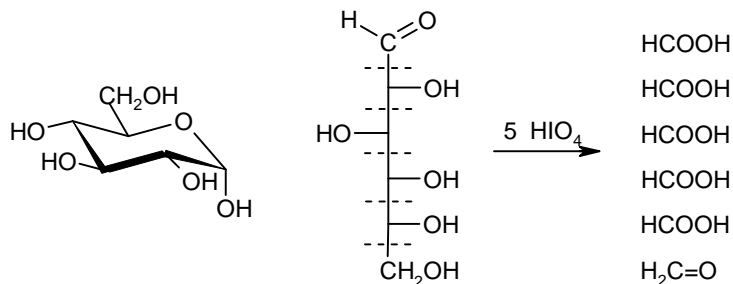
- A) 1 mole di acido formico ( $\text{HCOOH}$ ) e 5 moli di formaldeide ( $\text{HCHO}$ )  
 B) 5 moli di acido formico ( $\text{HCOOH}$ ) e 1 mole di formaldeide ( $\text{HCHO}$ )  
 C) 5 moli di acido formico ( $\text{HCOOH}$ ) e 1 di  $\text{CO}_2$   
 D) acido gluconico ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ )

**60. Soluzione**

L'ossidazione con acido periodico  $\text{HIO}_4$  taglia il legame tra un carbonile ed un alcol vicinali o tra due alcoli vicinali e lascia un nuovo OH su ciascuno dei due carboni che ha separato. In questo modo il carbonio aldeidico C1 con un OH in più diventa acido formico. Il carbonio C2 viene ossidato due volte (con un taglio sopra e uno sotto di lui) e acquista due gruppi OH diventando acido formico. Lo stesso accade su C3, C4, C5. Sul C6 vi è una sola ossidazione e l'aggiunta di un OH lo trasforma in formaldeide.

In totale si formano 5 molecole di acido formico e una di formaldeide.

(Risposta B)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato