

## Giochi della Chimica 2011

### Fase Regionale – Classe C – Soluzioni guidate

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

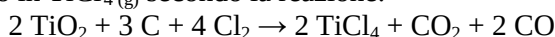
#### 1. Soluzione

Le moli di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  sono:  $n = M \cdot V = 0,25 \cdot 0,025 = 0,00625$  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.

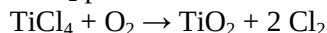
La massa di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  è:  $331,74 \cdot 0,00625 = 2,07$  g.

(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  $\text{TiCl}_4$  (g) secondo la reazione:



seguita da una reazione che converte  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{TiO}_2$  puro:



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                          |                                                           |

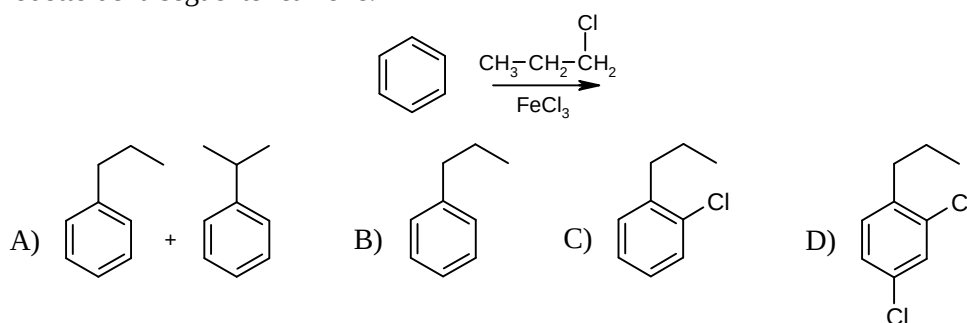
La massa molare di  $\text{TiO}_2$  è:  $47,87 + 32 = 79,87$  g/mol. Le moli di  $\text{TiO}_2$  sono:  $1000/79,87 = 12,52$  mol.

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)

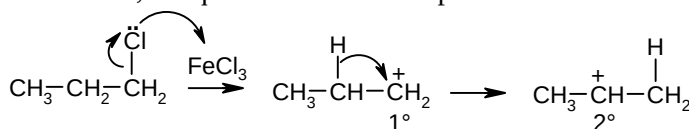
3. Indicare il prodotto della seguente reazione:



#### 3. Soluzione

Le alchilazioni di Friedel Crafts sono reazioni che passano attraverso un intermedio carbocatione e quindi soffrono del problema dell'instabilità di questa specie. I carbocationi sono instabili e possono dare trasposizioni per formare carbocationi più stabili. L'1-cloropropano perde  $\text{Cl}^-$  per azione di  $\text{FeCl}_3$  formando un carbocatione primario instabile, questo può stabilizzarsi con una trasposizione 1,2 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 circa uguali di propilbenzene e isopropilbenzene. L'anello alchilato è più reattivo del benzene di partenza, quindi si possono ottenere anche 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

Le moli/litro di acido acetico coincidono con quelle di NaOH: 0,64 mol. Per un acido debole vale:

$$[H^+] = (K_a C)^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,64)^{1/2} \quad [H^+] = 3,39 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad pH = -\log 3,39 \cdot 10^{-3} = 2,47 \text{ (pH} = 2,5) \text{ (A e C errate).}$$

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

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

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

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

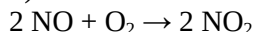
5. Indicare l'affermazione ERRATA.

- 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 inconveniente delle misure conduttometriche è che sono molto 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 C è errata perchè le sostanze organiche non producono ioni e quindi non interferiscono con la conducibilità degli ioni presenti in soluzione. (Risposta C)

6. Individuare il  $\Delta G^\circ_{298}$  della reazione (a 298 K):



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.

- 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

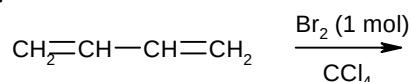
$K_{ps} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2$  da cui si ottiene la solubilità:  $s = K_{ps}^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 1,342 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

La massa molare di  $PbSO_4$  è:  $207,2 + 32 + 64 = 303,2 \text{ g/mol}$ . 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 completamente.

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

8. Nella seguente reazione si formano:

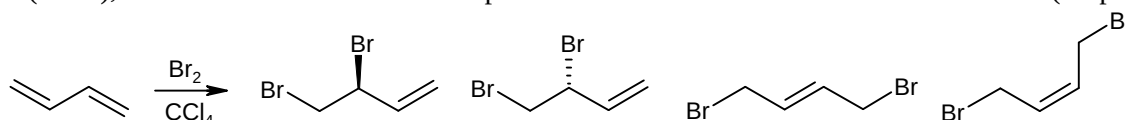


- A) 4 prodotti con tutte le proprietà chimiche e fisiche diverse  
 B) 4 prodotti due dei quali con eguali proprietà chimiche e fisiche, a parte una (fisica)  
 C) 2 prodotti con tutte le proprietà chimiche e fisiche diverse e 2 con proprietà uguali  
 D) 3 prodotti con tutte le proprietà chimiche e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

#### 8. Soluzione

L'addizione di  $Br_2$  ad un diene avviene sia con attacco 1,2 che 1,4 in proporzioni diverse a seconda della T.

Si formano i seguenti 4 composti. I primi due sono enantiomeri e quindi hanno eguali proprietà chimiche e fisiche, a parte una (fisica), il verso di rotazione della luce polarizzata. (Risposta B)



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

- A) sono tutti alfa amino acidi
- B) a valori di 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 alcuna relazione tra strutture D o L e molecole destrogire o levogire: sono due fenomeni non correlati, il primo descrive la struttura tridimensionale su un carbonio della molecola, il secondo il comportamento al polarimetro. L'affermazione B è ambigua, il gruppo carbossilico degli amminoacidi ha circa  $pK_a$  2, quindi a pH 2 è protonato al 50%. A pH 1 è protonato al 90%, ma il 10% non è protonato. (Risposta C) (e B?)

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

- A) un tampone contrasta le variazioni di 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  $pH = pK_a$
- 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:  $pH = pK_a - \log [HA]/[A^-]$  il tampone ha la massima efficienza quando  $pH = pK_a$  perché in quel punto  $[HA] = [A^-]$ . Acido e base coniugata sono presenti in uguale quantità e contrastano sia l'aggiunta di un acido sia quella di una base forti trasformandoli in acido e base deboli. (Risposta C)

11. Si consideri la reazione, da bilanciare:  $H_2 + N_2 \rightarrow NH_3$  e si indichi se, a 25 °C, essa è spontanea e il valore della sua T di equilibrio se  $\Delta H = -11000 \text{ cal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = -23,6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (valide anche alla T di equilibrio).

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

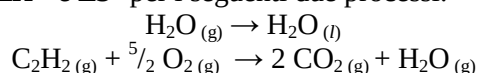
### 11. Soluzione

La reazione bilanciata è:  $3 H_2 + N_2 \rightarrow 2 NH_3$  a 25 °C:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -11000 + 298 \cdot 23,6 = -3967 \text{ J/mol}$ . La reazione è spontanea dato che  $\Delta G < 0$  (A e B errate).

Calcoliamo ora la  $T_{eq}$  sapendo che all'equilibrio (a P e V costanti) deve valere  $\Delta G = 0$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  da cui:  $T = \Delta H/\Delta S = 11000/23,6 = 466,1 \text{ K}$  (193 °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 del vapor d' $H_2O$  libera il calore latente ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Nel processo l'entropia diminuisce perché in fase liquida le molecole hanno meno gradi di libertà ( $\Delta S^\circ < 0$ ). (A e B errate). La combustione dell'acetilene è esotermica ( $\Delta H^\circ < 0$ ), e l'entropia diminuisce perché da 3,5 molecole se ne formano 3 ( $\Delta S^\circ < 0$ ). (Risposta C)

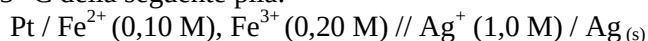
13. Indicare l'affermazione ERRATA.

- 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

Lo iodio sublimato è estremamente puro, 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

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

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

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

(Risposta B)

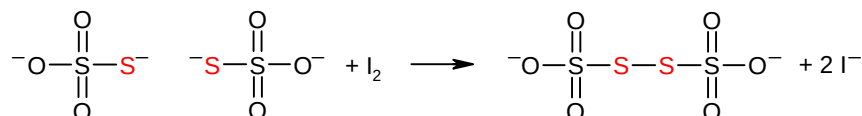
15. In soluzione neutra, la reazione di  $\text{I}_3^-$  con tiosolfato porta alla formazione di:

- 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  $\text{I}^-$

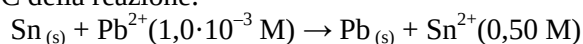
#### 15. Soluzione

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

(Risposta A)



16. Indicare il potenziale a 25 °C della reazione:



e dire se è spontanea o no, nelle condizioni indicate.

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

#### 16. Soluzione

La reazione è spontanea solo se ha un potenziale elettrochimico  $\Delta E$  positivo (C e D errate)

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

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

$$\Delta E = E_{\text{specie che si riduce}} - E_{\text{specie che si ossida}} = E_{\text{Pb}} - E_{\text{Sn}} = -0,2145 + 0,1489 = -0,066 \text{ V.}$$

La reazione non è spontanea. La specie che si riduce spontaneamente è quella col potenziale maggiore ( $-0,1489$ : Sn), 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:  $n = M V = 0,0133 \cdot 7,59 = 0,101 \text{ mmol}$

Le moli di  $\text{Ca}^{2+}$  sono metà:  $0,101/2 = 0,0505 \text{ mmol}$ . La massa di  $\text{Ca}^{2+}$  è:  $0,0505 \cdot 40 = 2,02 \text{ mg}$  (2020  $\mu\text{g}$ )

Le ppm sono:  $\mu\text{g/g} = 2020/25 = 80,8 \text{ ppm}$ .

(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% (Bu25); 0,40% (Bu50)  
 B) 0,40% (Bu25); 0,75% (Bu50)  
 C) 0,32% (Bu25); 0,60% (Bu50)  
 D) 0,64% (Bu25); 1,20% (Bu50)

#### 18. Soluzione

(Bu25) L'errore assoluto di 0,08 mL nel misurare 20 mL rende la misura  $20 \pm 0,08 \text{ mL}$ .

Questo rappresenta un errore relativo di:  $0,08/20 = 0,004 \text{ mL/mL}$  cioè 0,40%.

(Bu50) L'errore relativo è:  $0,150/20 = 0,0075 \text{ mL/mL}$  cioè 0,75%.

(Risposta B)

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% (Bu25); 0,52% (Bu50)                      B) 0,40% (Bu25); 0,38% (Bu50)  
C) 0,80% (Bu25); 0,36% (Bu50)                      D) 0,45% (Bu25); 0,74% (Bu50)

### 19. Soluzione

(Bu25) errore relativo:  $(0,08 + 0,08)/40 = 0,0040$  mL/mL, cioè 0,40%.

(Bu50) errore relativo:  $0,150/40 = 0,00375$  mL/mL, cioè 0,38%.

(Risposta B)

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  
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  ${}^4\text{He}^{2+}$   
B) quando attraversano la materia danno luogo a un grande numero di ioni  
C) non sono deviate da campi elettrici e magnetici  
D) un nuclide che ne perde una, diminuisce il suo numero atomico di 2 unità e la sua massa atomica di 4 unità

### 21. Soluzione

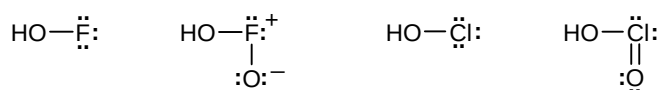
Le particelle alfa ( ${}^4\text{He}^{2+}$ ), avendo carica elettrica +2, sono deviate da campi elettrici e magnetici. (Risposta C)

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 carica formale positiva sull'atomo di alogeno 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

Dato che il fluoro non dispone di orbitali *d*, non può andare oltre l'ottetto elettronico, quindi nella molecola HFO<sub>2</sub>, forma un legame dativo con il secondo ossigeno e così il fluoro assume una carica positiva e l'ossigeno una carica negativa. HFO<sub>2</sub> è l'unica molecola con cariche formali. Le risposte con carica formale positiva sull'alogeno di sinistra e neutra su quello di destra sono due: A e D. (Risposte 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) si possono formare anche con un processo di decadimento di un neutrone libero al di fuori del nucleo  
C) hanno una carica -1 che nelle equazioni nucleari corrisponde a un numero atomico -1  
D) sono dette anche neutrini

### 23. Soluzione

I neutroni liberi non sono stabili e in circa 15 minuti decadono formando un protone, una particella  $\beta^-$  e un antineutrino. Le forze nucleari stabilizzano il neutrone nel nucleo che può vivere per un tempo indefinito a meno che il nucleo non sia instabile e abbia troppi neutroni.

Nelle equazioni nucleari si attribuisce numero atomico -1 alle particelle  $\beta^-$  per il bilanciamento delle cariche nucleari dato che il neutrone, decadendo, produce una carica positiva (protone) e una carica negativa ( $\beta^-$ ).

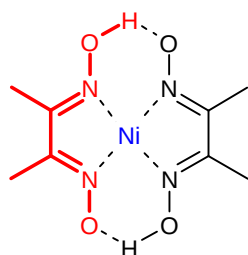
I neutrini, come dice il loro nome, sono neutri, quindi le particelle  $\beta^-$  non sono neutrini.

(Risposta D)

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 ha un caratteristico colore rosso-magenta. (Risposta D)  
 (Una domanda poco chimica).

25. Il complesso ottaedrico ad alto spin che lo ione Co<sup>2+</sup> forma con l'acqua:

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

#### 25. Soluzione

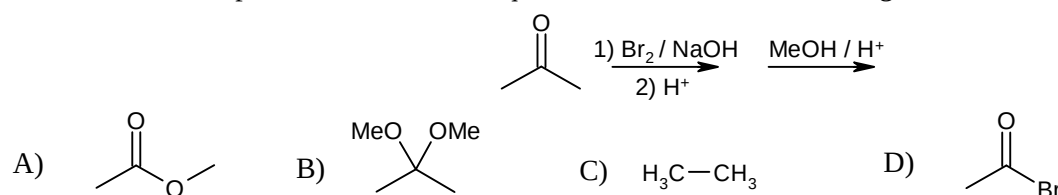


Il complesso dello ione Co<sup>2+</sup> con l'acqua è ottaedrico e gli orbitali *d* sono separati in due livelli e ospitano sette elettroni come è mostrato nelle figure qui a lato.

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 piccolo 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)

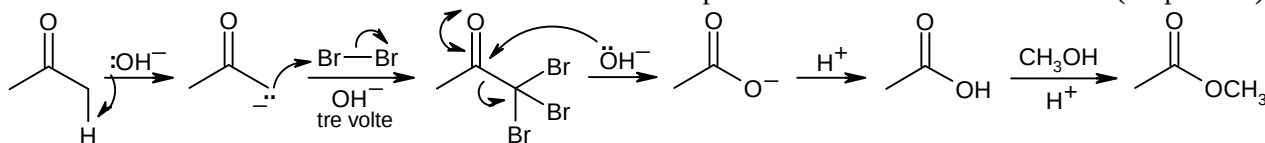
26. Individuare il prodotto finale della sequenza di reazioni indicata di seguito:



#### 26. Soluzione

La prima è una reazione aloformio. Il carbonio in alfa al carbonile si alogena tre volte, poi, per attacco di OH<sup>-</sup>, esce bromoformio e si forma acetato che poi con H<sup>+</sup> diventa acido acetico.

La seconda reazione è un'esterificazione dell'acido acetico che produce acetato di metile. (Risposta A)



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, quelli che fanno variare la velocità di reazione:

natura dei reagenti, concentrazione dei reagenti, temperatura, catalizzatori,  
pH del solvente, dimensione delle polveri, entalpia dei reagenti.

- 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

Ricordando che, in una reazione del primo ordine, la velocità vale:  $v = k[A]$ , sappiamo che 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 i 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 ( $\text{massa}_{\text{elettrone}} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ , costante di Planck =  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

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

### 30. Soluzione

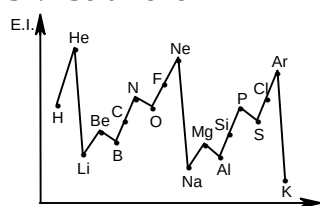
Combinando le due equazioni:  $E = mc^2$  e  $E = h\nu = hc/\lambda$  si ottiene  $mc^2 = hc/\lambda$  da cui:  $\lambda = h/mc$ .

Se il corpo di massa  $m$  ha velocità  $v$  si ottiene l'equazione di De Broglie:  $\lambda = h/mv$ . Sostituendo 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. (Risposte B e D?)

32. Indicare l'affermazione ERRATA.

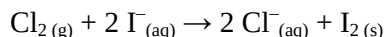
- A) in un atomo o ione diamagnetico, tutti gli elettroni sono accoppiati e gli effetti magnetici di ciascuno di essi si annullano reciprocamente  
B) una specie diamagnetica (es. Ag, Cu, Hg) viene debolmente respinta da un campo magnetico  
C) un atomo o uno ione paramagnetico possiede elettroni disaccoppiati 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 piccolo 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 perchè 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 perchè 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  $E_{\text{ae}}$  più negativa e maggiore in valore assoluto)
- B) il Cl è meno elettronegativo dello iodio (ha  $E_{\text{ae}}$  più negativa anche se maggiore in valore assoluto)
- C) il cloro è più riducente dello iodio
- D) la reazione è esotermica

**33. Soluzione**

Il cloro è più ossidante dello iodio (C errata).

L'EN scende dall'alto verso il basso nei gruppi, quindi il cloro è più elettronegativo dello iodio (B errata).

Il cloro ha una maggiore tendenza a diventare  $\text{Cl}^-$  dello iodio (è più ossidante) e quindi la sua AE è più negativa (è maggiore in valore assoluto). (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

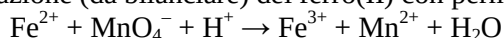
**34. Soluzione**

In una pesata fatta per differenza:  $(p \pm e_p) = (a \pm e_a) - (b \pm e_b)$ , l'errore nella pesata totale  $e_p$  è dato dalla somma degli errori nelle due pesate parziali:  $e_p = \pm(e_a + e_b)$ . In questo caso:  $e_p = \pm(0,2 + 0,2) = \pm 0,4$  mg

Gli errori percentuali con 20 mg e 200 mg sono:  $0,4/20 = 2\%$  e  $0,4/200 = 0,2\%$ .

La pesata minima che dà un errore dello 0,1% è:  $0,4/0,001 = 400$  mg. (Risposta D)

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

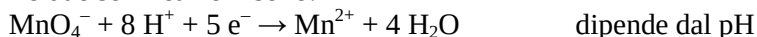


Di essa si può affermare che:

- 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  $E_{(\text{MnO}_4^-)}$ , minore è il potenziale al punto di equivalenza. (Risposta B)

Cioè a pH meno acidi il potenziale di riduzione (la capacità ossidante) di  $\text{MnO}_4^-$  è minore e la reazione sarà meno spostata a destra e terminerà ad un potenziale più basso, più vicino al potenziale iniziale di  $\text{Fe}^{2+}$ .

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

- A) che interessa ogni oggetto o molecola che non possieda 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 un piano di simmetria 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**

Se le dimensioni della k cinetica sono:  $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , la reazione è del secondo ordine, infatti, in una cinetica del secondo ordine si ha:  $v = k A^2$  da cui:  $k = v/A^2$  Quindi:  $[k] = (\text{M/s})/\text{M}^2$   $[k] = \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (A e D errate)

B è ininfluente sulla velocità, infatti, se B raddoppia (mantenendo costante A), v resta la stessa.

A compare come  $A^2$  nell'espressione della velocità, infatti, se A raddoppia (con B costante), v è 4 volte maggiore.

La reazione è del 2° ordine:  $v = k [A]^2$  da cui:  $k = v/[A]^2 = 4 \cdot 10^{-5}/0,1^2$   $k = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Con [A] = 0,05 M si ha:  $v = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05^2$   $v = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$ . (Risposta C)

**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 nello stesso ordine, ma con una diversa orientazione spaziale. Si possono convertire uno nell'altro solo rompendo un legame. (Risposta A)

Gli isomeri conformazionali, invece, si possono convertire uno nell'altro per semplice rotazione attorno ad uno o più legami sigma, come i conformeri anti e gauche del butano o le forme a sedia e a barca del cicloesano.

**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  $\text{Ca(EDTA)}^{2-}$  ( $K_f = 5 \cdot 10^{10}$ ) si ha lo scambio  $\text{Pb} \rightarrow \text{Ca}$  in quanto  $\text{Pb(EDTA)}^{2-}$  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 mentre il  $\text{Ca}^{2+}$  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 due ioni EDTA formando una catena lineare polimerica

**39. Soluzione**

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

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

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

#### 40. Soluzione

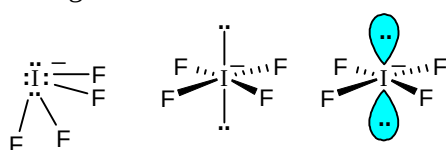
L'energia reticolare di KI è l'energia che si libera nella formazione del reticolo cristallino (quindi solido) a partire dagli ioni  $K^+$  e  $I^-$  gassosi. (Risposta B)

41. Indicare le coppie di elettroni presenti attorno all'atomo centrale di  $IF_4^-$  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) 4 di legame e 2 di non legame, struttura tetraedrica  
 D) 2 di legame e 1 di non legame, struttura a V

#### 41. Soluzione

Per legare i 4 atomi di fluoro servono 4 coppie di legame (B e D errate)



Determiniamo la struttura di  $IF_4^-$ .

Attorno allo ione  $I^-$  vi sono 8 elettroni di valenza. Quattro vengono usati per legare i quattro atomi di fluoro, restano quattro elettroni che formano due coppie di non legame. Le coppie totali da sistemare attorno allo iodio sono 6 (4 di legame + 2 di non legame) e si dispongono verso i vertici di un ottaedro. Le due coppie di non legame (ingombranti) si dispongono nelle posizioni assiali (lontane una dall'altra) e i quattro atomi di fluoro si dispongono sui vertici rimanenti. La molecola è planare quadrata. (Risposta A)

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,  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 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, un doppio legame non può essere realizzato con due legami sigma perchè occuperebbero lo stesso spazio lungo la linea diretta nucleo-nucleo. (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:  $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$  con  $K_c = [HI]^2 / [I_2][H_2]$  da cui:  $[H_2] = [HI]^2 / [I_2]K_c$   
 $[H_2] = (2,7 \cdot 10^{-3})^2 / (3,1 \cdot 10^{-3} \cdot 46) = 5,1 \cdot 10^{-5}$  M. (0,051 mM). (Risposta C)

45. Dato il composto  $HClO_3$ , 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

In  $HClO_3$ , ci sono 7 coppie di non legame e 6 coppie di legame: in totale le coppie di elettroni di valenza sono 13 cioè 26 elettroni (A e B errate). Tutti gli atomi hanno carica formale zero. Nella molecola ci sono 2 legami semplici, 2 legami doppi, nessun triplo legame. (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)  $MnO_2$       C)  $Mn_2O_3$       D)  $MnO_4$

#### 46. Soluzione

La massa molare di Mn è: 55 g/mol. Le moli di Mn sono:  $158/55 = 2,87$  mol.

La massa di ossigeno nell'ossido è:  $250 - 158 = 92$  g. Le moli di ossigeno sono:  $92/16 = 5,75$ .

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  $MnO_2$ . (Risposta B)

47. Indicare la massa di rame che viene depositata al catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione di ioni  $Cu^{2+}$  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

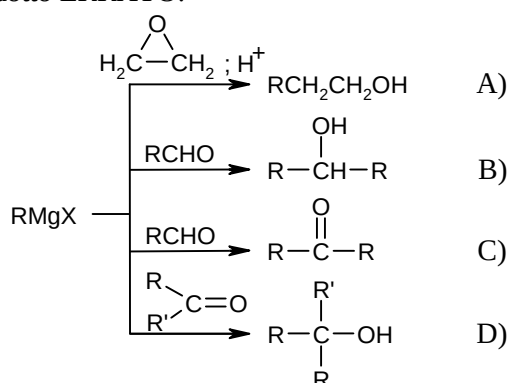
#### 47. Soluzione

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

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

La massa di Cu è:  $0,0302 \cdot 63,55 = 1,92$  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  $^1\text{H-NMR}$  di un estere acilico i protoni della parte alchilica ( $\text{RCOOCH}_2\text{R}'$ ) rispetto a quelli della parte acilica ( $\text{RCH}_2\text{COOR}'$ ) risuonano a frequenze maggiori (4,3 ppm contro 2,3 ppm)  
 B) nello spettro IR, un estere aromatico del tipo  $\text{ArCOOR}$  assorbe tra  $1715 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ ; uno del tipo  $\text{RCOOAr}$  assorbe attorno a  $1770 \text{ cm}^{-1}$   
 C) nello spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  il carbonio carbonilico di un estere risuona nell'intervallo 150-185 ppm  
 D) nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  l'idrogeno aldeidico  $\text{RCHO}$  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 ( $1,3 + 3,0 = 4,3 \text{ ppm}$ ), mentre vanno aggiunti 1,0 ppm se il  $\text{CH}_2$  è legato al carbonile ( $1,3 + 1 = 2,3 \text{ ppm}$ ). (Per sapere come calcolare gli spostamenti NMR vedi la tabella NMR-B).

Anche le affermazioni B e C sono corrette. L'affermazione D, invece, è doppiamente errata. 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 anche che il carbonio carbonilico risuona a 190 ppm, questo però è un dato della spettroscopia  $^{13}\text{C-NMR}$  che non si può ottenere con  $^1\text{H-NMR}$  che analizza i protoni. (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.  $\text{NH}_3$  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:  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$ .**

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

**51. Soluzione**

In una reazione redox, il riducente e l'ossidante si scambiano elettroni, ma rimangono specie distinte, mentre qui il riducente ( $\text{I}^-$ ) resta legato all'ossidante ( $\text{I}_2$ ) e l'attribuzione degli elettroni è puramente formale (A e D errate).

Questa è una reazione acido-base secondo Lewis nella quale  $\text{I}^-$  (base di Lewis) attacca, con i suoi elettroni di non legame, un orbitale vuoto di  $\text{I}_2$  (acido di Lewis) formando  $\text{I}_3^-$ . (Risposta B)

**52. Sapendo che la costante  $K$  dell'equilibrio di dissociazione  $\text{I}_2 \rightarrow 2 \text{I}$  vale 0,165 a  $1000^\circ\text{C}$ , 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  $1000^\circ\text{C}$  in un pallone da 100 mL.**

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

**52. Soluzione**

La reazione è:  $\text{I}_2 \rightarrow 2 \text{I}$                       sia  $x$  il grado di dissociazione di  $\text{I}_2$ .

Moli iniziali                      1                      0

Moli finali                       $1-x$                        $2x$

le concentrazioni sono:                       $[\text{I}_2] = (1-x)/0,1 = 10(1-x)$                        $[\text{I}] = 2x/0,1 = 20x$

$K = [\text{I}]^2/[\text{I}_2]$      $K = (20x)^2/10(1-x) = 400x^2/10(1-x)$

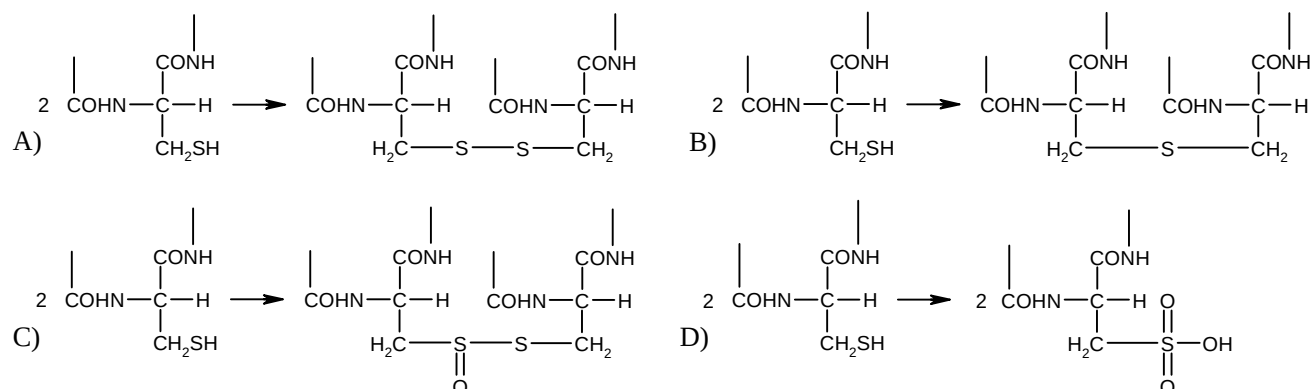
$K = 40x^2/(1-x)$      $40x^2 = K - Kx$      $40x^2 + Kx - K = 0$

Sostituendo  $K$  si ha:  $40x^2 + 0,165x - 0,165 = 0$     da cui:  $x = 0,062$      $x = 6,22\%$ .

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

(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 che avviene.



### 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)

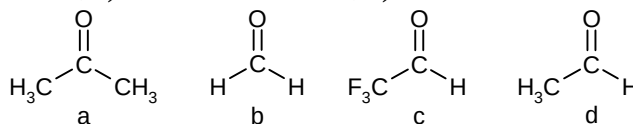
**54.** Indicare il pH di una soluzione acquosa contenente  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  (0,125 M), e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,10 M), a 25 °C sapendo che  $K_a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,9 \cdot 10^{-2}$ .

- 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:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$ .  $K_a = 5,9 \cdot 10^{-2}$ , quindi:  $\text{pK}_a = -\log 5,9 \cdot 10^{-2} = 1,23$   
 $\text{pH} = 1,23 - \log (0,1/0,125) = 1,33$ . (Risposta C)

**55.** Porre i seguenti composti in ordine di reattività decrescente nei confronti della reazione di addizione al carbonile. a) acetone, b) formaldeide, c) trifluoroacetaldeide, d) acetaldeide



- 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 l'acetone (a) che ha una minor carica positiva sul carbonio per l'effetto elettron-donatore dei  $\text{CH}_3$  ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ : elettronegatività 2,3) verso il carbonio del carbonile ( $\text{C}_{\text{sp}^2}$ , EN 2,6) e inoltre forma addotti meno stabili a causa dell'ingombro sterico dei due  $\text{CH}_3$  attorno al carbonio tetraedrico finale (l'acetone è idratato allo 0,1% in acqua). Questo limita le risposte ad A e D.

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

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 elettron-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. In questo caso, però, l'effetto elettronico supera l'ingombro sterico per cui la trifluoroacetaldeide è più reattiva della formaldeide: c, b, d, a. (Risposta A)

**56. Individuare l'affermazione ERRATA.**

- A) lo standard normalmente utilizzato per determinare il titolo di una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  è l'ossalato sodico. Si usa però anche l'anidride arseniosa perché è 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)

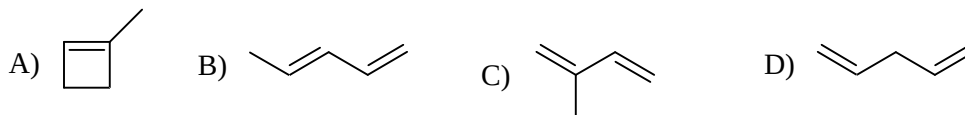
La presenza di cloruri (ma non di fluoruri) compromette la titolazione perché sono ossidati a  $\text{Cl}_2$ . (Risposta D)

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

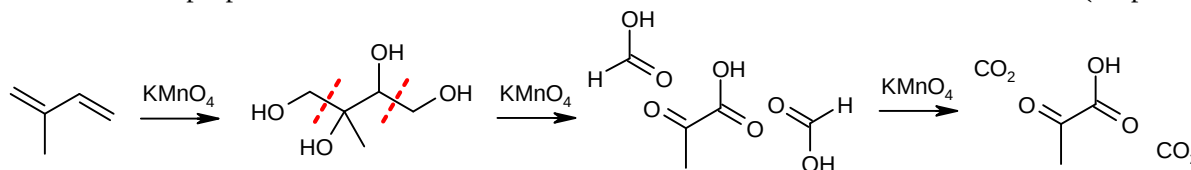
- a) cromatografia a scambio ionico; b) gel-filtrazione; c) dialisi; d) elettroforesi  
 A) a, b, d  
 B) a, b  
 C) a, d  
 D) c

**57. Soluzione**

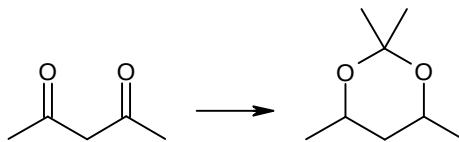
Le due proteine hanno dimensioni molto diverse quindi si possono separare per gel-filtrazione. Inoltre hanno punti isoelettrici molto diversi e quindi cariche elettriche diverse e si possono separare sia per elettroforesi, sia per cromatografia a scambio ionico. La dialisi, invece separa le proteine 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-oxopropanoico. Il composto è:****58. Soluzione**

L'ossidazione con  $\text{KMnO}_4$  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 l'ozonolisi ossidante. Se il prodotto finale è acido 2-oxopropanoico, che ha solo 3 carboni, significa che i due carboni terminali della molecola devono essere persi, quindi la molecola deve avere due doppi legami terminali (A e B errate). Solo la molecola C ha un doppio legame sul carbonio centrale della catenella da 3 carboni che rimane. La reazione, dopo il taglio dei doppi legami forma due molecole di acido formico che, con  $\text{KMnO}_4$ , si ossidano ulteriormente fino a  $\text{CO}_2$ . Si separa una catenella centrale di tre atomi di carbonio che si ossida fino ad acido piruvico o acido 2-oxopropanoico. (Risposta C)



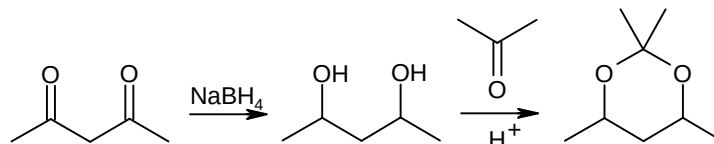
59. Indicare i reagenti idonei a realizzare la seguente conversione:



- 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 ciclico, 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 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ )

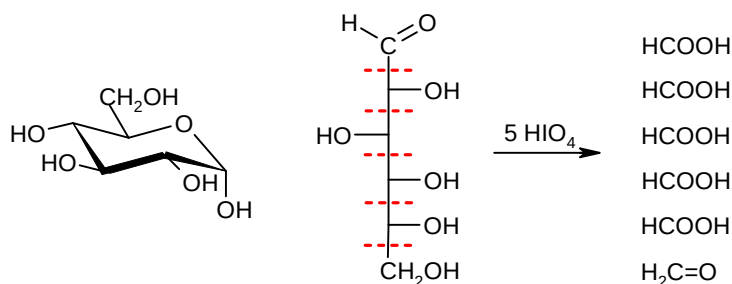
### 60. Soluzione

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 C-1 con un OH in più diventa acido formico. Il carbonio C-2 viene ossidato due volte (con un taglio sopra e uno sotto nella catena) e acquista due gruppi OH diventando acido formico. Lo stesso accade su C-3, C-4, C-5.

Sul C-6 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