

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

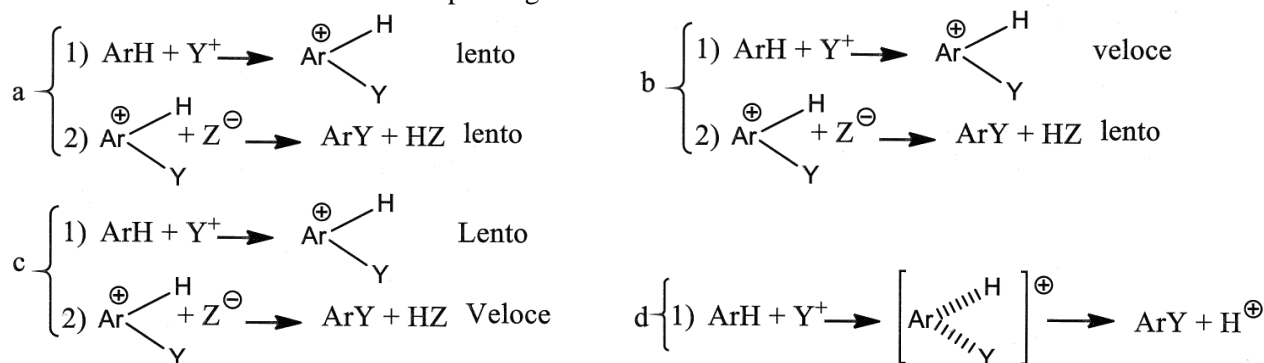
Nella reazione data: $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

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

La pressione parziale è $P_A = x_A P$. P_{NH_3} ($11/189 \cdot 219,9 = 12,80$ kPa); P_{N_2} ($44,5/189 \cdot 219,9 = 51,78$ kPa);

P_{H_2} ($133,5/189 \cdot 219,9 = 155,33$ 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 primo, lento (determina la velocità di reazione), è la formazione del carbocatione arenio. Il secondo, veloce (ininfluente ai fini della velocità di reazione), è il distacco dell' H^+ con ricostruzione del sistema di doppi legami dell'anello. Se ^1H è sostituito con ^2H (la reazione di distacco di H^+ rallenta), la velocità della reazione complessiva non è influenzata (nessun effetto isotopico). (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.

$$\Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_3(\text{s})) = -1206,9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad S^\circ(\text{CaCO}_3(\text{s})) = 92,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CaO}(\text{s})) = -635,09 \text{ kJ mol}^{-1} \quad S^\circ(\text{CaO}(\text{s})) = 39,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1} \quad S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 213,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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 ΔH° della reazione è: $\Delta H^\circ_f \text{ prodotti} - \Delta H^\circ_f \text{ reagenti} = \Delta H^\circ_f(\text{CaO}(\text{s})) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_3(\text{s}))$

$$\Delta H^\circ = -635,09 - 393,51 + 1206,9 = +178,3 \text{ kJ/mol.}$$

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

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

Il ΔG° 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: $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ \quad 178300 = T \cdot 160,6 \quad T = 1110 \text{ K (837 }^\circ\text{C)}$.

Dato che $\Delta S^\circ > 0$, ΔG° 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, quindi lungo un'isoterma $T = \text{cost}$ l'energia interna è costante e non varia col volume quindi $(dU/dV)_{T\text{costante}} = 0$. (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 a comportamento 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 deve essere positiva e vale: $\Delta S = -n R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

$$\Delta S = -2 \cdot R(0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = -2 R \ln 0,5 \quad (1,386 R)$$

$$(\ln 0,5 = \ln 1/2 = -\ln 2) \quad \Delta S = 2 R \ln 2 = R \ln 4.$$

(Risposta B)

7. Riferendosi alla soluzione solida Fe-C a comportamento 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:

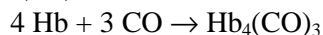
- A) FT-IR
 B) ICP (emissione al plasma)
 C) HPLC
 D) UV-vis

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 ⁻¹
1	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$9,20 \cdot 10^{-7}$
2	$3,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$
3	$3,00 \cdot 10^{-6}$	$3,00 \cdot 10^{-6}$	$5,52 \cdot 10^{-6}$

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

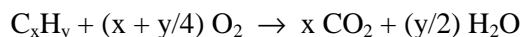
9. Soluzione

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_xH_y (55 mL) viene mescolato con O₂ (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) C₇H₈ B) C₆H₆ C) CH₄ D) C₂H₆

10. Soluzione

Dato che volumi e moli sono proporzionali, per semplicità consideriamo le moli uguali ai mL.

Nella reazione: $\text{C}_x\text{H}_y + (x + y/4) \text{O}_2 \rightarrow x \text{CO}_2 + (y/2) \text{H}_2\text{O}$

Coefficienti 1 $x+y/4$ x $y/2$

Moli iniziali 55 260

Moli finali 0 67,5 110

Le 177,5 moli finali totali sono di CO₂ e O₂ residuo. Dopo assorbimento con KOH restano solo quelle di O₂.

Le moli di O₂ finali sono: 67,5. Le moli finali di CO₂ sono $177,5 - 67,5 = 110$.

Quindi: $x = 110$. Da 55 moli di idrocarburo si sono formate 110 moli di CO₂ quindi l'idrocarburo contiene 2 C.

Le moli reagite di O₂ sono $260 - 67,5 = 192,5$. Quindi $x + y/4 = 110 + y/4 = 192,5$

$y/4 = 82,5$ $y = 330$. La formula di C_xH_y è: C₁₁₀H₃₃₀. Formula minima: CH₃ quindi: C₂H₆. (Risposta D)

11. Un partecipante alle Olimpiadi della Chimica deve studiare la cinetica della reazione tra acido ascorbico ($1,01 \cdot 10^{-2}$ M, in forte eccesso) e ferricianuro di potassio ($5,22 \cdot 10^{-4}$ M) a pH 1,22.

Deve determinare dopo quanto tempo la soluzione, che inizialmente ha un'assorbanza di $4,77 \cdot 10^{-1}$, raggiunge un'assorbanza di $3,37 \cdot 10^{-2}$. 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 $8,99 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Egli calcola che il tempo richiesto è vicino a:

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

11. Soluzione

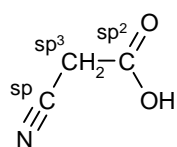
La legge cinetica del primo ordine è: $\ln(A^\circ/A) = kt$ quindi $t = \ln(A^\circ/A) / k = \ln(47,7/3,37) / 8,99 \cdot 10^{-3}$

Si ottiene: $t = 295$ s.

(Risposta A)

12. Dato l'acido NCCH_2COOH , indicare l'ibridazione dei suoi atomi di carbonio da sinistra a destra:

- A) sp^2, sp^3, sp^2
 B) sp, sp^2, sp^2
 C) sp^2, sp^3, sp^3
 D) sp, sp^3, sp^2

12. Soluzione

Il primo carbonio da sinistra è impegnato in un triplo legame, quindi è ibridato sp .

Il secondo è un normale carbonio sp^3 che fa solo legami sigma.

Il terzo fa un doppio legame con l'ossigeno, è ibridato sp^2 .

(Risposta D)

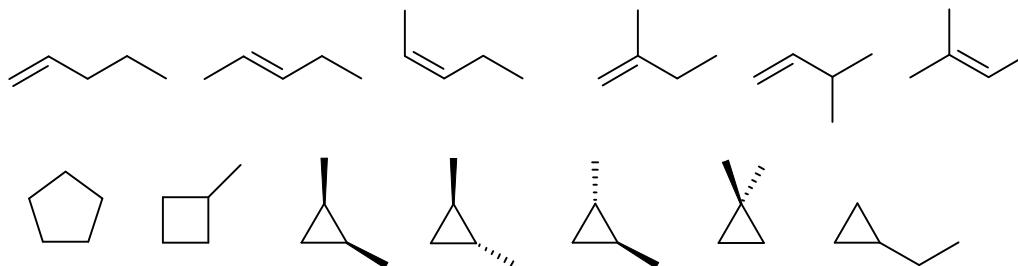
13. Indicare il numero di isomeri possibili di formula C_5H_{10} :

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

13. Soluzione

La molecola C_5H_{10} ha due idrogeni in meno di un alcano ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), quindi ha una insaturazione, cioè ha un doppio legame oppure un anello. Esaminiamo le varie strutture possibili cominciando con le catene C_5 , poi con quelle C_4 con una ramificazione, poi con gli anelli C_5 , C_4 con una ramificazione, C_3 con due ramificazioni, C_3 con una ramificazione di due carboni. 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.

$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

- 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: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3$

$s = (K_{ps}/4)^{1/3} = (1,7 \cdot 10^{-5}/4)^{1/3} = 0,0162$ mol/L. La massa molare è: $2 \cdot 107,9 + 32 + 64 = 311,8$ g/mol

La massa di sale che si scioglie in H_2O è: $0,0162 \cdot 311,8 = 5,05$ g.

(Risposta B)

15. Una reazione chimica si svolge in un recipiente cilindrico che ha la base di 100 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 $P\Delta V = 100000 \cdot 10^{-3} = 100 \text{ J}$. 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 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura di una stanza di dimensioni $5,50 \text{ m} \cdot 6,50 \text{ m} \cdot 3,00 \text{ m}$ che si trovi a $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Quindi, trascurando le perdite, individuare il tempo necessario affinché una stufa da $1,50 \text{ kW}$ 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 $PV = nRT$ si ricavano le moli $n = PV/RT = (1 \cdot 107250)/(0,0821 \cdot 295) = 4428 \text{ mol}$. L'energia necessaria è: $n c \Delta T = 4428 \cdot 21 \cdot 10 = 929,9 \text{ kJ}$. Dato che $W = \text{J/s}$, il tempo necessario è $\text{kJ/kW} = 929,9/1,5 = 620 \text{ s}$. (Risposta C)

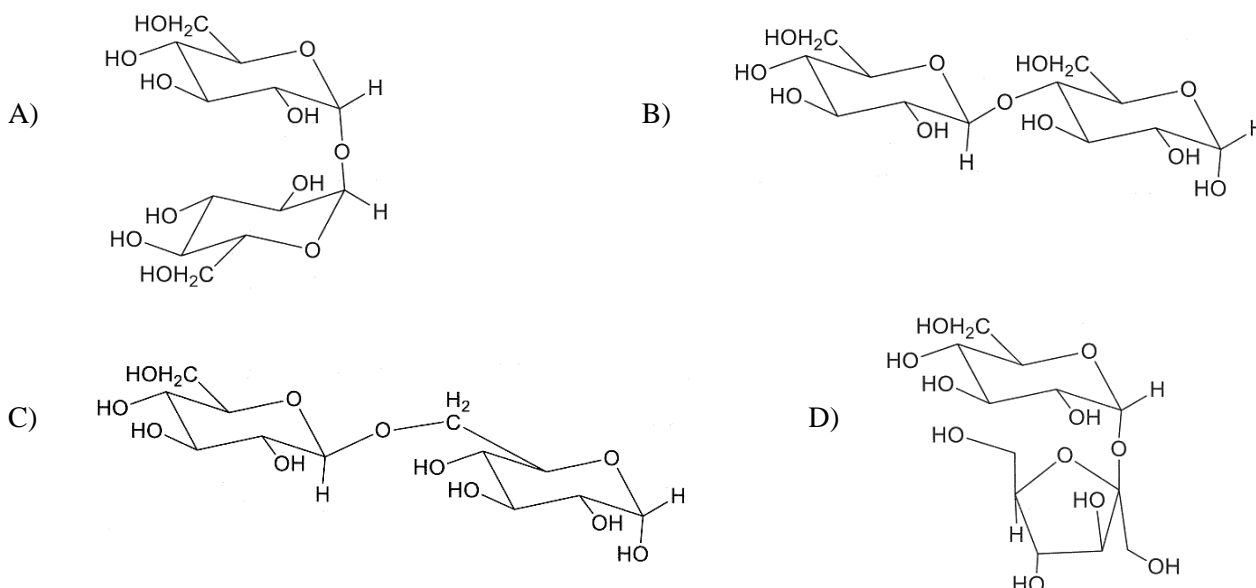
17. Fornendo, a pressione costante, un'energia di 229 J a $3,00 \text{ moli CO}_2(\text{g})$, la temperatura del campione sale di $2,06 \text{ K}$. Calcolare la capacità termica molare del gas a volume costante. Si assuma un comportamento ideale del gas:

- 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_{cost} è: $Q = n c_p \Delta T$ $c_p = Q/(n \Delta T) = 229/(3 \cdot 2,06) = 37,06 \text{ J/K mol}$. 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 $c_p = c_v + R$.
 $c_v = c_p - R = 37,06 - 8,31 = 28,7 \text{ J/K mol}$. (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 α - ma non dalla β -glucosidasi. Infine, per metilazione e successiva idrolisi chimica, dà solo il 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosio (come miscela anomera):

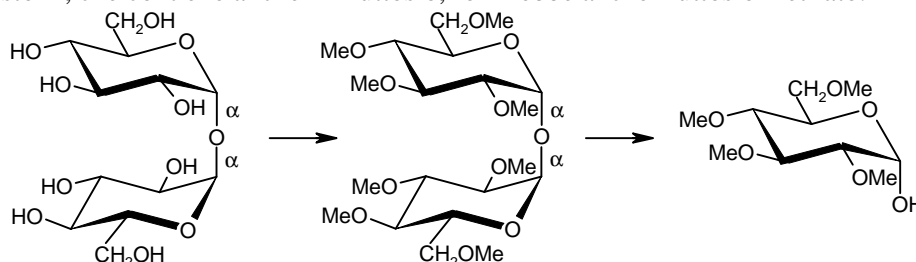


18. Soluzione

Al test di Benedict (simile al test di Fehling) rispondono gli zuccheri riducenti, cioè che possiedono un carbonio semiacetalico. Sono esclusi, quindi, i composti B e C che hanno l'anello di destra semiacetalico.

I composti A e D hanno il glucosio legato con legame alfa e sono idrolizzabili dall'enzima α -glucosidasi.

Per metilazione e successiva idrolisi, il composto A, formato da due D-glucosi, fornisce solo glucosio metilato, mentre il composto D, che contiene anche D-fruttosio, fornirebbe 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 K_2CrO_4 è usato come indicatore nella titolazione dei cloruri con AgNO_3 . Durante la titolazione Ag^+ incontra in soluzione ioni Cl^- e precipita come AgCl . Quando i cloruri sono esauriti, Ag^+ si lega al cromato e forma Ag_2CrO_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 $\chi\epsilon\iota\rho$ (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 una l'immagine speculare dell'altra. (Risposta B)

21. Indicare la procedura più idonea a determinare la concentrazione di H_2O_2 in una soluzione acquosa:

- A) precipitazione con soluzione di MgCl_2
- B) titolazione con KMnO_4
- C) reazione con eccesso di zinco e H_2
- D) titolazione con H_2SO_4

21. Soluzione

La titolazione con KMnO_4 è la tecnica da scegliere perché il permanganato (viola) aggiunto ad una soluzione di H_2O_2 , la ossida ad O_2 e si riduce a 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 $P = 22,896 \text{ mmHg}$ e che quella dell'acqua è $P_{(\text{H}_2\text{O} \text{ 25 }^\circ\text{C})} = 23,800 \text{ mmHg}$, 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 CH_2ClCOOH è: $2 \cdot 12 + 3 + 35,45 + 32 = 94,45 \text{ g/mol}$.

La massa di acido su 1000 g di H_2O è $9,45 \cdot 1000/50,43 = 187,4 \text{ g}$. Le moli sono: $187,4/94,45 = 1,984 \text{ mol/kg}$

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

Le moli di H_2O in 1000 g sono: $1000/18 = 55,55 \text{ mol}$. Le moli totali sciolte in acqua siano m , quindi possiamo scrivere: $x_{\text{ac}} = 55,55/(55,55 + m) = 0,962$ $55,55 = 0,962 m + 53,44$ $0,962 m = 2,111$ $m = 2,194 \text{ mol totali}$.

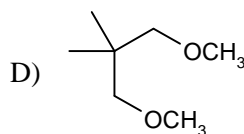
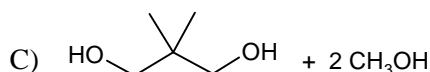
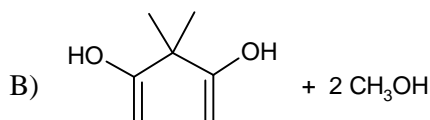
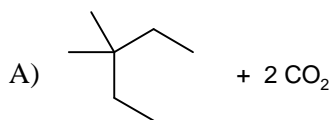
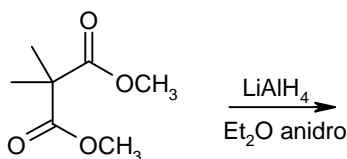
La reazione di dissociazione è: $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

Moli iniziali $1,984$

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

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

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 $2 \text{ A} + \text{ B} \rightarrow \text{ C} + \text{ D}$ catalizzata da E come indicato dal seguente meccanismo:

(1° stadio) $\text{A} + \text{E} \rightarrow \text{AE}$ (veloce)

(2° stadio) $\text{AE} + \text{A} \rightarrow \text{A}_2 + \text{E}$ (lento)

(3° stadio) $\text{A}_2 + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ (veloce)

Indicare la legge di velocità che meglio giustifica il meccanismo:

A) $v = k [\text{A}] [\text{B}]$

B) $v = k [\text{A}] [\text{E}]$

C) $v = k [\text{A}]^2 [\text{E}]$

D) $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]$

24. Soluzione

Lo stadio finale veloce è ininfluenza sulla velocità di reazione. Quello che conta è lo stadio lento e quindi dovrebbe essere: $v = k [\text{AE}] [\text{A}]$. La concentrazione di AE si ricava dalla prima reazione: $K = [\text{AE}]/[\text{A}] [\text{E}]$

Quindi $[\text{AE}] = K [\text{A}] [\text{E}]$. Sostituendo questo valore nella prima equazione si ha: $v = k K [\text{A}] [\text{E}] [\text{A}]$

L'equazione diventa quindi: $v = k [\text{A}]^2 [\text{E}]$. (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° C).

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

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

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

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

$E_{\text{Co}} = -0,28 + 0,059/2 \log 5,5 \cdot 10^{-1} = -0,288$ V. $\Delta E = E_2 - E_1 = 0,536$ V. (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 medicina 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: $\ln(A^\circ/A) = kt$ $\ln(A^\circ/A) = 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \cdot 3600 = 1,6416$

$A^\circ/A = 5,163$ da cui si ricava $A = A^\circ/5,163 = 50/5,163 = 9,68$ 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}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: $\ln(A^\circ/A) = kt$ da cui si ricava: $k = \ln(A^\circ/A) / t$

Dopo un tempo di dimezzamento $(A^\circ/A) = 2$, quindi $k = \ln(2) / t_{1/2} = \ln(A^\circ/A) / t$ Da cui si ricava il tempo t:

$t = t_{1/2} \ln(A^\circ/A) / \ln(2)$ $t = 5730 \ln(100/10) / \ln(2) = 19034$ 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 $1,00 \cdot 10^{-1}$ 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 con $k = 2$ pM/min.

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

Il tempo necessario è: $80/2 = 40$ minuti cioè $40 \cdot 60 = 2400$ 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: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

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

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

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

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

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

- A) +243 kJ
- B) -234 kJ
- C) +113 kJ
- D) -113 kJ

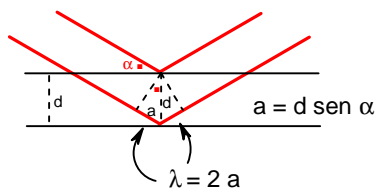
29. Soluzione

Il ΔH della reazione è: $\Delta H_{\text{formazione C-Cl}} + \Delta H_{\text{formazione H-Cl}} + \Delta H_{\text{rottura C-H}} + \Delta H_{\text{rottura Cl-Cl}}$
 $\Delta H = -339 - 431 + 414 + 243 = -113 \text{ kJ/mol.}$

(Risposta D)

30. Il cloruro di un metallo alcalino, sottoposto ai raggi X di lunghezza d'onda $\lambda = 1,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, 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) $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ m}$
 B) $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
 C) $3,00 \cdot 10^{-7} \text{ m}$
 D) $3,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

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 ($a = d \text{ sen } \alpha$). Quindi possiamo scrivere $\lambda = 2 d \text{ sen } \alpha$.

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

(Risposta D)

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

- A) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$
 B) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$
 C) $2 \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 D) $2 \text{HCl}(\text{aq}) + \text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{AgCl}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

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.

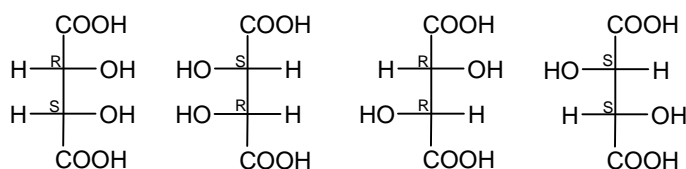
Le molecole gassose, nella prima reazione, sono due sia a sinistra che a destra ($2 \rightarrow 2$).

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 e quindi diminuisce l'entropia.

(Risposta C)

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

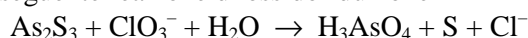
- A) 2
 B) 3
 C) 4
 D) 5

32. Soluzione

Apparentemente gli isomeri sono quattro, ma le prime due strutture sono la stessa molecola, un composto meso che ha un piano di simmetria 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

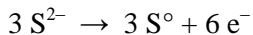


che qui sono riportati in ordine casuale:

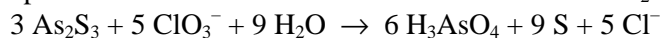
- A) 5, 3, 5, 9, 3, 4
 B) 5, 6, 5, 9, 3, 9
 C) 3, 4, 5, 6, 3, 9
 D) 2, 3, 5, 4, 1, 9

33. Soluzione

Le semireazioni sono:



Moltiplicando per 3 e per 5 e poi sommando membro a membro e bilanciando l' H_2O , 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 (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 ΔG della sua reazione con un altro composto sia negativo e che quindi possa reagire. (Risposta B)

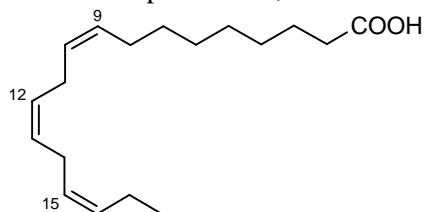
36. Indicare quanti doppi legami $\text{C}=\text{C}$ sono presenti nell'acido linolenico di formula $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$:

A) 2 B) 3 C) 4 D) 5

36. Soluzione

Per rispondere a questa domanda bisogna sapere che l'acido linolenico non contiene anelli. Un alcano con 18 carboni avrebbe formula bruta $\text{C}_{18}\text{H}_{(2 \cdot 18 + 2)} = \text{C}_{18}\text{H}_{38}$. Dato che l'acido linolenico ha 30 idrogeni, ne ha 8 meno della molecola satura, quindi ha 4 insaturazioni. Una è costituita dal carbonile $\text{C}=\text{O}$ del COOH , ne restano tre che sono dovute a tre doppi legami $\text{C}=\text{C}$ (dato che non vi sono anelli). (Risposta B)

L'acido linolenico è un acido grasso C18 con tre doppi legami nelle posizioni 9, 12, 15, non coniugati e con 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.



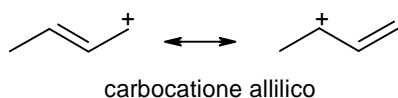
37. Porre i seguenti carbocationi in ordine crescente di stabilità.

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

37. Soluzione

I carbocationi sono tanto più stabili quanto più sono sostituiti. Quindi il carbocatione meno stabile di tutti è quello metilico CH_3^+ che è legato solo ad idrogeni. Vi è una sola risposta che lo pone al primo posto per instabilità (A). (Risposta A)

La sequenza continua in modo corretto con un carbocatione primario, secondario, terziario.



L'ultimo, il più stabile, è un carbocatione allilico con 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 cm^{-1} ; ^1H NMR: 10,35 (s, 1H), 5,36 (s, 2H) ppm; ^{13}C NMR: 173,8, 41,3 ppm. Indicare la struttura del composto:

- A) ClCOOCH_3
 B) ClCH_2COOH
 C) $\text{ClCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$
 D)

38. Soluzione

Dai dati HNMR si vede che è un acido carbossilico (10,35 s, 1H) e che possiede un CH_2 legato a due gruppi molto elettrone-attrattori ($\text{C}=\text{O}$ e Cl) (5,36 s, 2H). (Risposta B)

La presenza del carbossile si poteva capire anche dallo spettro IR, ma solo vedendo la forma del picco a 3080. Dallo spettro CNMR si vede la presenza di un carbonile (173,8) e di un carbonio saturo legato a gruppi elettrone-attrattori (41,3).

Per puro esercizio troviamo la formula bruta, anche se è inutile: le prime due molecole ce l'hanno uguale.

Dividiamo la massa su 100 grammi per la massa atomica: 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 ($100 - 25,41 - 3,18 - 37,53 = 33,88\%$) ($33,88/16 = 2,118$). Dividiamo le moli per il valore minore: C ($2,118/1,059 = 2$); H ($3,15/1,059 = 2,98$); Cl ($1,059/1,059 = 1$); O ($2,118/1,059 = 2$). 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) HNO_3 B) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ C) CrO_3 in piridina D) NaBH_4 oppure B_2H_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°C con il complesso $\text{CrO}_3/\text{piridina}$. (Risposta C)

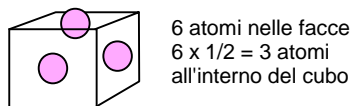
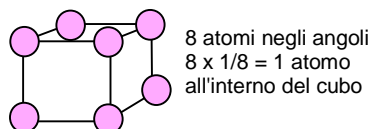
40. Indicare la densità dell'alluminio se la sua cella cubica a facce centrate ha uno spigolo di $4,05 \cdot 10^{-8}$ cm:
- A) $4,10 \text{ g cm}^{-3}$
 B) $2,10 \text{ g cm}^{-3}$
 C) $3,00 \text{ g cm}^{-3}$
 D) $2,70 \text{ g cm}^{-3}$

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 $l^3 = (4,05 \cdot 10^{-8})^3 = 66,43 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

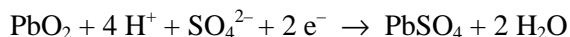
Per conoscere la massa bisogna sapere quanti atomi sono contenuti nella cella elementare cubica a facce centrate.



Nella cella cubica, vi è un atomo in ogni angolo, quindi 8 atomi, ognuno condiviso da 8 cubi (4 cubi penetrano nella metà sfera di sotto e 4 in quella di sopra) quindi $8 \cdot 1/8 = 1$ atomo in totale all'interno del cubo.

Nel cella cubica, vi è anche un atomo in ogni faccia, quindi 6 atomi, ognuno 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 $4 (1 + 3)$. 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:



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

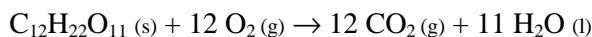
- A) aumentano densità e pH
 B) aumenta la densità e diminuisce il pH
 C) diminuiscono densità e pH
 D) diminuisce la densità e aumenta il pH

41. Soluzione

PbO_2 e PbSO_4 sono poco solubili. La reazione è quindi: $\text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

Per cui si vede che H_2SO_4 diventa H_2O . 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 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 H_2 vale -436 kJ mol^{-1} , indicare il valore che si ritiene più vicino a quello delle energie di legame di H_2^+ e He_2^+ :

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

43. Soluzione

In 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 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 H_2^+ . (Risposta D)

44. Indicare i valori più vicini alla solubilità di Ag_2CrO_4 a 25°C in acqua e in soluzione acquosa di K_2CrO_4 $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

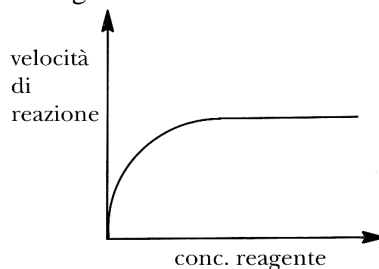
- A) $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
 B) $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
 C) $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
 D) $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,1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

44. Soluzione

La K_{ps} di Ag_2CrO_4 è $9,0 \cdot 10^{-12}$. La reazione di dissociazione è $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

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

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 meglio attribuita 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 delle tabelle del fascicolo, indicare, tra i seguenti, i composti solubili e quelli insolubili in acqua:

- a) ZnCO_3
 b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
 c) FeS
 d) 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

$$K_{ps} \text{ ZnCO}_3 = 1,5 \cdot 10^{-11} \quad K_{ps} (\text{NH}_4)_2\text{S} = X \quad K_{ps} \text{ FeS} = 6,0 \cdot 10^{-19} \quad K_{ps} \text{ BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

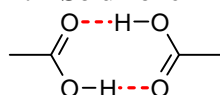
Come si vede sono tutti insolubili fuorchè b.

(Risposta A)

47. L'acido acetico CH_3COOH 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



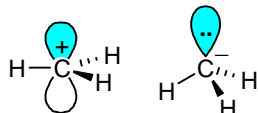
Gli acidi carbossilici, se non sono sciolti in solventi polari, si associano formando dimeri legati testa a testa con un doppio legame idrogeno.

(Risposta D)

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

1. CH_3^+ ; 2. 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, solo le coppie di elettroni di legame e di non legame hanno diritto ad uno spazio attorno all'atomo centrale, quindi in CH_3^+ vi sono tre coppie e la molecola è planare triangolare, mentre in CH_3^- vi sono 4 coppie e la molecola è tetraedrica. (Risposta A)

49. La seguente reazione è endotermica: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

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

La reazione da una molecola ne produce due, quindi tende ad aumentare la pressione. Se aumentiamo il volume del reattore (C), abbassiamo la pressione ed il sistema reagisce cercando di aumentarla, cioè spostando l'equilibrio 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 CaSO_3) viene trattato con $\text{HCl}(\text{aq})$ in eccesso. In tali condizioni, avviene la reazione da bilanciare:



Indicare la massa di SO_2 prodotta se reagisce solo il 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 CaSO_4 è $107 \cdot 0,694 = 74,258$ g. La sua massa molare è: $40,08 + 32,06 + 48 = 120,1$ g/mol.

Le moli di CaSO_4 sono: $74,258/120,1 = 0,618$ mol. La massa molare di SO_2 è: $32 + 32 = 64$ g/mol

La massa di SO_2 è: $64 \cdot 0,618 = 39,56$ g. (Risposta D)

51. Un minerale di ferro è formato da Fe_2O_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 Fe_2O_3 pari a:

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

51. Soluzione

Le moli di Fe puro sono: $486/55,85 = 8,7$ kmol. La massa molare di Fe_2O_3 è: $2 \cdot 55,85 + 48 = 159,7$ g/mol

Le moli di Fe_2O_3 sono la metà di quelle di ferro: $8,7/2 = 4,35$ kmol. La sua massa è: $4,35 \cdot 159,7 = 694,7$ kg.

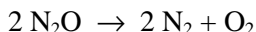
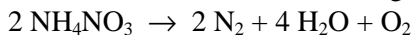
La percentuale in massa di Fe_2O_3 è: $694,7/812 = 85,6\%$. (Risposta B)

52. Indicare, tra le seguenti reazioni, da bilanciare, quella che produce la maggiore quantità di $O_2(g)$ a partire da una stessa massa di reagente:

- A) $NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + H_2O + O_2$
 B) $N_2O \rightarrow N_2 + O_2$
 C) $Ag_2O \rightarrow Ag + O_2$
 D) $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + NO_2 + O_2$

52. Soluzione

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



Dato che entrambe producono le stesse moli di O_2 , scegliamo la molecola più leggera: N_2O . (Risposta B)

53. Una soluzione di 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, più vicine a:

- 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 HNO_3 di: $1160 \cdot 0,27 = 313,2 \text{ g}$

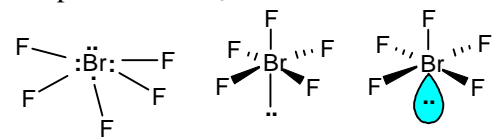
Massa molare di HNO_3 : $1 + 14 + 48 = 63 \text{ g/mol}$. Moli su litro di HNO_3 : $313,2/63 = 4,97 \text{ mol/L}$. (Risposta A)

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

- A) XeF_4 B) SF_6 C) XeO_4 D) BrF_5

54. Soluzione

Una molecola con geometria piramidale a base quadrata ha l'atomo centrale che lega 5 atomi. La sola molecola compatibile è BrF_5 . (Risposta D)



Per puro esercizio determiniamo la geometria della molecola. 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 da sistemare sono 6 ($5 + 1$) che si dispongono ad ottaedro regolare. Un vertice è occupato dalla coppia di non

legame, sugli altri vertici vanno posti i 5 atomi di fluoro. La molecola è una piramide a base quadrata.

55. Una soluzione di quattro gas ha la seguente composizione in volume: SO_2 40,00%, N_2 20,00%, O_2 30,00%, H_2O 10,00%. Calcolare la composizione percentuale in massa:

- A) $SO_2 = 13,10\%$; $N_2 = 60,15\%$; $O_2 = 22,53\%$; $H_2O = 4,22\%$
 B) $SO_2 = 60,10\%$; $N_2 = 10,15\%$; $O_2 = 25,53\%$; $H_2O = 4,22\%$
 C) $SO_2 = 60,10\%$; $N_2 = 13,15\%$; $O_2 = 22,53\%$; $H_2O = 4,22\%$
 D) $SO_2 = 60,10\%$; $N_2 = 13,15\%$; $O_2 = 12,53\%$; $H_2O = 14,22\%$

55. Soluzione

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

Le masse molari sono: SO_2 ($32 + 32 = 64 \text{ g/mol}$); N_2 (28 g/mol); O_2 (32 g/mol); H_2O (18 g/mol)

Le masse sono: SO_2 ($0,4 \cdot 64 = 25,6 \text{ g}$); N_2 ($0,2 \cdot 28 = 5,6 \text{ g}$); O_2 ($0,3 \cdot 32 = 9,6 \text{ g}$); H_2O ($0,1 \cdot 18 = 1,8 \text{ g}$)

La massa totale è: $25,6 + 5,6 + 9,6 + 1,8 = 42,6 \text{ g}$. Le percentuali sono: SO_2 ($25,6/42,6 = 60,1\%$);

N_2 ($5,6/42,6 = 13,1\%$); O_2 ($9,6/42,6 = 22,5\%$); H_2O ($1,8/42,6 = 4,2\%$). (Risposta C)

56. Indicare due importanti 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 alcuna relazione tra la densità e la loro massa molare. Tale relazione esiste invece nei liquidi e nei solidi

56. Soluzione

L'affermazione D è errata infatti la densità è massa/volume cioè $MM \cdot n/V$, ma dato che (a parità di T e P) una mole di qualunque gas occupa lo stesso volume, la densità è decisa dalla massa molare.

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

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

Resta l'affermazione C che 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) $\Delta G^\circ > 0$; $\Delta E^\circ = 0$

B) $\Delta G^\circ > 0$; $\Delta E^\circ > 0$

C) $\Delta G^\circ < 0$; $\Delta E^\circ = 0$

D) $\Delta G^\circ < 0$; $\Delta E^\circ > 0$

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)

Cioè, 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(o) che sicuramente possono (può) 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.

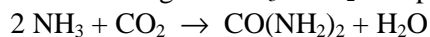
L'affermazione b) potrebbe essere vera in una reazione nella quale quel metallo fa da catalizzatore, ma non è vera per tutte le reazioni.

Anche l'affermazione c) potrebbe essere vera se quel reagente partecipasse allo stadio lento della reazione, ma 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 NH_3 e CO_2 in rapporto molare 3:1 anche se la reazione è:



Sapendo che, nel processo, da una mole di 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 NH_2CONH_2 è: $2 \cdot 14 + 4 + 12 + 16 = 60$ g/mol. Da una mole di CO_2 si dovrebbe ottenere una mole di urea quindi la resa teorica è: 60 g (D). La resa reale la dà il testo: 47,7 g.

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

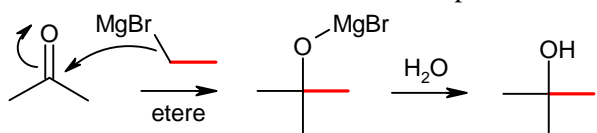
(Risposta D)

60. I reattivi di Grignard, 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

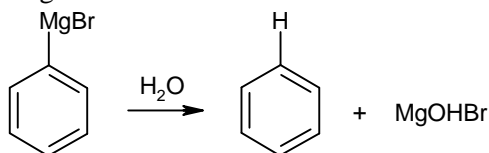
Le affermazioni A, B, D sono vere. La prima, A, si riferisce alla loro preparazione: $\text{R-Br} + \text{Mg} \rightarrow \text{R-MgBr}$.



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 H_2O , si legano ad H^+ formando un idrocarburo e non un alcol. (Risposta C)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato