

## Giochi della Chimica 2013

### Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

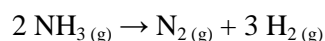
1. Indicare quale tra le seguenti tecniche analitiche NON è adatta per la determinazione di cationi di metalli pesanti presenti anche in traccia.

- A) ICP-massa  
 B) voltammetria di stripping anodico  
 C) voltammetria a onda quadra  
 D) spettroscopia IR

#### 1. Soluzione

La spettroscopia infrarossa analizza la frequenza di oscillazione dei legami molecolari e ci permette di identificare qualitativamente le molecole, ma non gli ioni di metalli presenti in tracce. (Risposta D)

2. Una bombola a 300 °C con una pressione di 219,9 kPa contiene ammoniaca dissociata per l'89% secondo la reazione:



Calcolare le pressioni parziali in kPa dei componenti della miscela gassosa.

- A)  $p(\text{NH}_3) = 127,7$ ;  $p(\text{N}_2) = 71,78$ ;  $p(\text{H}_2) = 152,0$   
 B)  $p(\text{NH}_3) = 12,77$ ;  $p(\text{N}_2) = 51,78$ ;  $p(\text{H}_2) = 155,0$   
 C)  $p(\text{NH}_3) = 18,70$ ;  $p(\text{N}_2) = 54,78$ ;  $p(\text{H}_2) = 125,0$   
 D)  $p(\text{NH}_3) = 2,77$ ;  $p(\text{N}_2) = 59,78$ ;  $p(\text{H}_2) = 115,0$

#### 2. Soluzione

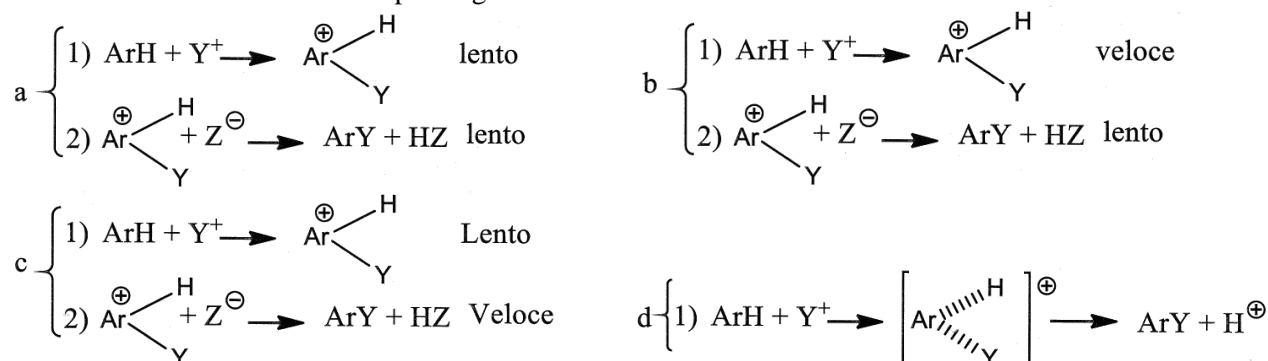
Nella reazione data:  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

Moli iniziali	100	0	0
Moli finali	11	89/2	89·3/2
Moli finali	11	44,5	133,5

Moli totali:  $11 + 44,5 + 133,5 = 189 \text{ mol}$

La pressione parziale è  $p_A = x_A P$ .  $p_{\text{NH}_3} = 11/189 \cdot 219,9 = 12,80 \text{ kPa}$ ;  $p_{\text{N}_2} = 44,5/189 \cdot 219,9 = 51,78 \text{ kPa}$ ;  
 $p_{\text{H}_2} = 133,5/189 \cdot 219,9 = 155,33 \text{ kPa}$ . (Risposta B)

3. È noto che il legame C-H si scinde circa 5 volte più velocemente del legame C-D (deuterio) e circa 8 volte più del legame C-T (trizio). Indicare il meccanismo più probabile nella sostituzione elettrofila aromatica, se in essa non si osserva alcun effetto isotopico significativo.

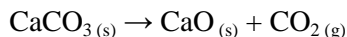


- A) a  
 B) b  
 C) c  
 D) d

#### 3. Soluzione

La reazione di sostituzione elettrofila aromatica avviene in due passaggi. Il distacco di  $\text{H}^+$  avviene nel secondo passaggio. Se, sostituendo  $^1\text{H}$  con  $^2\text{H}$  (deuterio), la velocità di reazione non cambia (nessun effetto isotopico), significa che il secondo passaggio è quello veloce (ininfluente sulla velocità di reazione), quindi il passaggio lento (quello che determina la velocità di reazione) è il primo, nel quale l'elettrofilo  $\text{Y}^+$  attacca l'anello benzenico e forma il carbocatione arenio. (Risposta C)

4. Individuare la temperatura minima alla quale il carbonato di calcio può trasformarsi in calce viva secondo la reazione in condizioni standard:



Si ammetta che l'entalpia e l'entropia di reazione siano indipendenti da T.

$$\Delta H^\circ_f \text{CaCO}_3(\text{s}) = -1206,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ \text{CaCO}_3(\text{s}) = 92,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CaO}(\text{s}) = -635,09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ \text{CaO}(\text{s}) = 39,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = 213,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

A)  $> 837 \text{ }^\circ\text{C}$

B)  $< 800 \text{ }^\circ\text{C}$

C)  $> 1110 \text{ }^\circ\text{C}$

D)  $< 1110 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 4. Soluzione

Il  $\Delta H^\circ$  della reazione è:  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f \text{prodotti} - \Delta H^\circ_f \text{reagenti} = \Delta H^\circ_f \text{CaO}(\text{s}) + \Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta H^\circ_f \text{CaCO}_3(\text{s})$   
 $\Delta H^\circ = -635,09 - 393,51 + 1206,9 = +178,3 \text{ kJ/mol.}$

Il  $\Delta S^\circ$  della reazione è:  $\Delta S^\circ = S^\circ \text{prodotti} - S^\circ \text{reagenti} = S^\circ \text{CaO}(\text{s}) + S^\circ \text{CO}_2(\text{g}) - S^\circ \text{CaCO}_3(\text{s})$

$$\Delta S^\circ = 39,8 + 213,7 - 92,9 = 160,6 \text{ J/K mol}$$

Il  $\Delta G^\circ$  è dato dalla relazione:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . Quando la reazione è all'equilibrio deve valere  $\Delta G^\circ = 0$ .

Quindi si deve avere:  $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$   $178300 = T \cdot 160,6$  da cui:  $T = 1110 \text{ K} = 837 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dato che  $\Delta S^\circ > 0$ ,  $\Delta G^\circ$  diminuisce con la temperatura. Se a  $837 \text{ }^\circ\text{C}$  la reazione è all'equilibrio ( $\Delta G^\circ = 0$ ), la reazione diventa favorevole ( $\Delta G^\circ < 0$ ) per temperature superiori:  $T > 837 \text{ }^\circ\text{C}$ . (Risposta A)

5. Indicare il differenziale che, per un gas ideale, assume valore nullo.

A)  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

B)  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

C)  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

D)  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$

#### 5. Soluzione

L'energia interna è una funzione di stato che dipende solo dalla temperatura. Dato che lungo un'isoterma  $T = \text{cost}$  l'energia interna è costante e non varia col volume quindi  $(dU/dV)_T = 0$ . (Risposta C)

6. Una soluzione solida è stata ottenuta mescolando 1,00 mol di Fe e 1,00 mol di C a 298 K. Se si considera la soluzione ideale, l'entropia di mescolamento vale:

A)  $R \ln 2$

B)  $R \ln 4$

C)  $-R \ln 2$

D) zero

#### 6. Soluzione

L'entropia di mescolamento è positiva e vale:  $\Delta S = -n R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$  con  $n = \text{moli totali} = 2$

$$\Delta S = -2R(0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = -2R \ln 0,5$$

(ricordando che:  $\ln 0,5 = \ln(1/2) = -\ln 2$ ) si ottiene:  $\Delta S = 2R \ln 2 = R \ln 4$ . (Risposta B)

7. Riferendosi alla soluzione solida Fe-C supposta ideale del precedente esercizio, l'entalpia associata al processo di mescolamento, alla T indicata, vale:

A) zero

B)  $RT \ln 2$

C)  $-RT \ln 2$

D)  $-RT \ln 4$

#### 7. Soluzione

L'entalpia di mescolamento delle soluzioni ideali è zero. (Risposta A)

8. Indicare quale delle seguenti tecniche analitiche risulta distruttiva per il campione da analizzare.

A) FT-IR

B) ICP (emissione al plasma)

C) HPLC

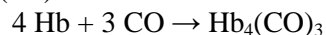
D) UV-vis

#### 8. Soluzione

Le tecniche A, C e D lasciano inalterato il campione.

La spettroscopia di emissione al plasma usa una scarica elettrica per vaporizzare gli ioni metallici che vengono ulteriormente eccitati da un campo magnetico oscillante prodotto da una bobina e ne viene poi studiata la radiazione emessa. E' una tecnica distruttiva. (Risposta B)

9. Studiando la reazione dell'emoglobina (Hb) con il monossido di carbonio:



si ottengono i seguenti dati che permettono di stabilire la corretta legge di velocità della reazione.

Prova	[Hb], M	[CO], M	Velocità iniziale di scomparsa di Hb, M s <sup>-1</sup>
1	1,50 · 10 <sup>-6</sup>	1,00 · 10 <sup>-6</sup>	9,20 · 10 <sup>-7</sup>
2	3,00 · 10 <sup>-6</sup>	1,00 · 10 <sup>-6</sup>	1,84 · 10 <sup>-6</sup>
3	3,00 · 10 <sup>-6</sup>	3,00 · 10 <sup>-6</sup>	5,52 · 10 <sup>-6</sup>

- A)  $v = k [\text{Hb}][\text{CO}]$       B)  $v = k [\text{Hb}][\text{CO}]^2$       C)  $v = k [\text{Hb}]^2[\text{CO}]$       D)  $v = k [\text{Hb}][\text{CO}]^3$

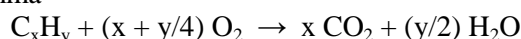
### 9. Soluzione

La velocità di reazione passa da 9,2 a 18,4 (raddoppia) quando raddoppia Hb (1,5 → 3).

La velocità di reazione passa da 18,4 a 55,2 (triplica) quando triplica CO (1 → 3).

La reazione è di grado 1 sia rispetto ad Hb che a CO. Quindi la velocità è:  $v = k [\text{Hb}][\text{CO}]$ . (Risposta A)

10. Un idrocarburo gassoso C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (55 mL) viene mescolato con O<sub>2</sub> (260 mL) a temperatura ambiente e fatto esplodere per innesco con una fiamma

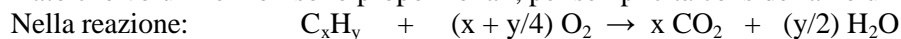


Dopo raffreddamento alla temperatura di partenza il volume della soluzione gassosa è di 177,5 mL. Tale volume, dopo assorbimento su KOH, si riduce a 67,5 mL. Determinare la formula dell'idrocarburo.

- A) C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>      B) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>      C) CH<sub>4</sub>      D) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

### 10. Soluzione

Dato che volumi e moli sono proporzionali, per semplicità consideriamo un numero di moli uguale ai mL dati.



Le 177,5 moli finali totali sono di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> residuo. Dopo assorbimento con KOH restano solo quelle di O<sub>2</sub>.

Le moli di O<sub>2</sub> finali sono: 67,5. Le moli finali di CO<sub>2</sub> sono 177,5 – 67,5 = 110 mol.

Da 55 moli di C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> si sono formate 110 moli di CO<sub>2</sub> quindi:  $x = 110/55 = 2$       C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> contiene: 2 carboni.

Le moli reagite di O<sub>2</sub> sono 260 – 67,5 = 192,5 mol.      Quindi vale la proporzione: 110 : x = 192,5 : x+y/4

192,5x = 110x + 110y/4      Dato che x = 2      questa diventa: 385 = 220 + 27,5y      da cui: y = 6

Quindi, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (con x = 2 e y = 6) diventa C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. (Risposta D)

11. Un partecipante alle Olimpiadi della Chimica deve studiare la cinetica della reazione tra acido ascorbico (1,01 · 10<sup>-2</sup> M, in forte eccesso) e ferricianuro di potassio (5,22 · 10<sup>-4</sup> M) a pH 1,22.

Deve determinare dopo quanto tempo la soluzione, che inizialmente ha un'assorbanza di 4,77 · 10<sup>-1</sup>, raggiunge un'assorbanza di 3,37 · 10<sup>-2</sup>. Egli sa che la cinetica della reazione, essendo l'acido ascorbico in forte eccesso, è di pseudo primo ordine rispetto al ferricianuro e ha una costante di velocità pari a 8,99 · 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Egli calcola che il tempo richiesto è vicino a:

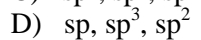
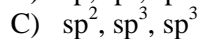
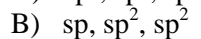
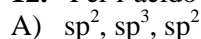
- A) 300 s      B) 420 s      C) 600 s      D) 360 s

### 11. Soluzione

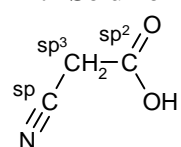
La legge cinetica del primo ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$       quindi  $t = \ln(A_0/A) / k = \ln(4,77/0,337) / 8,99 \cdot 10^{-3}$

Si ottiene: t = 295 s. (Risposta A)

12. Per l'acido NCCH<sub>2</sub>COOH, indicare l'ibridazione dei suoi atomi di carbonio da sinistra a destra.



### 12. Soluzione



Il carbonio di sinistra (C≡N) è impegnato in un triplo legame, quindi è ibridato sp.

Il carbonio centrale fa solo legami sigma, quindi è un normale carbonio sp<sup>3</sup>.

Il carbonio di destra (COOH) fa un doppio legame con l'ossigeno, è ibridato sp<sup>2</sup>. (Risposta D)

13. Indicare il numero di isomeri di formula  $C_5H_{10}$ .

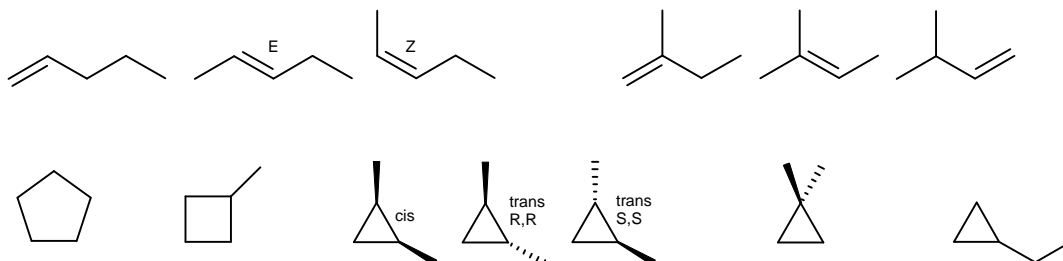
- A) 6                      B) 12                      C) 13                      D) 14

### 13. Soluzione

La molecola  $C_5H_{10}$  ( $C_nH_{2n}$ ) ha due idrogeni in meno di un alcano ( $C_nH_{2n+2}$ ), quindi ha una insaturazione, cioè ha un doppio legame oppure un anello. Esaminiamo le varie strutture possibili cominciando con le catene con 5C, poi con quelle con 4C e una ramificazione da 1C, poi con gli anelli a 5C, poi con quelli a 4C e una ramificazione da 1C, poi con gli anelli a 3C e due ramificazioni da 1C, infine con quelli a 3C e una ramificazione da 2C.

In totale abbiamo trovato 13 diversi isomeri.

(Risposta C)



14. Indicare, nell'ordine, la massa di  $Ag_2SO_4$  che si scioglie in 1,00 L di  $H_2O$  e nello stesso volume di una soluzione contenente  $4,20 \cdot 10^{-1}$  mol di  $Na_2SO_4$ . Si assuma che il volume non vari all'aggiunta dei sali nell'acqua. Il calcolo è stato fatto introducendo un'approssimazione possibile.  $K_{ps}(Ag_2SO_4) = 1,7 \cdot 10^{-5}$ .

- A)  $8,75 \cdot 10^{-1}$  g; 4,5 g  
 B) 5,05 g;  $9,92 \cdot 10^{-1}$  g  
 C) 2,5 g;  $1,75 \cdot 10$  g  
 D) 4,5 g; 8,75 g

### 14. Soluzione

La reazione è:  $Ag_2SO_4 \rightarrow 2 Ag^+ + SO_4^{2-}$   $K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3$  da cui:  $s = (K_{ps}/4)^{1/3}$   
 $s = (1,7 \cdot 10^{-5}/4)^{1/3} = 1,62 \cdot 10^{-2}$  mol/L. La massa molare di  $Ag_2SO_4$  è:  $2 \cdot 107,9 + 32 + 64 = 311,8$  g/mol

La massa di  $Ag_2SO_4$  che si scioglie in  $H_2O$  è:  $0,0162 \cdot 311,8 = 5,05$  g. (Risposta B)

Se in acqua è presente  $Na_2SO_4$   $4,2 \cdot 10^{-1}$  M, questo solfato è oltre 10 volte più concentrato di quello proveniente dal sale d'argento, quindi:  $K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$  si può approssimare così:  $K_{ps} = (2s)^2(4,2 \cdot 10^{-1})$   
 da cui:  $4s^2 = K_{ps}/(4,2 \cdot 10^{-1})$   $s = (1,7 \cdot 10^{-5}/4 \cdot 4,2 \cdot 10^{-1})^{1/2} = 3,18 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

La massa di  $Ag_2SO_4$  che si scioglie in questa soluzione è:  $0,00318 \cdot 311,8 = 0,992$  g

15. Una reazione chimica si svolge in un recipiente cilindrico che ha la base di  $100 \text{ cm}^2$  e dotato di pistone a tenuta, libero a un'estremità. Per effetto della reazione, il pistone si alza di 10,0 cm. Indicare il lavoro eseguito dal sistema, sapendo che la pressione esterna è di 100 kPa.

- A) -100 J                      B) 1280 J                      C) -130 kJ                      D) 180 kJ

### 15. Soluzione

La variazione di volume è  $100 \cdot 10 = 1000 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ . Il lavoro di volume è  $P\Delta V = 100000 \cdot 10^{-3} = 100$  J.

Secondo la convenzione egoistica il lavoro fatto si considera negativo, quindi: -100 J. (Risposta A)

16. La capacità termica dell'aria è molto minore di quella dell'acqua. Perciò, per modificare la temperatura dell'aria, bastano quantità relativamente modeste di energia termica. Questo contribuisce a spiegare le forti escursioni termiche nelle regioni desertiche. Sapendo che la capacità termica dell'aria a temperatura e pressione ambiente è di circa  $21,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , indicare l'energia che occorre per innalzare di  $10^\circ \text{C}$  la temperatura di una stanza di dimensioni  $5,50 \text{ m} \times 6,50 \text{ m} \times 3,00 \text{ m}$  che si trovi a  $22^\circ \text{C}$ . Quindi, trascurando le perdite, individuare il tempo necessario affinché una stufa da 1,50 kW realizzi l'aumento di temperatura.

- A) 940 s                      B) 320 s                      C) 620 s                      D) 420 s

### 16. Soluzione

Il volume della stanza è:  $5,5 \cdot 6,5 \cdot 3 = 107,25 \text{ m}^3 = 107250 \text{ L}$ . Dalla legge dei gas si ricavano le moli:  $n = PV/RT$   
 $n = (1 \cdot 107250)/(0,0821 \cdot 295) = 4428$  mol. L'energia necessaria è:  $Q = n c \Delta T = 4428 \cdot 21 \cdot 10 = 929,9$  kJ.

Dato che  $W = \text{J/s}$ , il tempo necessario è:  $t = \text{kJ/kW} = 929,9/1,5 = 620$  s.

(Risposta C)

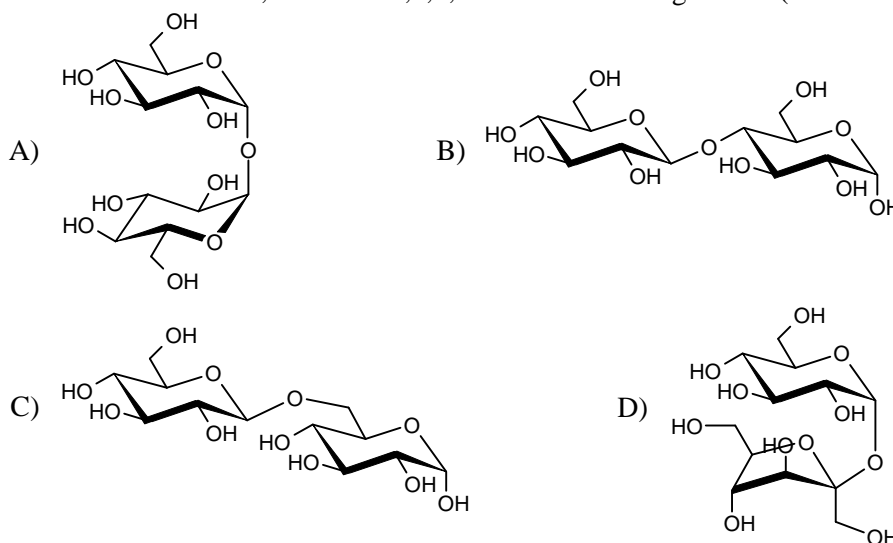
17. Fornendo, a pressione costante, un'energia di 229 J a 3,00 moli  $\text{CO}_2(\text{g})$ , la temperatura del campione sale di 2,06 K. Calcolare la capacità termica molare del gas a volume costante. Si assuma un comportamento ideale del gas.

- A)  $37,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 B)  $65,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 C)  $28,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 D)  $94,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

### 17. Soluzione

Il calore necessario per scaldare un gas a  $P_{\text{cost}}$  è:  $Q = n c_p \Delta T$  da cui:  $c_p = Q/n\Delta T = 229/(3 \cdot 2,06) = 37,06 \text{ J/K mol}$ . Dato che a pressione costante il gas durante il riscaldamento aumenta di volume, richiede una quantità di energia extra per mole e per grado pari a  $R$  ( $R = P\Delta V/n \Delta T = P\Delta V$ ). Quindi:  $c_p = c_v + R$  da cui:  $c_v = c_p - R$   
 $c_v = c_p - R = 37,06 - 8,31 = 28,7 \text{ J/K mol}$ . (Risposta C)

18. Individuare la struttura di un disaccaride di formula  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  sapendo che dà un test negativo con la soluzione di Benedict, non dà mutarotazione ed è idrolizzato dalla  $\alpha$ - ma non dalla  $\beta$ -glucosidasi. Infine, per metilazione e successiva idrolisi chimica, dà solo il 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosio (come miscela anomera):



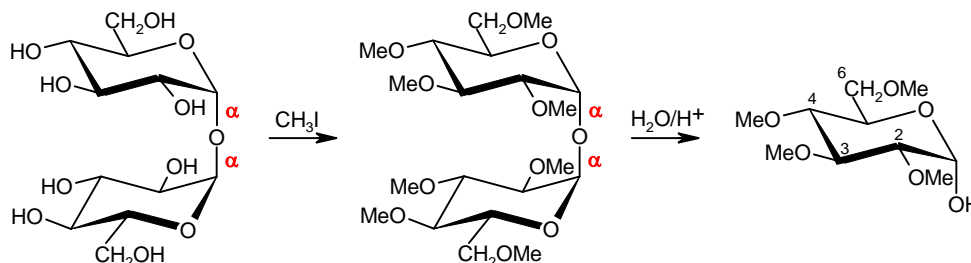
### 18. Soluzione

Al test di Benedict (simile al test di Fehling) rispondono gli zuccheri riducenti, cioè che possiedono un carbonio semiacetalico che può essere ossidato ad acido carbossilico.

I composti B e C hanno l'anello di destra semiacetalico, quindi sono positivi al test (B e C errate).

I composti A e D sono acetalici legati testa a testa (negativi al Benedict) ed hanno un glucosio legato con legame alfa e quindi sono idrolizzabili dall'enzima  $\alpha$ -glucosidasi (e non dal  $\beta$ -).

Per metilazione e successiva idrolisi, il composto A, formato da due D-glucosio, fornisce solo glucosio metilato in 2,3,4,6. Il composto D, che contiene anche D-fruttosio, fornisce anche fruttosio metilato. (Risposta A)



19. Indicare la combinazione di reagenti che, sciolti in acqua, formano una soluzione rossa.

- A)  $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$       B)  $\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$       C)  $\text{NiCl}_2 + \text{NaOH}$       D)  $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$

### 19. Soluzione

Il cromato di potassio  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  è usato come indicatore nella titolazione dei cloruri con  $\text{AgNO}_3$ . Durante la titolazione  $\text{Ag}^+$  incontra ioni  $\text{Cl}^-$  e precipita come  $\text{AgCl}$  bianco. Quando i cloruri sono esauriti,  $\text{Ag}^+$  si lega al cromato e forma  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  rosso che indica la fine della titolazione. (Risposta B)

20. È importante sia sapere che la chiralità è una proprietà delle molecole e non degli atomi, sia sapere che la condizione necessaria e sufficiente perché una molecola sia chirale è che:

- A) contenga un centro stereogenico (ad es. un atomo di carbonio asimmetrico)  
 B) non sia sovrapponibile alla propria immagine speculare  
 C) possieda uno o più centri stereogenici  
 D) possieda un numero dispari di centri stereogenici

### 20. Soluzione

Chirale deriva dal greco χείρ (chieir) che significa mano. Indica la relazione di specularità che c'è tra mano destra e sinistra, ma anche tra molti oggetti della vita quotidiana, così come tra molecole. Due molecole diverse (non sovrapponibili) sono dette chirali se sono l'immagine speculare una dell'altra. (Risposta B)

21. Indicare la procedura più idonea a determinare la concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  in una soluzione acquosa.

- A) precipitazione con soluzione di  $\text{MgCl}_2$                       B) titolazione con  $\text{KMnO}_4$   
 C) reazione con eccesso di zinco e  $\text{H}_2$                       D) titolazione con  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 21. Soluzione

La titolazione con  $\text{KMnO}_4$  è la tecnica da scegliere perché il permanganato (viola) aggiunto ad una soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la ossida formando  $\text{O}_2$  e si riduce a  $\text{Mn}^{2+}$  incolore. Il punto di equivalenza è facilmente individuabile dato che la prima goccia di permanganato in eccesso colora di viola la soluzione. (Risposta B)

22. Una massa di acido monocloroacetico (9,45 g) viene sciolta in acqua (50,43 g) a 25 °C. Sapendo che la tensione di vapore della soluzione risultante è  $P = 22,896$  mmHg e che quella dell'acqua pura è  $P_{(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})} = 23,800$  mmHg, calcolare il grado di dissociazione dell'acido.

- A)  $9,62 \cdot 10^{-1}$                       B)  $8,94 \cdot 10^{-1}$                       C)  $4,83 \cdot 10^{-1}$                       D)  $1,06 \cdot 10^{-1}$

### 22. Soluzione

L'aggiunta di acido cloroacetico all'acqua ne abbassa la tensione di vapore in modo proporzionale alle particelle che si formano dalla sua dissociazione.

La massa molare dell'acido cloroacetico  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  è:  $2 \cdot 12 + 3 + 35,45 + 32 = 94,45$  g/mol.

La massa di acido su 1000 g di  $\text{H}_2\text{O}$  è  $9,45 \cdot 1000/50,43 = 187,4$  g. Le moli sono:  $187,4/94,45 = 1,984$  mol/kg

La tensione di vapor d'acqua sulla soluzione è:  $p_{\text{sol}} = x_{\text{aq}} P_{\text{aq}}$  quindi:  $x_{\text{aq}} = p_{\text{sol}}/P_{\text{aq}} = 22,896/23,800 = 0,962$ .

Le moli di  $\text{H}_2\text{O}$  in 1000 g sono:  $1000/18 = 55,56$  mol. Le moli totali sciolte in acqua siano  $m$ , quindi possiamo scrivere:  $x_{\text{ac}} = 55,56/(55,56 + m) = 0,962$      $55,56 = 0,962 m + 53,44$      $0,962 m = 2,111$      $m = 2,194$  mol totali.

La reazione di dissociazione è:  $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

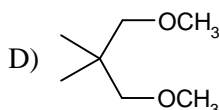
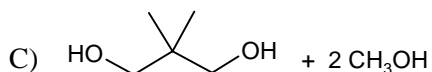
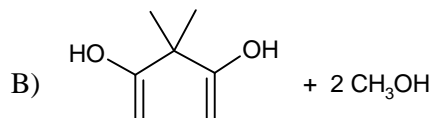
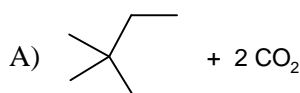
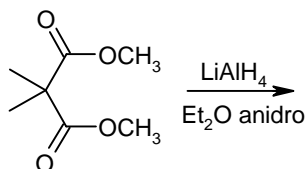
Moli iniziali                      1,984                      0                      0

Moli finali                       $1,984 - x$                        $x$                        $x$                       Moli finali totali =  $1,984 + x$

Le moli dissociate  $x$  si calcolano uguagliando le moli totali:  $m = 1,984 + x = 2,194$  da cui:  $x = 0,21$  mol.

Il grado di dissociazione è: moli dissociate/moli iniziali =  $0,21/1,984 = 0,106$  ( $1,06 \cdot 10^{-1}$ ). (Risposta D)

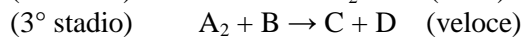
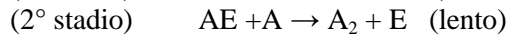
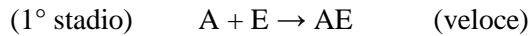
23. Indicare il prodotto della reazione:



### 23. Soluzione

Il litio alluminio idruro è un forte riducente che riduce gli esteri ad alcoli liberando l'alcol dell'estere, quindi il prodotto della reazione è C. (Risposta C)

24. E' data la reazione  $2A + B \rightarrow C + D$  catalizzata da E come indicato dal seguente meccanismo:



Indicare la legge di velocità che meglio giustifica il meccanismo.

- A)  $v = k [A][B]$       B)  $v = k [A][E]$       C)  $v = k [A]^2[E]$       D)  $v = k [A]^2[B]$

#### 24. Soluzione

Lo stadio finale veloce è ininfluenza sulla velocità di reazione. La velocità è determinata dallo stadio lento e quindi dovrebbe essere:  $v = k [AE][A]$ . La concentrazione di AE si ricava dalla prima reazione:  $K = [AE]/[A][E]$ . Quindi  $[AE] = K [A][E]$ . Sostituendo questo valore nella prima equazione si ha:  $v = k K [A][E][A]$ . La velocità diventa quindi:  $v = k [A]^2[E]$ . (Risposta C)

25. Indicare la f.e.m. finale di una pila costituita da una lamina di rame immersa in una soluzione di solfato di rame (1 L;  $3,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) e da una lamina di cobalto immersa in una soluzione di cloruro di cobalto(II) (2 L;  $4,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ), che viene fatta funzionare fino a quando  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (il tutto a  $25^\circ \text{ C}$ ).

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V}.$$

- A)  $6,16 \cdot 10^{-1} \text{ V}$   
 B)  $5,36 \cdot 10^{-1} \text{ V}$   
 C)  $2,51 \cdot 10^{-1} \text{ V}$   
 D)  $3,25 \cdot 10^{-1} \text{ V}$

#### 25. Soluzione

Il  $\text{Cu}^{2+}$  ossida il Co formando  $\text{Co}^{2+}$ . Dato che entrambi scambiano 2 elettroni, la quantità di rame consumato è uguale a quella di  $\text{Co}^{2+}$  formata. Moli di rame consumate =  $3,00 \cdot 10^{-1} - 0,01 \cdot 10^{-1} = 2,99 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ .

Moli di  $\text{Co}^{2+}$  finali:  $8,0 \cdot 10^{-1} + 2,99 \cdot 10^{-1} = 10,99 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ . Concentrazione finale di  $\text{Co}^{2+}$  (2L):  $5,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

I due potenziali alla fine sono:  $E_{\text{Cu}} = 0,337 + 0,059/2 \log 10^{-3} = 0,2485 \text{ V}$

$$E_{\text{Co}} = -0,28 + 0,059/2 \log 5,5 \cdot 10^{-1} = -0,288 \text{ V}. \quad \Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Co}} = 0,536 \text{ V}. \quad (\text{Risposta B})$$

26. Spesso i farmaci vengono eliminati dal corpo tramite un processo che segue una cinetica del primo ordine. L'eliminazione del Diazepam, usato in veterinaria come sedativo e pre-anestetico, ha una costante di velocità del 1° ordine  $k = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Calcolare quanto farmaco rimane nel corpo di un cavallo dopo 24 ore da un'iniezione di 50 mg di Diazepam.

- A) 48,3 mg      B) 24,1 mg      C) 1,32 mg      D) 9,32 mg

#### 26. Soluzione

L'equazione della cinetica del I ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$        $\ln(A_0/A) = 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \cdot 3600 = 1,6416$

da cui:  $A_0/A = 5,163$       Quindi:  $A = A_0/5,163 = 50/5,163 = 9,68 \text{ mg}$ . (Risposta D)

27. Un osso di elefante preistorico rinvenuto in uno scavo presso Cutrofiano (LE) contiene il 10% del carbonio 14 di un animale vivente. Sapendo che l'emivita del  $^{14}\text{C}$  è di 5730 anni, calcolare l'età del reperto.

- A) 17500 anni      B) 19040 anni      C) 12200 anni      D) 21700 anni

#### 27. Soluzione

L'equazione della cinetica del I ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$       da cui si ricava:  $k = \ln(A_0/A) / t$

Dopo un tempo di dimezzamento:  $(A_0/A) = 2$ , quindi:  $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 5730$        $k = 1,21 \cdot 10^{-4}$

Ora si può ricavare il tempo:  $t = \ln(A_0/A) / k$        $t = \ln(100/10) / 1,21 \cdot 10^{-4} = 19034 \text{ anni}$ . (Risposta B)

28. Il recettore di un fattore di crescita viene prodotto nella cellula con una costante di velocità di 24,00 pM per 12,00 minuti. Assumendo che la concentrazione iniziale del recettore sia 20,00 pM e che la cellula diventi sensibile ai fattori di crescita se la concentrazione del recettore è almeno  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ nM}$ , si calcoli il tempo necessario per raggiungere questo livello.

- A) 2400 s      B) 1200 s      C) 3200 s      D) 4000 s

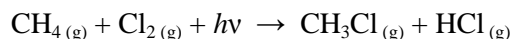
#### 28. Soluzione

Se la costante di velocità è 24 pM/12 min, la reazione è di ordine zero:  $v = k = 2 \text{ pM/min}$ .

La concentrazione da raggiungere è  $10^{-1} \text{ nM}$  cioè 100 pM. La quantità da sintetizzare è  $100 - 20 = 80 \text{ pM}$ .

Il tempo necessario è:  $t = \text{pM}/k = 80/2 = 40 \text{ min}$       cioè  $40 \cdot 60 = 2400 \text{ s}$ . (Risposta A)

29. La reazione del metano con cloro in presenza di luce porta all'ottenimento di clorometani, il più semplice dei quali è clorometano:



Calcolare il  $\Delta H_{\text{reazione}}$ , sapendo che:

$$\Delta H_{\text{rottura C-H}} = +414 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{formazione C-Cl}} = -339 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{rottura Cl-Cl}} = +243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{formazione H-Cl}} = -431 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A) +243 kJ

B) -234 kJ

C) +113 kJ

D) -113 kJ

### 29. Soluzione

Il  $\Delta H$  della reazione è:  $\Delta H_r = \Delta H_{\text{formazione C-Cl}} + \Delta H_{\text{formazione H-Cl}} + \Delta H_{\text{rottura C-H}} + \Delta H_{\text{rottura Cl-Cl}}$

$$\Delta H_r = -339 - 431 + 414 + 243 = -113 \text{ kJ/mol.}$$

(Risposta D)

30. Il cloruro di un metallo alcalino, sottoposto ai raggi X di lunghezza d'onda  $\lambda = 1,20 \cdot 10^{-10}$  m, presenta una riflessione del primo ordine, sotto un angolo di incidenza di  $9^\circ 59'$ . Calcolare la distanza tra due piani reticolari del cloruro.

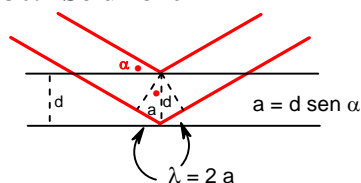
A)  $1,26 \cdot 10^{-7}$  m

B)  $2,45 \cdot 10^{-4}$  m

C)  $3,00 \cdot 10^{-7}$  m

D)  $3,46 \cdot 10^{-10}$  m

### 30. Soluzione

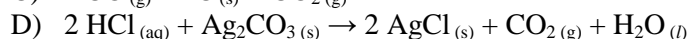
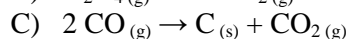
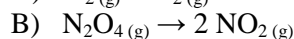
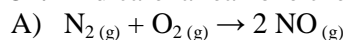


I raggi di luce che emergono dal cristallo devono essere in fase per dare interferenza costruttiva, quindi il cammino ottico extra ( $2a$ ), compiuto dal raggio che si riflette sul piano più interno del cristallo, deve essere uguale ad una lunghezza d'onda ( $\lambda = 2a$ ). Dato che si forma un triangolo rettangolo vale la relazione trigonometrica che mette in relazione il cateto, l'ipotenusa e il seno dell'angolo opposto ( $a = d \sin \alpha$ ). Quindi possiamo scrivere  $\lambda = 2 d \sin \alpha$ .

Quindi:  $d = \lambda / (2 \sin \alpha) = 1,20 \cdot 10^{-10} / (2 \cdot \sin 9^\circ 59') = 3,46 \cdot 10^{-10}$  m.

(Risposta D)

31. Indicare la reazione che avviene con diminuzione di entropia.



### 31. Soluzione

L'entropia è minima quando un composto è allo stato solido, aumenta un po' quando passa allo stato liquido e aumenta in modo netto quando passa allo stato gassoso.

Se in una reazione il numero di molecole gassose diminuisce, allora l'entropia diminuisce in modo sensibile.

Le molecole gassose, nella prima reazione, sono due sia a sinistra che a destra ( $2 \rightarrow 2$ ).

Nella seconda reazione l'andamento è:  $1 \rightarrow 2$ . Nella terza  $2 \rightarrow 1$ . Nella quarta  $0 \rightarrow 1$ . Solo nella terza reazione le molecole gassose diminuiscono ( $2 \rightarrow 1$ ) e quindi diminuisce l'entropia.

(Risposta C)

32. Indicare il numero di isomeri dell'acido tartarico (2,3-diidrossibutanodioico).

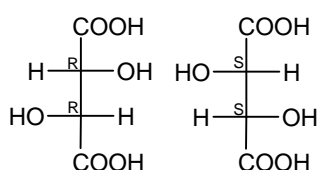
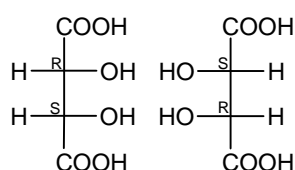
A) 2

B) 3

C) 4

D) 5

### 32. Soluzione

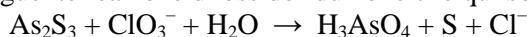


Apparentemente gli isomeri sono quattro, ma le prime due strutture rappresentano la stessa molecola, un composto meso che ha un piano di simmetria al centro che lo rende non chirale. Le ultime due molecole sono una coppia di enantiomeri

Gli isomeri, quindi, sono tre. (Risposta B)



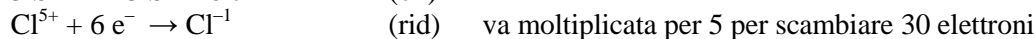
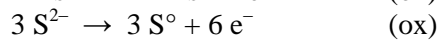
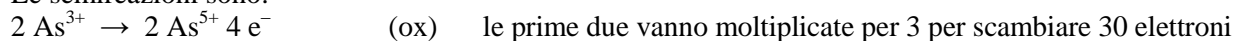
33. Indicare i coefficienti della seguente reazione di ossidoriduzione che qui sono riportati in ordine casuale.



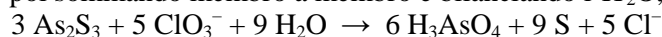
- A) 5, 3, 5, 9, 3, 4      B) 5, 6, 5, 9, 3, 9      C) 3, 4, 5, 6, 3, 9      D) 2, 3, 5, 4, 1, 9

### 33. Soluzione

Le semireazioni sono:



Moltiplicando per 3 e per 5 e poi sommando membro a membro e bilanciando l' $\text{H}_2\text{O}$ , si ottiene:



I coefficienti sono 3, 5, 5, 6, 9, 9.

(Risposta B)

34. Indicare l'affermazione ERRATA a proposito di Numeri di Ossidazione (N.O.) degli elementi nella tavola periodica (con numerazione dei gruppi tradizionale, non IUPAC).

- A) i metalli dei gruppi I, II e III formano ioni positivi con carica pari al numero del gruppo, a parte il III per il quale bisogna anche considerare il N.O. +1  
 B) per gli elementi dei gruppi IV e VII si deve considerare una varietà di N.O. da un minimo a un massimo che differiscono di 8 unità  
 C) nel tallio il N.O. +1, nel quale somiglia ai metalli alcalini, diventa più stabile del +3  
 D) i non metalli dei gruppi IV e VII presentano quasi tutti una varietà di stati di ossidazione con quello minimo uguale a  $+(8-G)$ , dove G è il numero del gruppo della tavola periodica

### 34. Soluzione

L'affermazione D è errata, basti pensare al cloro (gruppo VII) che ha numero di ossidazione minimo  $-1$  ( $\text{Cl}^-$ ), mentre la formuletta dice  $(8-G) = 8-7 = +1$ .

(Risposta D)

35. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) il valore dell'energia libera di formazione di un composto è l'indice della sua stabilità termodinamica, intesa non in senso assoluto ma in relazione alla sua possibile decomposizione negli elementi da cui è formato  
 B) il valore dell'energia libera di formazione di un composto è l'indice della sua stabilità, intesa in senso assoluto, in quanto se esso ha un  $\Delta G_{\text{form}} < 0$  non solo è impedita la sua decomposizione negli elementi ma anche in qualsiasi altro composto  
 C) se l'energia libera di formazione di un composto è negativa ( $\Delta G_{\text{form}} < 0$ ), il processo inverso (la sua decomposizione negli elementi costituenti) è impedito  
 D) per definire un composto termodinamicamente stabile in senso assoluto, deve avere  $\Delta G > 0$  non solo per la sua decomposizione negli elementi costituenti ma anche in qualsiasi altra sostanza

### 35. Soluzione

L'affermazione B è errata. Infatti  $\Delta G_{\text{form}} < 0$  descrive solo la spontaneità della formazione di un composto a partire dagli elementi e quindi dice che è impedita la sua decomposizione negli elementi, ma nulla vieta che il  $\Delta G$  della sua reazione con un altro composto sia negativo e che quindi possa reagire.

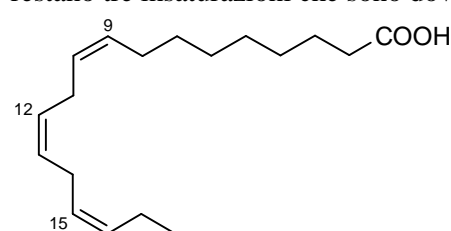
(Risposta B)

36. Indicare quanti doppi legami C=C sono presenti nell'acido linolenico di formula  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ .

- A) 2      B) 3      C) 4      D) 5

### 36. Soluzione

Un doppio legame o un anello fanno perdere due H rispetto alla molecola satura e costituiscono un'insaturazione. Un alcano con 18 carboni avrebbe formula bruta:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = \text{C}_{18}\text{H}_{(2 \cdot 18 + 2)} = \text{C}_{18}\text{H}_{38}$ . L'acido linolenico  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , ha 8 H meno della molecola satura, quindi ha 4 insaturazioni. Una è costituita dal doppio legame C=O del COOH, restano tre insaturazioni che sono dovute a tre doppi legami C=C dato che l'acido non ha anelli. (Risposta B)



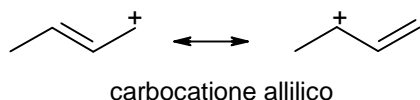
L'acido linolenico è un acido grasso C18 con tre doppi legami nelle posizioni 9, 12, 15, non coniugati e in configurazione *cis*. Ricordiamo che l'acido oleico è un C18 con un doppio legame *cis* in posizione 9, e l'acido linoleico è un C18 con due doppi legami *cis* nelle posizioni 9,12.

37. Porre i seguenti carbocationi in ordine crescente di stabilità.

- A)  $\text{CH}_3^+ < \text{RCH}_2^+ < \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}^+ \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} < \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} < \text{RCH}=\text{CHCH}_2^+$
- B)  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2^+ < \text{CH}_3^+ < \text{RCH}_2^+ < \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}^+ \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} < \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$
- C)  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2^+ < \text{RCH}_2^+ < \text{CH}_3^+ < \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}^+ \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} < \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$
- D)  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2^+ < \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} < \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}^+ \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} < \text{RCH}_2^+ < \text{CH}_3^+$

### 37. Soluzione

I carbocationi più stabili sono quelli più sostituiti. Il carbocatione meno stabile di tutti è il metilico  $\text{CH}_3^+$  che è legato solo ad idrogeni. Vi è una sola risposta che lo pone al primo posto per instabilità (A). (Risposta A)  
Nella risposta A la sequenza continua in modo corretto con un carbocatione primario, secondario, terziario.



L'ultimo a destra, il più stabile, è un carbocatione allilico che però ha una posizione secondaria, anche se la carica è disegnata sul carbonio primario. (Il carbocatione allilico con due posizioni primarie sarebbe stato meno stabile del terziario). La sua stabilità deriva dalla risonanza che

distribuisce la carica positiva sui due carboni estremi del sistema allilico.

38. Un liquido incolore all'analisi elementare ha fornito i seguenti valori: C: 25,41%; H: 3,18%; Cl: 37,53%. Inoltre presenta i seguenti dati spettrali:

IR: 3080, 1728  $\text{cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$ NMR: 10,35 ppm (s, 1H), 5,36 ppm (s, 2H);

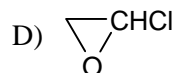
$^{13}\text{C}$  NMR: 173,8, 41,3 ppm.

Indicare la struttura del composto.

A)  $\text{ClCOOCH}_3$

B)  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$

C)  $\text{ClCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$



### 38. Soluzione

Dai dati HNMR si vede che la molecola è un acido carbossilico (singoletto a 10,35 ppm, 1H) e che possiede un  $\text{CH}_2$  legato a due gruppi elettron-attrattori e privi di idrogeni (singoletto a 5,36 ppm, 2H). Il solo acido carbossilico tra le molecole proposte è l'acido cloroacetico. (Risposta B)  
Dai dati IR è impossibile dedurre che si tratta di un acido carbossilico. Il picco a 1728  $\text{cm}^{-1}$  indica un carbonile, ma dal picco a 3080  $\text{cm}^{-1}$  non si può capire che è presente un OH acido perchè non conosciamo la forma del picco.

Anche dallo spettro CNMR si vede che è presente un carbonile (173,8 ppm) e inoltre si vede un carbonio saturo legato a gruppi elettron-attrattori (41,3 ppm).

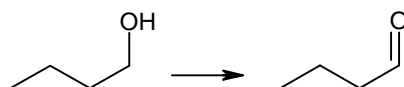
E' inutile calcolare la formula bruta dato che le prime due molecole (A e B) ce l'hanno uguale.

Le moli in 100 g di sostanza sono: C (25,41/12 = 2,118 mol); H (3,18/1,008 = 3,15 mol);

Cl (37,53/35,45 = 1,059 mol). La % mancante è da attribuire ad O:  $100 - (25,41 + 3,18 + 37,53) = 33,88\%$ .

Le moli di O sono:  $33,88/16 = 2,118$  mol. Dividiamo le moli per 1,059, il valore minore: C(2,118/1,059 = 2 mol); H(3,15/1,059 = 3 mol); Cl (1,059/1,059 = 1 mol); O (2,118/1,059 = 2 mol). La formula minima è:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ .

39. Indicare il reattivo necessario per effettuare la conversione indicata di seguito:



A)  $\text{HNO}_3$

B)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$

C)  $\text{CrO}_3$  in piridina

D)  $\text{NaBH}_4$  oppure  $\text{B}_2\text{H}_6$

### 39. Soluzione

La reazione è l'ossidazione controllata di un alcol primario ad aldeide. Usando bicromato l'alcol si ossida ad acido carbossilico. La reazione va fatta a  $-78^\circ\text{C}$  con il complesso  $\text{CrO}_3$ /piridina. (Risposta C)

40. Indicare la densità dell'alluminio se la sua cella cubica a facce centrate ha uno spigolo di  $4,05 \cdot 10^{-8}$  cm.

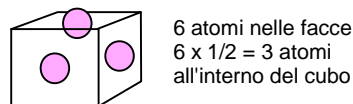
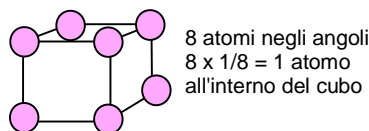
- A)  $4,10 \text{ g cm}^{-3}$       B)  $2,10 \text{ g cm}^{-3}$       C)  $3,00 \text{ g cm}^{-3}$       D)  $2,70 \text{ g cm}^{-3}$

#### 40. Soluzione

La densità ( $d = m/v$ ) è una grandezza intensiva: la densità è la stessa anche nella cella elementare.

Il volume della cella cubica è:  $V = l^3 = (4,05 \cdot 10^{-8})^3 = 66,43 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ .

Per conoscere la massa contenuta nella cella elementare, bisogna sapere quanti atomi sono contenuti nella cella cubica a facce centrate.



Nella cella, vi è un atomo in ogni vertice, cioè 8 atomi, ma ognuno è condiviso da 8 cubi (4 cubi penetrano nella metà inferiore della sfera e 4 in quella di superiore) quindi:  $8 \cdot 1/8 = 1$  atomo in totale all'interno del cubo.

Nella cella, vi è anche un atomo in ogni faccia, quindi 6 atomi, ma ognuno è condiviso da 2 cubi (che si toccano faccia con faccia), quindi:  $6 \cdot 1/2 = 3$  atomi interni al cubo.

Complessivamente, gli atomi all'interno del cubo sono 4 (1 sui vertici + 3 sulle facce).

La densità è:  $d = m/v = (4 \cdot 26,98/6,023 \cdot 10^{23}) / 66,43 \cdot 10^{-24} = 2,70 \text{ g/cm}^3$ . (Risposta D)

41. La semi-reazione che avviene in una batteria è:  $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^- + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

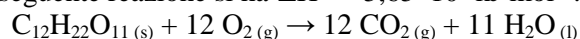
Pertanto, durante il funzionamento, all'elettrolita succede che:

- A) aumentano densità e pH      B) aumenta la densità e diminuisce il pH  
C) diminuiscono densità e pH      D) diminuisce la densità e aumenta il pH

#### 41. Soluzione

$\text{PbO}_2$  è insolubile e  $\text{PbSO}_4$  è poco solubile. Nella reazione:  $\text{PbO}_{2(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$  durante la scarica  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diventa  $\text{H}_2\text{O}$ . La densità diminuisce mentre il pH aumenta. (Risposta D)

42. Indicare la variazione di energia termica osservata nella combustione completa di 1,00 kg di saccarosio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), sapendo che per la seguente reazione si ha  $\Delta H = -5,65 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



- A)  $-11,4 \cdot 10^4 \text{ kJ}$       B)  $+1,65 \cdot 10^4 \text{ kJ}$       C)  $-1,65 \cdot 10^4 \text{ kJ}$       D)  $+11,4 \cdot 10^4 \text{ kJ}$

#### 42. Soluzione

La massa molare del saccarosio è:  $12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16 = 342 \text{ g/mol}$ . Le moli sono:  $1000/342 = 2,924 \text{ mol}$

Il calore svolto è:  $-5,65 \cdot 10^3 \cdot 2,924 = -16520 \text{ kJ} = -1,65 \cdot 10^4 \text{ kJ}$ . (Risposta C)

43. Sapendo che l'energia di legame di  $\text{H}_2$  vale  $-436 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicare il valore che si ritiene più vicino a quello delle energie di legame di  $\text{H}_2^+$  e  $\text{He}_2^+$ .

- A)  $-650 \text{ kJ mol}^{-1}$       B)  $-110 \text{ kJ mol}^{-1}$       C)  $-872 \text{ kJ mol}^{-1}$       D)  $-220 \text{ kJ mol}^{-1}$

#### 43. Soluzione

In  $\text{H}_2^+$  vi è un solo elettrone nell'orbitale di legame (ordine di legame 0,5) e quindi vi è la metà della forza attrattiva elettrostatica che ciascun nucleo ha per l'elettrone in comune:  $-436/2 = -218 \text{ kJ/mol}$ .

In  $\text{He}_2^+$  accade lo stesso, vi sono due elettroni nell'orbitale di legame e uno in quello di antilegame, quindi l'ordine di legame è 0,5 come in  $\text{H}_2^+$ . (Risposta D)

44. Indicare i valori più vicini alla solubilità di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  a  $25^\circ \text{C}$  in acqua e in soluzione acquosa di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

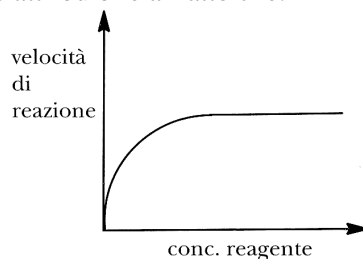
- A)  $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$       B)  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   
C)  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$       D)  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{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

#### 44. Soluzione

La  $K_{ps}$  di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  è  $9,0 \cdot 10^{-12}$ . La reazione di dissociazione è  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9,0 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.} \quad (\text{Risposta D})$$

45. Curve con l'andamento mostrato in figura spesso si riferiscono a reazioni nelle quali è presente un catalizzatore. La parte piatta della curva è attribuibile al fatto che:



- A) non si forma più prodotto  
 B) la reazione ha raggiunto l'equilibrio  
 C) tutti i siti catalitici sono occupati  
 D) tutti i reagenti sono stati consumati

#### 45. Soluzione

Nella parte piatta della curva, la reazione è di ordine zero, cioè la velocità di reazione rimane costante anche aumentando la concentrazione di substrato. In questa zona la velocità è dettata dalla concentrazione di enzima presente. Tutti i siti catalitici sono occupati e lavorano al massimo regime. (Risposta C)

46. Avvalendosi anche delle tabelle del fascicolo, indicare, tra i seguenti, i composti solubili e quelli insolubili in acqua.

- a)  $\text{ZnCO}_3$                       b)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$                       c)  $\text{FeS}$                       d)  $\text{BaSO}_4$   
 A) b (solubile); a, c, d (insolubili)  
 B) c, d (solubili); a, b (insolubili)  
 C) c (solubile); a, b, d (insolubili)  
 D) a, b (solubili); c, d (insolubili)

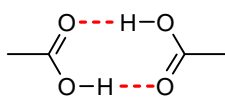
#### 46. Soluzione

$K_{ps}(\text{ZnCO}_3) = 1,5 \cdot 10^{-11}$      $K_{ps}(\text{NH}_4)_2\text{S} = \#$      $K_{ps}(\text{FeS}) = 6,0 \cdot 10^{-19}$      $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .  
 Tutti i composti sono insolubili fuorchè b. (Risposta A)

47. L'acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$  è solubile in acqua in tutti i rapporti. Esso è anche solubile in benzene e in tetracloruro di carbonio. Questo perché:

- A) acqua, benzene e tetracloruro sono solventi polari e il simile scioglie il simile  
 B) forma legami a ponte di idrogeno con il benzene e gli atomi di cloro del tetracloruro  
 C) nei solventi riportati si ionizza rendendo il solvente polare per polarità indotta  
 D) l'acido, polare in acqua, in benzene e in tetracloruro di carbonio forma dimeri con molecole legate con due legami a ponte di idrogeno che lo rendono meno polare

#### 47. Soluzione



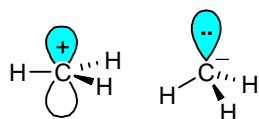
Gli acidi carbossilici a basso peso molecolare sono molecole polari e sono solubili in acqua con la quale formano legami idrogeno. Sono solubili anche in solventi apolari, perchè si associano formando dimeri legati testa a testa con due legami a idrogeno e così espongono al solvente solo la loro coda apolare. (Risposta D)

48. Indicare, sulla base della teoria VSEPR, in quale specie gli atomi giacciono nello stesso piano:

1.  $\text{CH}_3^+$ ;    2.  $\text{CH}_3^-$

- A) solo in 1  
 B) solo in 2  
 C) sia in 1 che in 2  
 D) né in 1 né in 2

#### 48. Soluzione



Secondo la teoria VSEPR, le coppie di elettroni di legame e di non legame hanno diritto ad uno spazio attorno all'atomo centrale. In  $\text{CH}_3^+$  vi sono solo tre coppie di legame e la molecola è planare triangolare, mentre in  $\text{CH}_3^-$  vi sono 4 coppie (tre di legame e una di non legame) e la molecola è tetraedrica. (Risposta A)

49. La seguente reazione è endotermica:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$   
Indicare quali cambiamenti potrebbero spostare l'equilibrio verso destra.

- A) addizione di un catalizzatore  
B) abbassamento della temperatura  
C) aumento del volume del reattore  
D) addizione di un gas inerte per aumentare la P

#### 49. Soluzione

Nella reazione, da una molecola se ne ottengono due, quindi se la reazione si sposta a destra la pressione tende ad aumentare. Se aumentiamo il volume del reattore, abbassiamo la pressione ed il sistema reagisce cercando di aumentarla, quindi l'equilibrio si sposta verso destra. (Risposta C)

50. Un campione (107 g) di una miscela di solfito e solfato di calcio (contenente il 69,4% in massa di  $\text{CaSO}_3$ ) viene trattato con  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  in eccesso. In tali condizioni, avviene la reazione da bilanciare:



Indicare la massa di  $\text{SO}_2$  prodotta se reagisce solo il  $\text{CaSO}_3$ .

- A) 64,5                      B) 57,1                      C) 89,2                      D) 39,6

#### 50. Soluzione

La reazione bilanciata è:  $\text{CaSO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$

Moli (mol)                      0,618    0,618

MM (g/mol)                      120,1    64

Massa (g)                      74,258    39,56

La massa di  $\text{CaSO}_3$  è:  $107 \cdot 0,694 = 74,258 \text{ g}$ . La sua massa molare è:  $40,08 + 32,06 + 48 = 120,1 \text{ g/mol}$ .

Le moli di  $\text{CaSO}_3$  sono:  $74,258/120,1 = 0,618 \text{ mol}$  (= mol di  $\text{SO}_2$ ). La massa molare di  $\text{SO}_2$  è:  $32 + 32 = 64 \text{ g/mol}$

La massa di  $\text{SO}_2$  è:  $64 \cdot 0,618 = 39,56 \text{ g}$ . (Risposta D)

51. Un minerale di ferro è formato da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  impuro. Se nella produzione di Fe metallico puro, ottenuto per trattamento a caldo dell'ossido con carbone, da 812 kg di minerale si ottengono 486 kg di Fe puro, con resa quantitativa, si può concludere che il minerale contiene una percentuale in massa di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pari a:

- A) 8,56%                      B) 85,6%                      C) 43,0%                      D) 56,0%

#### 51. Soluzione

Le moli di Fe puro sono:  $486/55,85 = 8,7 \text{ kmol}$ . La massa molare di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è:  $2 \cdot 55,85 + 48 = 159,7 \text{ g/mol}$ .

Le moli di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sono la metà di quelle di ferro:  $8,7/2 = 4,35 \text{ kmol}$ . La sua massa è:  $4,35 \cdot 159,7 = 694,7 \text{ kg}$ .

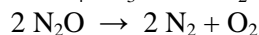
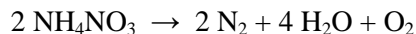
La percentuale in massa di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nel minerale è:  $694,7/812 = 85,6\%$ . (Risposta B)

52. Indicare, tra le seguenti reazioni, da bilanciare, quella che produce la maggiore quantità di  $\text{O}_2(\text{g})$  a partire da una stessa massa di reagente.

- A)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$   
B)  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$   
C)  $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{O}_2$   
D)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$

#### 52. Soluzione

Scartiamo le reazioni C e D che contengono atomi troppo pesanti. Bilanciamo le altre due:



Dato che entrambe producono le stesse moli di  $\text{O}_2$ , scegliamo la molecola più leggera:  $\text{N}_2\text{O}$ . (Risposta B)

53. Una soluzione di  $\text{HNO}_3$  al 27,0% in massa ha una densità di  $1,16 \text{ g mL}^{-1}$ . Pertanto, le sue molarità e molalità (M e m) sono nell'ordine:

- A) 4,97; 5,87                      B) 1,56; 5,20                      C) 2,34; 4,31                      D) 3,20; 2,72

#### 53. Soluzione

Un litro di soluzione pesa 1160 g e contiene una massa di  $\text{HNO}_3$  di:  $1160 \cdot 0,27 = 313,2 \text{ g}$ .

Massa molare di  $\text{HNO}_3$ :  $1 + 14 + 48 = 63 \text{ g/mol}$ . Moli su litro di  $\text{HNO}_3$ :  $313,2/63 = 4,97 \text{ mol/L}$ . (Risposta A)

In un litro di soluzione, la massa di  $\text{H}_2\text{O}$  è:  $1160 - 313,2 = 846,8 \text{ g}$ . La molalità è:  $4,97/0,8468 = 5,87 \text{ mol/kg}$

54. Indicare la specie avente geometria molecolare piramidale a base quadrata.

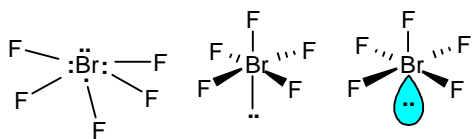
- A)  $\text{XeF}_4$   
 B)  $\text{SF}_6$   
 C)  $\text{XeO}_4$   
 D)  $\text{BrF}_5$

#### 54. Soluzione

Una molecola con geometria piramidale a base quadrata ha l'atomo centrale che lega 5 atomi (A, B, C errate)

La sola molecola di questo tipo è  $\text{BrF}_5$ .

(Risposta D)



Determiniamo comunque la geometria di  $\text{BrF}_5$ .

Il bromo ha 7 elettroni di valenza. 5 elettroni li usa per legare i 5 atomi di fluoro, due elettroni costituiscono una coppia di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno al bromo sono 6 (5 di legame + 1 di non legame) e assumono una geometria ottaedrica. Un vertice è

occupato dalla coppia di non legame, sugli altri vertici vanno posti i 5 atomi di fluoro. La molecola ha una struttura piramidale a base quadrata.

55. Una soluzione di quattro gas ha la seguente composizione in volume:  $\text{SO}_2$  40,00%,  $\text{N}_2$  20,00%,  $\text{O}_2$  30,00%,  $\text{H}_2\text{O}$  10,00%. Calcolare la composizione percentuale in massa.

- A)  $\text{SO}_2 = 13,10\%$ ;  $\text{N}_2 = 60,15\%$ ;  $\text{O}_2 = 22,53\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 4,22\%$   
 B)  $\text{SO}_2 = 60,10\%$ ;  $\text{N}_2 = 10,15\%$ ;  $\text{O}_2 = 25,53\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 4,22\%$   
 C)  $\text{SO}_2 = 60,10\%$ ;  $\text{N}_2 = 13,15\%$ ;  $\text{O}_2 = 22,53\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 4,22\%$   
 D)  $\text{SO}_2 = 60,10\%$ ;  $\text{N}_2 = 13,15\%$ ;  $\text{O}_2 = 12,53\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 14,22\%$

#### 55. Soluzione

Dato che moli e volumi sono proporzionali, la % in moli è uguale a quella in volume.

Le masse molari sono:  $\text{SO}_2$  ( $32 + 32 = 64$  g/mol);  $\text{N}_2$  (28 g/mol);  $\text{O}_2$  (32 g/mol);  $\text{H}_2\text{O}$  (18 g/mol)

Nel volume di una mole, le masse sono:  $\text{SO}_2$  ( $0,4 \cdot 64 = 25,6$  g);  $\text{N}_2$  ( $0,2 \cdot 28 = 5,6$  g);  $\text{O}_2$  ( $0,3 \cdot 32 = 9,6$  g);  $\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 \cdot 18 = 1,8$  g). La massa totale di una mole di soluzione è:  $25,6 + 5,6 + 9,6 + 1,8 = 42,6$  g.

Le percentuali sono:  $\text{SO}_2$  ( $25,6/42,6 = 60,1\%$ );  $\text{N}_2$  ( $5,6/42,6 = 13,1\%$ );  $\text{O}_2$  ( $9,6/42,6 = 22,5\%$ );

$\text{H}_2\text{O}$  ( $1,8/42,6 = 4,2\%$ ).

(Risposta C)

56. Indicare due motivi per cui le densità dei gas differiscono da quelle dei solidi e dei liquidi.

- A) aumentano all'aumentare della T e diminuiscono all'aumentare della P  
 B) aumentano in modo direttamente proporzionale all'aumentare della P e della T (Boyle)  
 C) dipendono fortemente dalla P e dalla T e sono proporzionali alla loro massa molare  
 D) non esiste una relazione tra densità di un gas e massa molare. Tale relazione esiste invece nei liquidi e nei solidi

#### 56. Soluzione

L'affermazione D è errata, infatti (a parità di T e P) una mole di qualunque gas occupa lo stesso volume, quindi, la densità del gas è decisa dalla massa molare.

Anche le affermazioni A e B sono errate, infatti, dalla legge dei gas  $PV = nRT$  si ottiene  $n/V = P/RT$

Cioè la concentrazione  $n/V$  (e quindi la densità) aumenta con la pressione e diminuisce con la temperatura.

L'affermazione C dice che la densità dipende da P e T (senza specificare come) e dalla massa molare (come abbiamo visto all'inizio) quindi è vera.

(Risposta C)

57. Indicare la relazione che si può riferire alla stessa cella elettrolitica.

- A)  $\Delta G^\circ > 0$ ;  $E^\circ = 0$   
 B)  $\Delta G^\circ > 0$ ;  $E^\circ > 0$   
 C)  $\Delta G^\circ < 0$ ;  $E^\circ = 0$   
 D)  $\Delta G^\circ < 0$ ;  $E^\circ > 0$

#### 57. Soluzione

Ricordando la relazione:  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$  si vede che se  $\Delta G^\circ < 0 \rightarrow \Delta E^\circ > 0$ . (Risposta D)

Quindi, una reazione è spontanea ( $\Delta G^\circ < 0$ ) se la specie con potenziale maggiore si riduce ( $A \rightarrow a$ ) e quella con potenziale minore si ossida ( $b \rightarrow B$ ). La reazione  $b + A \rightarrow B + a$  procede spontaneamente verso destra ( $\Delta G^\circ < 0$ ) se la differenza di potenziale è:  $E_A - E_B > 0$ .

58. Indicare tra i seguenti fattori quelli che sicuramente possono influenzare la velocità di una reazione:

- a) aumento (reazioni endotermiche) o diminuzione (reazioni esotermiche) della T
- b) presenza di metalli finemente suddivisi o ossidi metallici
- c) aumento della concentrazione di un reagente
- d) eliminazione di un prodotto
- e) variazione della T

A) a, b, c                      B) e                      C) a, b                      D) a

### 58. Soluzione

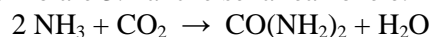
L'affermazione a) è errata: sia un aumento che una diminuzione di T fanno variare la velocità (A, C, D errate).

L'affermazione b) potrebbe essere vera in una reazione nella quale quel metallo fa da catalizzatore, ma non è vera per tutte le reazioni.

Anche l'affermazione c) potrebbe essere vera se quel reagente partecipasse allo stadio lento della reazione, quindi non è sempre vera. L'affermazione d) è errata.

Resta l'affermazione e) che è sempre vera: la velocità di reazione aumenta o diminuisce aumentando o diminuendo la temperatura. (Risposta B)

59. L'urea è un importante fertilizzante prodotto nel mondo in grandi quantità. Per produrla si parte da miscele che contengono  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  in rapporto molare 3:1 anche se la reazione è:



Sapendo che, nel processo, da una mole di  $\text{CO}_2$  si ricavano solo 47,7 g di urea, indicare, nell'ordine, la resa teorica, reale e percentuale della reazione.

- A) 30,1 g ; 24,7 g ; 82,4%
- B) 50,1 g ; 42,3 g ; 79,4%
- C) 30,1 g ; 32,7 g ; 40,4%
- D) 60,1 g ; 47,7 g ; 79,4%

### 59. Soluzione

La massa molare dell'urea  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  è:  $2 \cdot 14 + 4 + 12 + 16 = 60$  g/mol. Da una mole di  $\text{CO}_2$  si dovrebbe ottenere una mole di urea quindi la resa teorica è: 60 g (risposta D). La resa reale è: 47,7 g.

La resa percentuale è  $47,7/60 = 79,5\%$ .

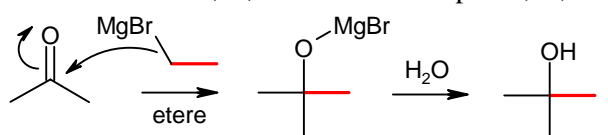
(Risposta D)

60. I reattivi di Grignard,  $\text{RMgX}$ , appartengono alla grande classe dei reattivi organometallici. Indicare l'affermazione ERRATA che li riguarda.

- A) sono preparati per reazione di un alogenuro alchilico o arilico con Mg metallico in un solvente tipo etere, comunemente  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- B) per reazione con un qualsiasi chetone formano un alcool terziario
- C) la loro preparazione è effettuata in assenza di acqua perché l'acqua trasformerebbe il Grignard in un alcool o in un fenolo e idrossido
- D) per reazione con un'aldeide formano un alcool primario o secondario a seconda dall'aldeide usata

### 60. Soluzione

Le affermazioni A, B, D sono vere. La prima, A, si riferisce alla loro preparazione:  $\text{R-Br} + \text{Mg} \rightarrow \text{R-MgBr}$ .

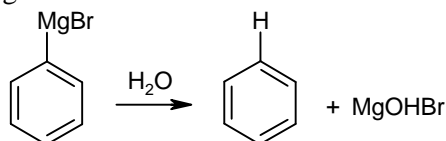


B e D si riferiscono alle reazioni che un reattivo di Grignard può dare con aldeidi e chetoni.

Il reattivo di Grignard attacca il carbonile di aldeidi e chetoni formando alcoli terziari (con i chetoni), secondari (con le aldeidi) e primari (con la formaldeide).

L'affermazione C, invece, è errata perché i reattivi di Grignard sono estremamente basici e hanno carattere carbanionico. Reagendo con  $\text{H}_2\text{O}$ , si legano ad  $\text{H}^+$  formando un idrocarburo e non un alcol.

(Risposta C)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato