

Giochi della Chimica 2013

Fase nazionale – Classe C – Soluzioni guidate

1. Un miscuglio di due alogenuri d'argento (AgCl e AgBr; 1,000 g) rivela all'analisi la presenza di $6,457 \cdot 10^{-1}$ g di Ag^+ . Individuare la composizione percentuale in massa del miscuglio.

- A) AgCl = 60 %; AgBr = 40 %
 B) AgCl = 50 %; AgBr = 50 %
 C) AgCl = 40 %; AgBr = 60 %
 D) AgCl = 55 %; AgBr = 45 %

1. Soluzione

Se consideriamo 100 g di miscuglio, la massa di Ag^+ è di 64,57 g.

Le masse molari sono: AgCl (107,87 + 35,45 = 143,3 g/mol); AgBr (107,87 + 79,9 = 187,8 g/mol).

Le moli di Ag^+ sono: $64,57/107,87 = 0,6$ mol. Quindi deve valere: $\text{moli}_{\text{AgCl}} + \text{moli}_{\text{AgBr}} = \text{moli}_{\text{Ag}}$.

Chiamando x la massa % di AgCl si ha: $x/143,3 + (100 - x)/187,8 = 0,6$

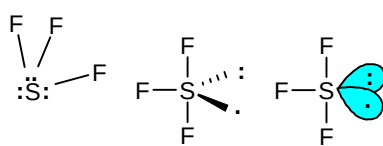
$$0,006978 x + 0,5325 - 0,005325 x = 0,6 \quad 0,001653 x = 0,068 \quad x = 41 \%. \quad (\text{Risposta C})$$

2. Indicare, tra i fluoruri di zolfo noti: SF_2 , SF_3 , SF_4 , SF_6 , quelli aventi molecola polare.

- A) solo SF_2
 B) solo SF_4
 C) solo SF_2 e SF_4
 D) SF_2 , SF_3 e SF_6

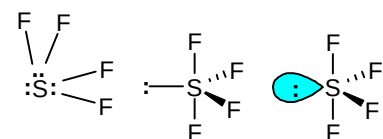
2. Soluzione

SF_2 è una molecola angolata, come H_2O , quindi è polare. (S e O hanno gli stessi elettroni di valenza).



SF_3 è una molecola instabile perché è radicalica. Lo zolfo usa 3 elettroni per legare i tre atomi di zolfo e gli restano 3 elettroni di non legame, una coppia e un elettrone spaiato che qui trattiamo come una coppia. La struttura che assumono le 5 coppie (3 + 2) è di bipiramide trigonale. La coppia e l'elettrone spaiato vanno posti sui vertici di base. La molecola ha una forma a T anche se

altre geometrie sono possibili perché l'elettrone singolo non è una coppia. SF_3 non è simmetrica, quindi è polare.



Esaminiamo SF_4 . Lo zolfo usa 4 elettroni per legare i 4 atomi di fluoro, gli restano 2 elettroni, cioè una coppia di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno ad S sono 5 (4 + 1) e assumono una geometria a bipiramide trigonale. La coppia di elettroni va posta in uno dei vertici di base (120°), nelle altre quattro posizioni vanno posti gli atomi di fluoro. SF_4 è a cavalletto, non è

simmetrica, quindi è polare.

SF_6 è unottaedro regolare e, quindi, non può essere polare a causa della simmetria interna che cancella i dipoli.

Riassumendo, sono polari SF_2 , SF_3 , SF_4 .

(Risposta X?)

3. Indicare le variabili che influenzano il comportamento di un indicatore acido-base: a) temperatura; b) forza ionica del mezzo; c) presenza di solventi organici; d) presenza di particelle colloidali; e) velocità di agitazione; f) uso di agitatori di vetro o di plastica.

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

3. Soluzione

La temperatura influenza la K di equilibrio dell'indicatore.

La forza ionica influenza l'attività delle specie in gioco e quindi influenza il comportamento dell'indicatore.

I solventi organici possono alterare la stabilità di una delle due forme in cui è presente l'indicatore.

Le particelle colloidali possono adsorbire sulla loro superficie in modo diverso le due forme dell'indicatore.

L'agitazione della soluzione, invece, non ha influenza a livello microscopico sugli equilibri acido base.

Per questo vanno considerati solo i fattori a, b, c, d.

(Risposta B)

4. Classificare i seguenti ossidi come acidi, basici o anfoteri: Rb_2O ; BeO ; As_2O_5 .

- A) acido: As_2O_5 ; basico: Rb_2O ; anfotero: BeO
 B) acido: Rb_2O ; basico: As_2O_5 ; anfotero: BeO
 C) acido: As_2O_5 ; basico: BeO ; anfotero: Rb_2O
 D) acido: BeO ; basico: Rb_2O ; anfotero: As_2O_5

4. Soluzione

Gli ossidi basici sono quelli che a contatto con acqua formano idrossidi (basi) e sono ossidi di metalli, in particolare di quelli dei primi due gruppi. Rb_2O (simile a K_2O) è un ossido basico che, reagendo con acqua, forma RbOH (simile a KOH): risposte A e D.

Gli ossidi acidi sono quelli che, reagendo con acqua, formano acidi e sono ossidi di non metalli. As_2O_5 (simile a P_2O_5) è un ossido acido che, reagendo con acqua, forma H_3AsO_4 (simile a H_3PO_4). (Risposta A)

Il berillio, anche se si trova nel secondo gruppo, non è un metallo come gli altri elementi del suo gruppo, ma ha un comportamento intermedio, il suo ossido è anfotero come quello dell'alluminio.

5. Indicare il valore della *f.e.m.* (E) di una pila in cui un elettrodo è costituito da una lamina di rame immersa in una soluzione di Cu^{2+} $2,50 \cdot 10^{-2}$ M e l'altro da una lamina di Zn immersa in una soluzione di Zn^{2+} $1,30 \cdot 10^{-3}$ M, entrambi in condizioni standard e a 25 °C.

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,342$ V; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,760$ V.

- A) $-1,14$ V B) $1,14$ V C) $2,30$ V D) $1,98$ V

5. Soluzione

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ + 0,059/2 \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,342 + 0,059/2 \log (2,5 \cdot 10^{-2}) = 0,2947 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ + 0,059/2 \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,059/2 \log (1,3 \cdot 10^{-3}) = -0,845 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0,2947 + 0,845 = 1,14 \text{ V. } (\Delta E \text{ è sempre positivo})$$

(Risposta B)

6. Una soluzione di rosso di metile ha una assorbanza di 0,451 a 530 nm in una cella di 5,00 mm. Indicare la molarità del rosso di metile nella soluzione. Assorbività molare $\epsilon_{\text{rosso m.}} = 1,06 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (530 nm)

- A) $2,13 \cdot 10^{-6}$ M
 B) $4,26 \cdot 10^{-6}$ M
 C) $8,51 \cdot 10^{-6}$ M
 D) $1,05 \cdot 10^{-5}$ M

6. Soluzione

L'assorbanza è legata alla concentrazione dalla relazione di Lambert-Beer: $A = \epsilon b C$ da cui si può ricavare la concentrazione: $C = A/\epsilon b = 0,451/(1,06 \cdot 10^5 \cdot 0,5) = 8,51 \cdot 10^{-6}$ M. (Risposta C)

7. Indicare il valore del pH di una soluzione acquosa contenente 0,100 mol di acido carbossilico ($K_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C) e 0,100 mol del suo sale sodico, a cui si sono aggiunte 0,010 mol di NaOH solida, a 25 °C.

- A) 4,67 B) 4,23 C) 4,55 D) 4,10

7. Soluzione

NaOH trasforma l'acido in base coniugata. $[\text{HA}] = 0,1 - 0,01 = 0,09$ mol; $[\text{A}^-] = 0,1 + 0,01 = 0,11$ mol.

Il pK_a dell'acido è: $-\log K_a = -\log 6,5 \cdot 10^{-5} = 4,19$

Il pH della soluzione è: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{HA}/\text{A}^- = 4,19 - \log 0,09/0,11 = 4,28$.

(Risposta B)

8. Indicare la pressione osmotica a 37 °C di una soluzione acquosa di urea (NH_2CONH_2), sapendo che ha un abbassamento del punto di congelamento di 0,52 °C e che la costante crioscopica dell'acqua è $1,86 \text{ °C kg mol}^{-1}$. Si supponga $M = m$.

- A) 320 kPa B) 405 kPa C) 340 kPa D) 719 kPa

8. Soluzione

L'abbassamento del punto di congelamento è legato alla molalità: $\Delta T = k m$ da cui si ricava la molalità

$m = \Delta T/k = 0,52/1,86 = 0,28 \text{ mol/kg}$. La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas: $PV = nRT$

$P = (n/V) RT = 0,28 \cdot 0,0821 \cdot 310 = 7,13 \text{ atm}$. $7,13 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 722 \text{ kPa}$.

(Risposta D)

9. Operando in fase gassosa e in opportune condizioni, si verifica l'equilibrio cicloesano-metilciclopentano con la seguente dipendenza della K_{eq} dalla temperatura: $\ln K_{eq} = -(2059/T) + 4,814$. Individuare le variazioni di entalpia, entropia ed energia libera di reazione in condizioni standard a 298,0 K (ΔH° , ΔS° e ΔG°).

- A) $\Delta H^\circ = 110,9$ kJ; $\Delta S^\circ = 34,06$ J K⁻¹; $\Delta G^\circ = 22,33$ kJ
 B) $\Delta H^\circ = 241,2$ kJ; $\Delta S^\circ = 49,03$ J K⁻¹; $\Delta G^\circ = 146,3$ kJ
 C) $\Delta H^\circ = 71,19$ kJ; $\Delta S^\circ = 20,02$ J K⁻¹; $\Delta G^\circ = 166,3$ kJ
 D) $\Delta H^\circ = 17,12$ kJ; $\Delta S^\circ = 40,03$ J K⁻¹; $\Delta G^\circ = 5,202$ kJ

9. Soluzione

La relazione tra ΔG° e K di equilibrio è: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ da cui si ricava: $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$.

Uguagliando l'espressione data con questa si ha: $-\Delta G^\circ/RT = -(2059/T) + 4,814$ $\Delta G^\circ = 2059 R - 4,814 RT$

Considerando la relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, si trova $\Delta H^\circ = 2059 R$ e $\Delta S^\circ = 4,814 R$.

$\Delta H^\circ = 2059 \cdot 8,31 = 17,11$ kJ; $\Delta S^\circ = 4,814 \cdot 8,31 = 40,0$ J/K; $\Delta G^\circ = 17110 - 298 \cdot 40 = 5,19$ kJ. (Risposta D)

10. L'elettrolisi di un cloruro metallico fuso di formula $MeCl_2$ ha fatto depositare al catodo una massa di metallo pari a 0,109 g. Si indichi il peso atomico o massa atomica relativa (A_r) del metallo, sapendo che in una cella elettrolitica messa in serie alla prima si sono depositati al catodo 0,970 g di Ag, da una soluzione acquosa di $AgNO_3$.

- A) 24,2 B) 40,1 C) 87,6 D) 55,84

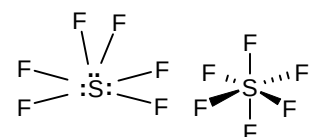
10. Soluzione

Le moli di Ag sono: $0,97/107,87 = 8,98$ mmol. Dato che Ag^+ scambia un elettrone, queste sono anche le moli di elettroni. Nella prima cella si scarica il metallo Me^{2+} che ha bisogno del doppio di elettroni, quindi le moli di Me^{2+} sono $8,98/2 = 4,49$ mmol. La massa atomica di Me è $0,109/(4,49 \cdot 10^{-3}) = 24,3$. (Risposta A)

11. Indicare la molecola di forma ottaedrica tra le seguenti.

- A) H_3PO_4 B) XeF_4 C) cicloottatetraene D) SF_6

11. Soluzione



L'ottaedro è un solido regolare con 6 vertici (bipiramide a base quadrata), la sola molecola con sei legandi è SF_6 . (Risposta D)

Per puro esercizio verifichiamo la sua struttura. Lo zolfo ha 6 elettroni di valenza e li usa tutti per legare 6 atomi di fluoro. Questi vengono disposti ai vertici di un ottaedro.

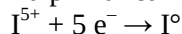
12. Una soluzione di $Na_2S_2O_3$ è standardizzata con KIO_3 ($1,210 \cdot 10^{-1}$ g), sciolto in acqua acida per HCl, contenente KI in eccesso. Sapendo che lo iodio liberato richiede 41,64 mL della soluzione di tiosolfato per la titolazione, individuare la concentrazione del tiosolfato.

- A) $1,675 \cdot 10^{-3}$ M B) $2,675 \cdot 10^{-1}$ M C) $8,147 \cdot 10^{-2}$ M D) $6,675 \cdot 10^{-3}$ M

12. Soluzione

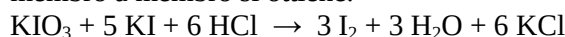
La massa molare di KIO_3 è: $39,1 + 126,9 + 48 = 214$ g/mol. Le sue moli sono: $0,121/214 = 5,654 \cdot 10^{-4}$ mol.

La prima reazione (da bilanciare) è: $KIO_3 + KI + HCl \rightarrow I_2 + H_2O + KCl$



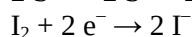
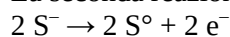
$I^- \rightarrow I^0 + e^-$ va moltiplicata per 5 per scambiare gli stessi elettroni

Moltiplicando per 5 e sommando membro a membro si ottiene:

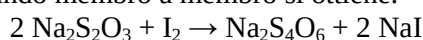


Il rapporto in moli KIO_3/I_2 è 1:3, quindi le moli di I_2 sono $3 \cdot 5,654 \cdot 10^{-4} = 1,696 \cdot 10^{-3}$ mol

La seconda reazione (da bilanciare) è: $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$



Sommando membro a membro si ottiene:

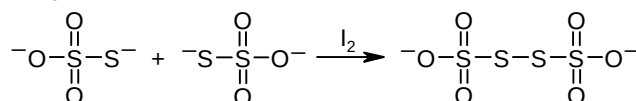


Il rapporto in moli $Na_2S_2O_3/I_2$ è 2:1, quindi le moli di $Na_2S_2O_3$ sono $2 \cdot 1,696 \cdot 10^{-3} = 0,003393$ mol.

Sommando le due reazioni, il rapporto in moli $Na_2S_2O_3/KIO_3$ è 6:1. Cioè $6 \cdot 5,654 \cdot 10^{-4} = 0,003393$ mol $Na_2S_2O_3$.

Dato che queste moli di $Na_2S_2O_3$ sono contenute in 41,64 mL, la molarità del tiosolfato è:

$0,003393/(41,64 \cdot 10^{-3}) = 0,08147$ mol/L ($8,147 \cdot 10^{-2}$ M). (Risposta C)



13. Indicare la specie in cui il numero di ossidazione di H è diverso da quello delle altre tre.

- A) AlH_3 B) H_3PO_3 C) H_3AsO_4 D) NH_3

13. Soluzione

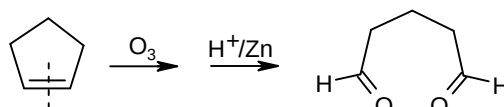
Nelle molecole B, C, D, l'idrogeno è legato ad atomi più elettronegativi (O e N) e quindi gli attribuiamo n.o. +1. Nella molecola A l'idrogeno è legato ad un metallo (Al) meno elettronegativo di lui quindi consideriamo Al^{3+} e gli idrogeni H^- con n.o. -1. (Risposta A)

14. Per ozonolisi riduttiva (cioè seguita da trattamento con Zn/H^+ o Me_2S) si può trasformare il ciclopentene in:

- A) aldeide pentandioica B) 2,4-pentandione C) ac. pentanoico D) ciclopentanol

14. Soluzione

L'ozonolisi taglia la molecola in corrispondenza dei doppi legami e inserisce ossigeno. Se la reazione è conclusa in modo ossidante ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$) sui doppi legami tagliati si formano acidi carbossilici o chetoni. Se la reazione è conclusa in modo blandamente riducente (Zn/H^+ o Me_2S) come in questo caso, sui doppi legami tagliati si formano aldeidi o chetoni. Si forma quindi pentandiale (o aldeide pentandioica). (Risposta A)

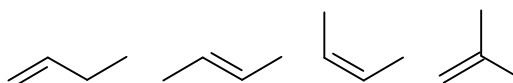


15. Indicare il numero di composti non ciclici di formula C_4H_8 .

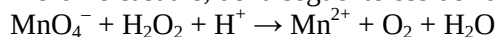
- A) 1 B) 2 C) 3 D) 4

15. Soluzione

C_4H_8 è un idrocarburo con una insaturazione: gli mancano due idrogeni per essere saturo ($\text{C}_4\text{H}_{2 \cdot 4 + 2} = \text{C}_4\text{H}_{10}$). Dato che non contiene anelli, ha un doppio legame. Si possono scrivere 4 isomeri, comprese le due possibili configurazioni cis e trans del 2-butene. (Risposta D)



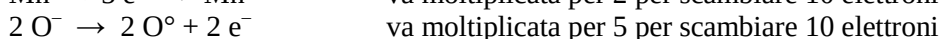
16. Indicare i coefficienti, riportati in ordine casuale, della seguente ossidoriduzione:



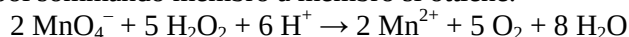
- A) 5, 2, 2, 4, 5, 7
B) 6, 3, 2, 4, 5, 6
C) 1, 2, 4, 3, 5, 8
D) 6, 2, 2, 5, 5, 8

16. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 2 e per 5 e poi sommando membro a membro si ottiene:



I coefficienti sono 2, 2, 5, 5, 6, 8.

(Risposta D)

17. Indicare la proprietà detta colligativa di una soluzione ideale:

- A) potere ottico rotatorio
B) pH
C) indice di rifrazione
D) pressione osmotica

17. Soluzione

La pressione osmotica è una proprietà colligativa cioè che non dipende dal tipo di soluto ma solo dalla quantità di particelle che questo libera in soluzione. (Risposta D)

18. Indicare il gas inodore, tra i seguenti.

- A) CH_4 B) NH_3 C) O_3 D) HCl

18. Soluzione

NH_3 , O_3 e HCl hanno un odore molto pungente. CH_4 , invece, è del tutto inodore e quindi, dato che è un gas pericoloso, viene addizionato con sostanze odorose (solfuri), per rendere immediatamente percepibili eventuali fughe di gas. (Risposta A)

19. Il metodo di Kjeldahl è usato per determinare il contenuto di N negli alimenti. Per la farina, il campione è mineralizzato per riscaldamento in presenza di H_2SO_4 e di un catalizzatore che trasforma l'N in ammonio solfato. Si aggiunge quindi NaOH che sviluppa NH_3 (gas), che è quindi raccolta nella soluzione di un acido in eccesso che viene retrotitolato. Si risale infine alla % in massa dell'N e poi delle proteine moltiplicandolo per un fattore 5,70. Nell'analisi di un campione di farina ($7,121 \cdot 10^{-1}$ g) l' NH_3 formata, è distillata e raccolta in $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ in eccesso (25 mL; $4,977 \cdot 10^{-2}$ M) che nella retrotitolazione richiede NaOH (3,970 mL; $4,012 \cdot 10^{-2}$ M). Individuare la % in massa di proteine nella farina.

- A) 12,16 % B) 10,16 % C) 13,16 % D) 8,160 %

19. Soluzione

Le moli di NaOH necessarie per la retrotitolazione sono: $0,00397 \cdot 4,012 \cdot 10^{-2} = 1,593 \cdot 10^{-4}$ mol.

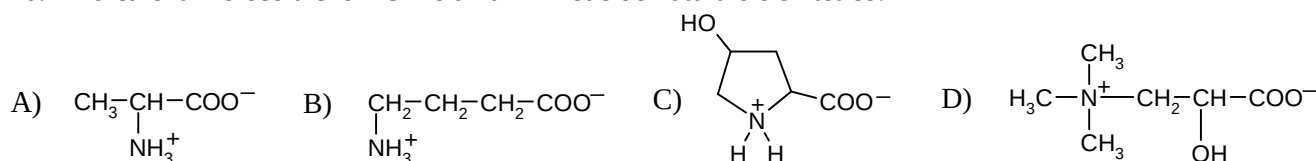
Le moli di HCl iniziali sono: $0,025 \cdot 4,977 \cdot 10^{-2} = 1,244 \cdot 10^{-3}$ mol.

La differenza sono le mol di NH_3 : $1,244 \cdot 10^{-3} - 1,593 \cdot 10^{-4} = 1,0847 \cdot 10^{-3}$ mol.

Le moli di NH_3 su 100 g sono: $1,0847 \cdot 10^{-3} \cdot 100/0,7121 = 0,152$ mol. La massa % di N è: $0,152 \cdot 14 = 2,13\%$.

La massa % di proteine si ottiene moltiplicando per il fattore dato: $2,13 \cdot 5,7 = 12,14\%$. (Risposta A)

20. Indicare la molecola che NON è un amminoacido naturale o sintetico.



20. Soluzione

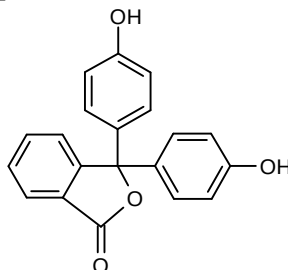
La molecola A è alanina, uno dei 20 amminoacidi naturali.

La molecola C è idrossiprolina, un derivato della prolina, un amminoacido naturale. La prolina può essere trasformata in idrossiprolina dopo che questa è stata incorporata in una proteina.

La molecola B è GABA, acido gamma-amminobutirrico. Non è un amminoacido naturale nel senso che non viene incorporato nelle proteine (anche se può formare legami ammidici), ma è un importante neurotrasmettitore inibitorio del sistema nervoso centrale, è un gamma amminoacido prodotto naturalmente dalle nostre cellule per decarbossilazione dell'acido glutammico, quindi rientra nella definizione della domanda.

La molecola D non è un amminoacido, l'azoto è presente come sale d'ammonio e non può formare il legame ammidico. E' questa la molecola intrusa tra le quattro. (Risposta D)

21. Indicare l'affermazione ERRATA a proposito della fenoltaleina ($\text{p}K_a = 9,7$).

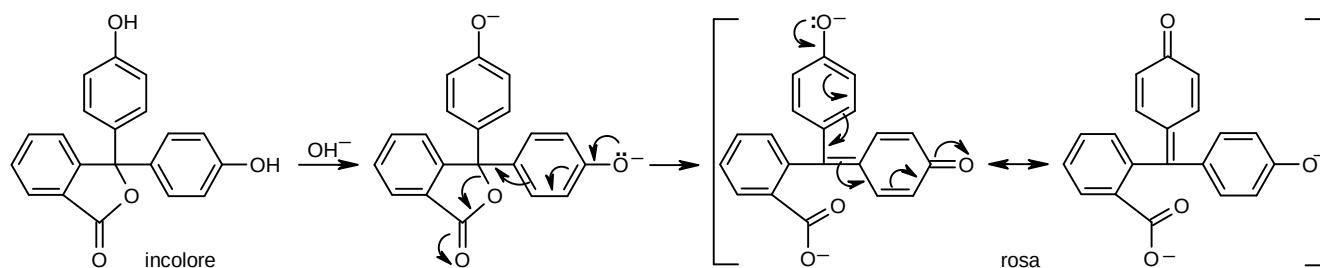


- A) è una sostanza colorata che, in soluzione acquosa, è incolore nella forma molecolare mentre è di color rosso-fucsia nella sua forma dissociata
 B) è un indicatore che si presenta come un solido rosso-fucsia, solubile in acqua ma non in etanolo
 C) in soluzione basica (pH 11) ha colore rosso-fucsia
 D) è un indicatore il cui colore rosso-fucsia, presente in soluzione moderatamente basica, tende a scomparire in soluzione fortemente basica

21. Soluzione

La fenoltaleina è una polvere bianca, poco solubile in acqua e molto più solubile in etanolo (come è logico attendersi dalla sua struttura), quindi l'affermazione B è errata. (Risposta B)

La sua forma acida è incolore, ma in ambiente basico si deprotona e forma una specie in cui, per risonanza, i doppi legami coniugati abbracciano tutta la molecola e quindi assorbono nel visibile e la rendono rosa.



22. Un acido grasso è indicato con la sigla C18:3 (9,12,15). Indicare il numero di atomi di idrogeno presenti nella sua molecola.

- A) 30 B) 28 C) 32 D) 26

22. Soluzione

L'acido grasso in questione è l'acido linolenico. La sigla 18:3 (9,12,15) indica che contiene 18 carboni e tre doppi legami nelle posizioni 9, 12, 15. Questo acido contiene 3 doppi legami $\text{C}=\text{C}$ nella catena e un doppio legame $\text{C}=\text{O}$ nel carbossile. In totale contiene 4 doppi legami, quindi ha 8 idrogeni in meno ($4 \cdot 2$) di una molecola satura. Se fosse saturo sarebbe $\text{C}_{18}\text{H}_{2 \cdot 18 + 2}$ cioè $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, quindi deve contenere $38 - 8 = 30$ idrogeni. (Risposta A)

23. Indicare l'energia cinetica di una mole di molecole di azoto a 25 °C.

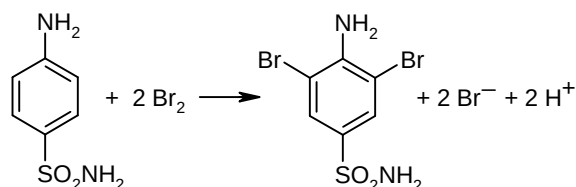
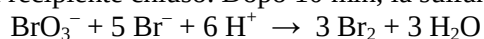
- A) $1,24 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$
 B) $3,72 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
 C) $2,56 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
 D) $5,79 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

23. Soluzione

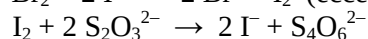
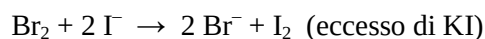
Dalla teoria cinetica dei gas, sappiamo che l'energia cinetica di una particella che si muove lungo l'asse x è: $E = \frac{1}{2} kT$. Se consideriamo il moto lungo i tre assi $E = \frac{3}{2} kT$. Infine se consideriamo una mole di particelle (ricordando che la costante di Boltzman k moltiplicata per il numero di Avogadro è R) l'energia cinetica diventa: $E = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 298 = 3,71 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$. (Risposta B)

L'energia cinetica dipende solo dalla temperatura cioè le molecole leggere, per avere la stessa energia cinetica, si muovono più velocemente.

24. Da 100,0 mL di una soluzione acquosa di HCl in cui sono sciolti $2,981 \cdot 10^{-1} \text{ g}$ di un campione che contiene una % di sulfanilamide, si preleva un volume di 20,00 mL e lo si tratta con $\text{KBrO}_3 (\text{aq})$ (25 mL; $1,767 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), in presenza di un eccesso di KBr, in un recipiente chiuso. Dopo 10 min, la sulfanilamide è tutta bromurata.



Il bromo residuo è trattato con un eccesso di KI (vedi sotto) per poter titolare l' I_2 formato con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (12,92 mL; $1,215 \cdot 10^{-1} \text{ M}$).



Determinare la % in massa dell'ammide ($M_r = 172,21$) nel campione iniziale.

- A) 21,49 % B) 23,76 % C) 45,78 % D) 80,47 %

24. Soluzione

Le moli di tiosolfato sono: $0,01292 \cdot 1,215 \cdot 10^{-1} = 1,57 \cdot 10^{-3}$ mol

Le moli di Br_2 residue sono la metà: $1,57 \cdot 10^{-3}/2 = 7,85 \cdot 10^{-4}$ mol

Le moli di Br_2 generate all'inizio sono $3 \cdot \text{mol BrO}_3^- = 3 \cdot 0,025 \cdot 1,767 \cdot 10^{-2} = 1,325 \cdot 10^{-3}$ mol

Le moli di Br_2 consumate sono $13,25 \cdot 10^{-4} - 7,85 \cdot 10^{-4} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ mol.

Le moli di sulfanilammide in 20 mL sono la metà: $5,4 \cdot 10^{-4}/2 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ mol.

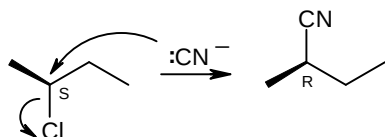
Le moli di sulfanilammide in 100 mL sono: $5 \cdot 2,7 \cdot 10^{-4} = 13,5 \cdot 10^{-4}$ mol.

La massa è: $172,21 \cdot 13,5 \cdot 10^{-4} = 0,233$ g. La massa % è $0,233/0,2981 = 78,2\%$.

(Risposta D)

25. Indicare il prodotto principale della reazione dell'(S)-2-clorobutano con KCN in tetraidrofurano.

- A) (S)-2-cianobutano
- B) (R)-2-cianobutano
- C) 1-butene
- D) miscela di (E) e (Z)-2-butene

25. Soluzione

La reazione è una $\text{S}_{\text{N}}2$ e procede con inversione di configurazione.

Si ottiene (R)-2-metilpentanonitrile che, impropriamente, si può anche nominare (R)-2-cianobutano.

(Risposta B)

26. Indicare l'affermazione corretta a proposito delle reazioni intramolecolari.

- A) seguono tutte una cinetica del secondo ordine
- B) vanno effettuate ad alta diluizione (principio della massima diluizione o di Rugli) perché così la reazione (cinetica del primo ordine) è favorita rispetto ad altre reazioni bimolecolari (cinetica del secondo ordine)
- C) vanno effettuate a elevate concentrazioni perché così la reazione (cinetica del primo ordine) è favorita rispetto ad altre reazioni bimolecolari (cinetica del secondo ordine)
- D) seguono una cinetica di ordine 0

26. Soluzione

Queste reazioni vanno fatte in soluzioni diluite in modo da favorire l'attacco del gruppo presente sulla stessa molecola piuttosto di quello presente su una molecola diversa.

(Risposta B)

27. Indicare il valore del pH di una soluzione acquosa di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,100 M a 25°C), sapendo che la costante di ionizzazione acida in acqua dello ione $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ è $7,7 \cdot 10^{-3}$ alla stessa T.

- A) 5,9
- B) 7,0
- C) 2,4
- D) 1,62

27. Soluzione

La dissociazione indicata è: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$

Il Fe^{3+} si comporta come un acido debole e quindi vale la relazione: $[\text{H}^+] = (\text{K}_a \text{C})^{1/2}$

$[\text{H}^+] = (7,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1)^{1/2} = 2,77 \cdot 10^{-2}$. $\text{pH} = -\log 2,77 \cdot 10^{-2} = 1,6$.

(Risposta D)

28. Indicare le grandezze che hanno la stessa unità di misura.

- A) energia termica, lavoro, pressione
- B) energia termica, lavoro, temperatura
- C) energia termica, lavoro, $PV = K$ della legge di Boyle
- D) lavoro, TV , energia elettrica

28. Soluzione

Dato che c'è un'energia in ogni risposta, si tratta di trovare le grandezze che si esprimono in Joule.

Le grandezze estranee sono pressione (A), temperatura (B), TV (D). Nella risposta C abbiamo energia termica (J), lavoro (una entità che può produrre energia) (J), PV (il prodotto di pressione e volume ha le dimensioni del lavoro) (J). Infatti: $P \cdot V = \text{forza/superficie} \cdot \text{volume} = \text{forza} \cdot \text{lunghezza} = \text{lavoro}$.

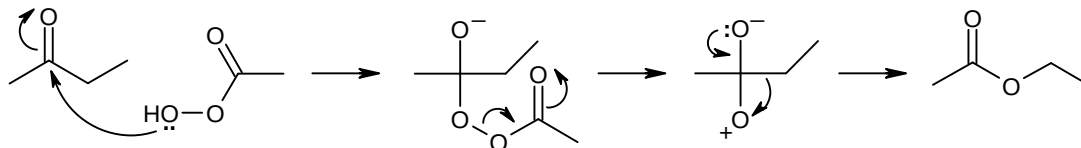
(Risposta C)

29. La reazione di conversione dei chetoni in esteri per azione dei perossiacidi è detta reazione di:

- A) Diels-Alder
- B) Baeyer-Villiger
- C) Wittig
- D) Cannizzaro

29. Soluzione

Trattando i chetoni con un perossiacido si verifica l'inserzione di un ossigeno tra il carbonile e uno dei suoi sostituenti provocata dalla trasposizione di una catena alchilica verso l'ossigeno positivo lasciato nella molecola dal perossido. Si ottiene un estere e la reazione è detta di Baeyer-Villiger. (Risposta B)



30. Una miscela racemica è formata da quantità uguali di:

- A) isomeri cis-trans
- B) diastereomeri
- C) enantiomeri
- D) isomeri costituzionali

30. Soluzione

Una miscela racemica è priva di attività ottica a causa della presenza di due enantiomeri in quantità uguali. Se uno dei due tende a ruotare il piano della luce polarizzata verso destra, l'altro lo ruota verso sinistra di una stessa quantità così i due effetti si annullano tra loro. (Risposta C)

31. Indicare l'elemento che è prevalentemente ottenuto dall'acqua di mare. Il suo nome deriva dal greco e vuol dire puzza. L'elemento viene utilizzato per preparare fumogeni, sostanze ignifughe, composti per la depurazione delle acque, coloranti, medicinali, disinfettanti, sali inorganici per pellicole fotografiche e per preparare un emulsionante presente in varie bevande al sapore di limone.

- A) iodio
- B) zolfo
- C) bromo
- D) piombo

31. Soluzione

Anche senza conoscere il greco, dato che il cloro non è tra le soluzioni, la scelta è bromo. Il sale di bromo AgBr è fotosensibile e veniva usato per preparare le pellicole fotografiche. (Risposta C)

32. Calcolare la variazione ΔG_{303} nel processo di solubilizzazione di 100,0 kg di etanolo in 1,00 m^3 di acqua, ammettendo che la soluzione ottenuta sia a comportamento ideale.

- A) $-2,348 \cdot 10^7 \text{ J}$
- B) $-7,745 \cdot 10^7 \text{ J}$
- C) $7,745 \cdot 10^4 \text{ J}$
- D) $-4,687 \cdot 10^7 \text{ J}$

32. Soluzione

La massa molare dell'etanolo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ è: $2 \cdot 12 + 6 + 16 = 46 \text{ g/mol}$. La sue moli sono: $100/46 = 2,17 \text{ kmol}$. Le moli di acqua in 1 m^3 sono $1000/18 = 55,56 \text{ kmol}$.

L'entalpia di mescolamento in una soluzione ideale è zero, quindi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ diventa $\Delta G = -T\Delta S$.

L'entalpia di mescolamento è $\Delta S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Moli totali: $n = 55,56 + 2,17 = 57,73 \text{ mol}$. Frazioni molari: $x_A = 2,17/57,73 = 0,0376$; $x_B = 55,56/57,73 = 0,9624$

$\Delta S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -57,73 \cdot 8,31 (0,0376 \ln 0,0376 + 0,9624 \ln 0,9624) = 76,87 \text{ kJ}$

$\Delta G = -76,87 \cdot 303 = -23293 \text{ kJ} (2,329 \cdot 10^7 \text{ J})$.

(Risposta A)

33. Lo studio cinetico della reazione tra gas: $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$ condotto valutando la pressione totale in funzione del tempo, a 50 °C, ha fornito i seguenti risultati:

test	$t_{\min}$	P_{mmHg}	test	$t_{\min}$	P_{mmHg}
1	0,000	1000	6	166,7	1095
2	5,000	1003	7	500,0	1259
3	20,00	1012	8	1000	1451
4	33,33	1020	9	1500	1599
5	66,66	1039	10	2000	1699

Determinare il valore della costante cinetica.

- A) $3,000 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
 B) $6,000 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
 C) $3,000 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
 D) $6,000 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$

33. Soluzione

Le costanti cinetiche fornite sono tutte del primo ordine. La legge della cinetica del primo ordine è $\ln(A^\circ/A) = kt$. A volume e temperatura costanti, la pressione è proporzionale alle moli.

La reazione è: $A \rightarrow B + C$ (supponiamo che al tempo zero ci sia solo il reagente A)

Moli iniziali 1000 0 0

Moli finali $1000 - x$ x x Moli totali $1000 + x$

Consideriamo il test 2. Si ha: $k = \ln A^\circ/A / t = \ln(1000/1000 - 3)/5 = 6,0 \cdot 10^{-4}$.

Consideriamo il test 6. Si ha: $k = \ln A^\circ/A / t = \ln(1000/1000 - 95)/166,7 = 6,0 \cdot 10^{-4}$.

Consideriamo il test 10. Si ha: $k = \ln A^\circ/A / t = \ln(1000/1000 - 699)/2000 = 6,0 \cdot 10^{-4}$. (Risposta B)

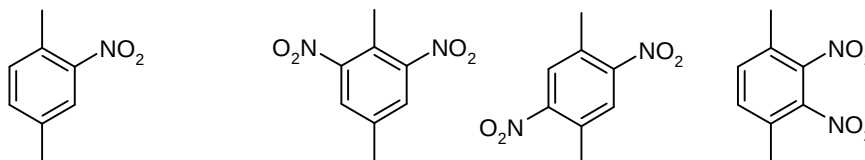
34. Un composto A di formula molecolare C_8H_{10} forma un solo composto di mono-nitrazione e tre composti di di-nitrazione. Se ne può dedurre che A è:

- A) etilbenzene B) 1,2-dimetilbenzene C) 1,3-dimetilbenzene D) 1,4-dimetilbenzene

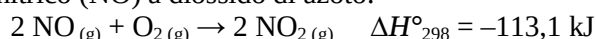
34. Soluzione

La molecola è 1,4-dimetilbenzene.

(Risposta D)



35. L'ossidazione dell'ossido nitrico (NO) a diossido di azoto:



è un passaggio chiave nella formazione dello smog. Nella reazione di 6 mol di NO con 3 mol di O_2 , a 101,325 kPa e 25 °C per formare NO_2 , indicare il lavoro effettuato dal sistema contro la P esterna e il ΔE per la reazione, supponendo che sia quantitativa.

- A) 4,39 kJ; 311,9 kJ
 B) 6,39 kJ; -111,9 kJ
 C) 7,39 kJ; -331,9 kJ
 D) 2,39 kJ; 318,9 kJ

35. Soluzione

Il lavoro è subito (positivo per la convenzione egoistica) perché le moli di gas diminuiscono durante la reazione.

La reazione è la seguente: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

Moli iniziali 6 3 0

Moli finali 0 0 6

Volume iniziale: $V = nRT/P = 9 \cdot 0,0821 \cdot 298/1 = 220,2 \text{ L}$. Volume finale: $220,2 \cdot 2/3 = 146,8 \text{ L}$. ($\Delta V = 73,4 \text{ L}$).

Il lavoro subito è $P\Delta V = 101,325 \cdot 73,4 \cdot 10^{-3} = 7,437 \text{ kJ}$.

La variazione di energia $\Delta E = \Delta H + P\Delta V = (-113,1 \cdot 3) + 7,4 = -339,3 + 7,4 = -331,9 \text{ kJ}$. (Risposta C)

36. Il quarzo è un minerale con un'elevata resistenza agli attacchi chimici. Per sciogliere il quarzo occorre:

- A) una soluzione di 3 parti di H_2SO_4 conc. e 1 parte di H_2O_2 , al 30 % (soluzione Piranha)
- B) una soluzione di 3 parti di HCl conc. e 1 parte di HNO_3 conc. (acqua regia)
- C) una miscela di una parte di H_2SO_4 conc. e 1 parte di HNO_3 conc. (miscela solfonitrica)
- D) NaOH fuso

36. Soluzione

Nei bicchieri da laboratorio, che sono sostanzialmente di quarzo (silicato), si possono mettere soluzioni acide aggressive come H_2SO_4 e H_2O_2 , HCl e HNO_3 , H_2SO_4 e HNO_3 , senza temere che il bicchiere si sciolga. Il solo acido che intacca il vetro è HF . Dato che la silice ha carattere acido, è più sensibile alle basi e NaOH può alla lunga rendere opaco il vetro. NaOH fuso (cioè a circa 350°C) può sciogliere il vetro. (Risposta D)

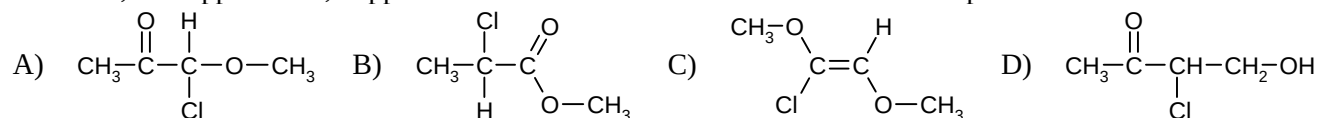
37. Il trizio è un isotopo radioattivo dell'idrogeno con tempo di semi trasformazione di 12,3 anni. Ciò significa che in un sistema chiuso:

- A) trascorsi 24,6 anni, tutto il trizio si è decomposto
- B) trascorsi 36,9 anni, la massa di trizio si è ridotta a un terzo di quella iniziale
- C) trascorsi 49,2 anni, rimane meno del 7 % della massa iniziale di trizio
- D) trascorsi 4,1 anni, si è decomposto un terzo del trizio iniziale

37. Soluzione

Le risposte A, B, D sono palesemente errate. Verifichiamo l'esattezza della C. Dopo 4 tempi di dimezzamento $0 (100\%) \rightarrow 12,3 (50\%) \rightarrow 24,6 (25\%) \rightarrow 36,9 (12,5\%) \rightarrow 49,2 (6,25\%)$ sono trascorsi 49,2 anni e la quantità originale si è ridotta al 6,25%, quindi ne resta meno del 7%. (Risposta C)

38. Un composto di formula $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ mostra un forte assorbimento a 1749 cm^{-1} . Nello spettro HNMR il composto mostra i seguenti segnali: un quartetto a 4,47 ppm di area relativa 1; un singoletto a 3,75 ppm di area relativa 3, un doppietto a 1,73 ppm di area relativa 3. Indicare la struttura del composto.



38. Soluzione

Se il composto assorbe all'IR a 1749 cm^{-1} , significa che ha un carbonile (questo esclude il composto C).

Dai dati NMR vediamo che ha 3 segnali rispettivamente di area 1, 3, 3: significa che ha un CH e due CH_3 , questo esclude il composto D, quindi restano solo A e B.

Il primo segnale NMR è un quartetto di area 1, indica un idrogeno (area 1) vicino a tre idrogeni (quartetto = 3 idrogeni vicini + 1). Solo il composto B ha un idrogeno (C-H) vicino a tre idrogeni (il CH_3 sulla sinistra).

Il composto A ha un C-H solitario (sarebbe singoletto e non quartetto). (Risposta B)

Per esercizio analizziamo gli altri dati NMR: il secondo segnale è un singoletto di area 3: significa che ha tre idrogeni (area 3) che non hanno idrogeni vicini (singoletto = 0 idrogeni vicini + 1). Questo concorda sia con A che con B che infatti hanno un $\text{O}-\text{CH}_3$.

Infine esaminiamo il terzo segnale NMR: un doppietto di area 3. Significa un CH_3 (area 3) con un idrogeno vicino (doppietto = 1 idrogeno vicino + 1). Questo concorda solo con B che ha il CH_3 di sinistra vicino al CH.

39. Una titolazione richiede due letture sequenziali di una buretta. Se la deviazione standard per la lettura della buretta è $\pm 0,02\text{ mm}$, la deviazione standard per il volume della titolazione è:

- A) $\pm 0,01\text{ mL}$ B) $\pm \sqrt{0,0002}\text{ mL}$ C) $\pm \sqrt{0,0008}\text{ mL}$ D) $\pm 0,02\text{ mL}$

39. Soluzione

Dobbiamo trovare la deviazione standard della somma y di due valori A e B: $y = (A \pm s_A) + (B \pm s_B)$

La varianza (s^2) di una somma di valori è data dalla somma delle due varianze: $s^2 = s_A^2 + s_B^2$

Quindi la deviazione standard (s) della somma è data dalla radice della somma delle varianze: $s = \pm \sqrt{s_A^2 + s_B^2}$

In questo caso $s = \pm \sqrt{0,02^2 + 0,02^2} = \pm \sqrt{0,0008} = \pm 0,0283$.

(Risposta C)

40. Indicare l'alogenuro che non può funzionare da acido di Lewis.

- A) SnCl_4
 B) SbCl_5
 C) BF_3
 D) CCl_4

40. Soluzione

Un acido di Lewis deve avere orbitali vuoti in cui ospitare gli elettroni di una base di Lewis.

BF_3 è facile da giudicare perché, ha solo tre elettroni di valenza, ha un orbitale vuoto 2p ed è un acido di Lewis.

Sn e Sb sono atomi dello stesso gruppo di C e N, ma hanno orbitali d vuoti, sono metalli e sono acidi di Lewis.

CCl_4 ha un carbonio sp^3 senza orbitali vuoti disponibili. Non può essere un acido di Lewis. (Risposta D)

41. In ogni reazione che segua una cinetica del primo ordine:

- A) solo una sostanza prende parte alla reazione
 B) la velocità di reazione è indipendente dalla T
 C) il periodo di semitrasformazione è indipendente dalla concentrazione iniziale del reagente
 D) la velocità di reazione è indipendente da T e P

41. Soluzione

La legge cinetica del I ordine è $\ln(A_0/A) = kt$. Dopo un tempo di dimezzamento si ha: $(A_0/A) = 2$, quindi si può scrivere: $\ln 2 = k t_{1/2}$ da cui: $t_{1/2} = \ln 2 / k$ (indipendente dalla concentrazione). (Risposta C)

42. La soluzione acquosa di un acido (12,0 M) contiene il 75 % in massa di acido e ha una densità di $1,57 \text{ g mL}^{-1}$. Ciò permette di individuare l'acido come:

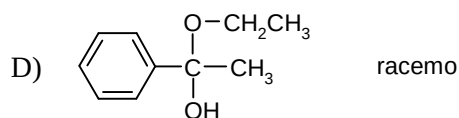
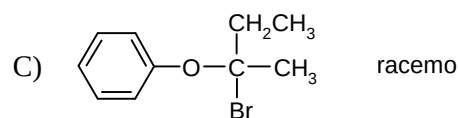
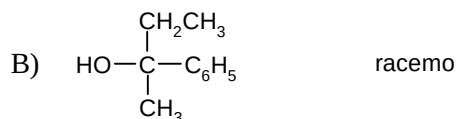
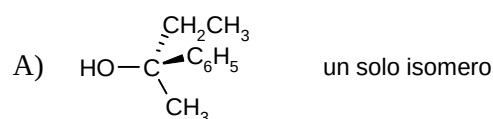
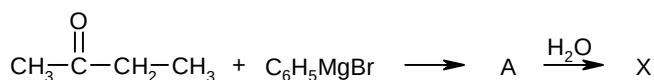
- A) HCl
 B) CH_3COOH
 C) HBr
 D) H_3PO_4

42. Soluzione

Un litro pesa 1570 g. La massa di acido è: $0,75 \cdot 1570 = 1177,5 \text{ g}$. La massa molare è: $1177,5/12 = 98,1 \text{ g/mol}$.

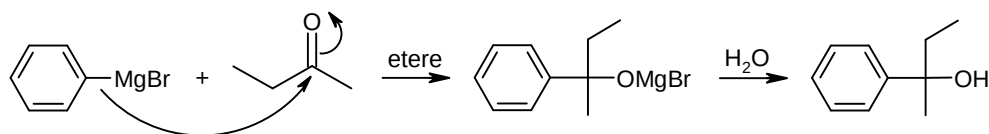
Si tratta di H_3PO_4 che, infatti, ha massa molare: $3 + 31 + 64 = 98 \text{ g/mol}$. (Risposta D)

43. Dalla reazione tra 2-butanone e bromuro di fenilmagnesio si ottiene la molecola A che, per trattamento con acqua, si trasforma nel prodotto X. Indicare il composto X.



43. Soluzione

Il 2-butanone non è chirale, non può generare un solo enantiometro e dare una soluzione otticamente attiva (A è esclusa). Il reattivo di Grignard reagisce con i chetoni formando alcoli terziari come la molecola B. (Risposta B)



12

Lo ione idroperossido (HOO^-), anche se è meno basico, è molto più nucleofilo dell'idrossido. Questo effetto si osserva anche nell'idrossilammina NH_2OH e nell'idrazina NH_2NH_2 che sono più nucleofile dell'ammoniaca NH_3 . Gli orbitali pigreco di non legame dei due ossigeni vicini in HOO^- interagiscono tra loro, si forma un orbitale più stabile e uno più instabile (HOMO) che è più aggressivo come nucleofilo.

(D) L'ultima affermazione è corretta anche se, nella tabella allegata, mancano dati sul Ce^{4+} . (Risposte B e C)

48. Indicare il volume occupato da un campione di cloro gassoso (13,7 g a 45 °C e 99298,5 Pa).

- A) 5,14 L B) 3,21 L C) 7,03 L D) 2,45 L

48. Soluzione

Le moli di Cl_2 sono: $13,7/(2 \cdot 35,45) = 0,193$ mol. La temperatura è $273 + 45 = 318$ K.

La pressione è: $99298,5/101300 = 0,98$ atm. Dalla legge dei gas $PV = nRT$ si ottiene il volume: $V = nRT/P$

$V = (0,193 \cdot 0,0821 \cdot 318)/0,98 = 5,14$ L. (Risposta A)

49. Indicare il sale che conferisce un pH acido ad una soluzione acquosa.

- A) nitrato di potassio
B) nitrato di ammonio
C) bicarbonato di sodio
D) cianuro di potassio

49. Soluzione

Lo ione ammonio è un acido debole con un pK_a di 9,3, quindi è più acido dell'acqua e le conferisce un pH acido.

In acqua si dissocia liberando H^+ : $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$. (Risposta B)

50. Una stanza che misura 3,05 m x 3,05 m x 2,43 m si trova alla temperatura di 25,0 °C. Al suo interno, la pressione totale è di 101,325 kPa, mentre la pressione parziale dell'argon è di 1,01325 kPa. Indicare la quantità chimica di argon presente nella stanza:

- A) 4,79 mol B) 3,87 mol C) 9,27 mol D) 6,37 mol

50. Soluzione

Il volume della stanza è $3,05 \cdot 3,05 \cdot 2,43 = 22,605$ m³. La pressione è di 1 atm, Ar è presente all'1% in moli.

Dalla legge dei gas $PV = nRT$ si ottengono le moli: $n = PV/RT = (1 \cdot 22605)/(0,0821 \cdot 298) = 924$ mol.

Le moli di Ar sono 1%: $924/100 = 9,24$ mol. (Risposta C)

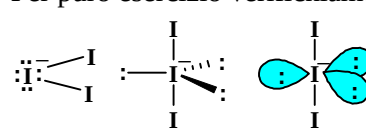
51. Indicare tra le seguenti molecole: AsH_3 , OF_2 , AlCl_4^- , I_3^- , quelle con geometria lineare.

- A) OF_2 , I_3^- B) I_3^- C) AsH_3 , I_3^- D) OF_2

51. Soluzione

OF_2 somiglia all' H_2O , quindi è angolata. AsH_3 somiglia ad NH_3 , è piramidale. Resta solo I_3^- . (Risposta B)

Per puro esercizio verifichiamo la sua struttura. I^- ha 8 elettroni di valenza, due li usa per legare due atomi di

 iodio, restano 6 elettroni che costituiscono tre coppie di non legame. Le coppie da sistemare attorno a I^- sono 5 ($2 + 3$) che si dispongono a bipiramide trigonale. Le tre coppie di non legame (più ingombranti) vanno poste ai vertici della base dove hanno più spazio (120°). I due atomi di iodio si legano nelle due posizioni rimaste: quelle assiali. La molecola ha una geometria lineare.

52. I chimici possono aumentare la velocità delle reazioni, che avvengono in fase omogenea liquida, scaldando la miscela di reazione. Ciò si spiega perché:

- A) molte reazioni sono endotermiche
B) così diminuisce l'energia di attivazione
C) così aumenta la tensione di vapore del liquido
D) così aumenta l'energia cinetica media dei reagenti

52. Soluzione

L'energia cinetica media delle molecole è legata alla temperatura dalla relazione: $E = 3/2 kT$.

Ad una temperatura maggiore, le molecole hanno un'energia cinetica maggiore, quindi più molecole avranno un'energia maggiore dell'energia di attivazione, e più molecole reagiranno nell'unità di tempo. (Risposta D)

53. Una bottiglia contiene H_2SO_4 (1 L al 96,4 % in massa) avente densità $d = 1,835 \text{ g mL}^{-1}$. Indicare il volume che contiene 1 mole di acido puro.

- A) 55,4 mL B) 48,0 mL C) 32,0 mL D) 12,0 mL

53. Soluzione

Un litro di questa soluzione pesa 1835 g. La massa di H_2SO_4 è: $0,964 \cdot 1835 = 1768,9 \text{ g}$.

La massa molare di H_2SO_4 è: $2 + 32 + 64 = 98 \text{ g/mol}$. Le moli di H_2SO_4 sono: $1768,9/98 = 18,05 \text{ mol}$.

Il volume che contiene una mole è: $1000/18,05 = 55,4 \text{ mL}$.

(Risposta A)

54. Indicare il numero di ossidazione dello zolfo nella pirite (FeS_2).

- A) -2 B) -1 C) +1 D) +2

54. Soluzione

Dato che, nella pirite, il ferro è Fe^{2+} , lo zolfo ha n.o. -1, infatti vi sono legami S-S.

(Risposta B)

55. La combinazione dei due atomi di un alogeno X, per formare la molecola X_2 in fase gassosa, segue una cinetica del secondo ordine ed ha un'alta costante cinetica di reazione: $k = 7,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 23°C .

Se la concentrazione iniziale di X è $8,06 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, individuare la sua concentrazione dopo 120 s dall'inizio della reazione. Inoltre individuare il tempo di semi-trasformazione di X, se la sua concentrazione iniziale è $6,0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.

- A) $[\text{X}] = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ M}$; $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}$
 B) $[\text{X}] = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}$; $3,00 \text{ s}$
 C) $[\text{X}] = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ M}$; $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}$
 D) $[\text{X}] = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ M}$; $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ s}$

55. Soluzione

Qui si devono ricordare le leggi cinetiche delle reazioni di ordine 0, I, II.

Ordine zero: $v = k$ $A_0 - A = kt$ $t_{1/2} = A_0/2k$

Ordine I: $v = kA$ $\ln A_0/A = kt$ $t_{1/2} = (\ln 2)/k$

Ordine II: $v = kA^2$ $1/A - 1/A_0 = kt$ $t_{1/2} = 1/(kA_0)$

L'equazione della cinetica del II ordine è $1/A - 1/A_0 = kt$. Quindi: $1/A = kt + 1/A_0$

$1/A = 7,0 \cdot 10^9 \cdot 120 + 1/8,06 \cdot 10^{-2} = 840 \cdot 10^9 + 12,4$ $A = 1,19 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

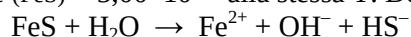
Dopo un tempo di dimezzamento si ha: $A = A_0/2$ quindi: $2/A_0 - 1/A_0 = kt_{1/2}$ $1/A_0 = kt_{1/2}$ $t_{1/2} = 1/kA_0$

$t_{1/2} = 1/(7,0 \cdot 10^9 \cdot 6,0 \cdot 10^{-1}) = 2,39 \cdot 10^{-10} \text{ s}$.

(Risposta D)

56. Sapendo che, in una soluzione satura di H_2S a 25°C , $[\text{H}_2\text{S}]$ è $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, indicare la concentrazione di FeS in tale soluzione se il pH è tamponato a 2,00.

$K_1(\text{H}_2\text{S}) = 9,00 \cdot 10^{-8}$ e K di dissoluzione (FeS) = $5,00 \cdot 10^{-19}$ alla stessa T. Dove K è riferita alla reazione:



- A) $2,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ B) $4,12 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ C) $1,04 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ D) $6,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

56. Soluzione

Nella reazione: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$ da cui: $[\text{HS}^-] = K_1[\text{H}_2\text{S}]/[\text{H}^+] = 9,0 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1}/10^{-2}$

$[\text{HS}^-] = 9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Dalla reazione di dissoluzione si ha: $K = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-][\text{HS}^-]$ $[\text{Fe}^{2+}] = K/[\text{OH}^-][\text{HS}^-]$

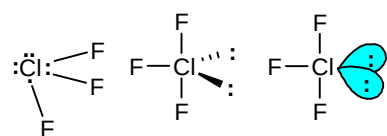
$[\text{Fe}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-19}/10^{-12} \cdot 9 \cdot 10^{-7} = 5,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (solubilità di FeS).

(Risposta D)

57. Indicare la geometria di ClF_3 .

- A) altalena B) forma a T
 C) trigonale planare D) trigonale piramidale

57. Soluzione

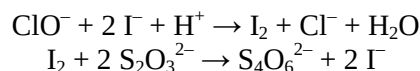


ClF_3 è una molecola a forma di T. Il cloro ha 7 elettroni di valenza, tre li usa per legare i tre atomi di fluoro, quattro costituiscono due coppie di non legame. In totale le coppie di elettroni da sistemare attorno al cloro sono 5 ($3 + 2$) e si dispongono verso i vertici di una bipiramide trigonale. Le coppie di non legame (ingombranti) vanno poste sulla base (120°) nelle tre posizioni rimaste si

dispongono i tre atomi di fluoro. La geometria della molecola è a T.

(Risposta B)

58. Il principio attivo della candeggina è l'ipoclorito di sodio: NaClO che può essere determinato mediante analisi iodometrica con le reazioni:



Se 1,356 g di candeggina richiedono 19,50 mL di una soluzione 0,100 M di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, indicare la percentuale in massa dell'ipoclorito NaOCl nella candeggina.

- A) 2,68 %
B) 3,70 %
C) 5,35 %
D) 10,7 %

58. Soluzione

Moli di tiosolfato: $n = M \cdot V = 0,10 \cdot 19,59 = 1,959 \text{ mmol}$. Le moli di ipoclorito sono metà: $1,959/2 = 0,9795 \text{ mmol}$. La massa molare di NaOCl è: $23 + 16 + 35,45 = 74,45 \text{ g/mol}$. La massa di NaOCl è: $74,45 \cdot 0,9795 = 72,92 \text{ mg}$. La % di NaClO è: $72,92 \cdot 10^{-3}/1,356 = 5,38\%$. (Risposta C)

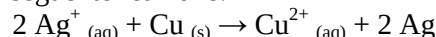
59. Indicare il numero di elettroni necessari per bilanciare la semireazione di ossidazione dell'etanolo ad acido acetico.

- A) 1 B) 2 C) 3 D) 4

59. Soluzione

La reazione è $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.
Confrontando etanolo e acido acetico, due legami del carbonio che si ossida rimangono inalterati, i legami (neri) col CH_3 e con l'OH.
Gli altri due legami (rossi) cambiano:
nell'etanolo legano due H (i 4 elettroni appartengono al carbonio), nell'acido acetico formano un doppio legame con l'ossigeno (i 4 elettroni appartengono all'ossigeno).
Questo carbonio, quindi, perde 4 elettroni. $\text{C}^{-1} \rightarrow \text{C}^{+3} + 4 \text{e}^-$ (Risposta D)

60. Per una cella voltaica basata sulla seguente reazione:



la concentrazione degli ioni e la grandezza degli elettrodi possono essere variati in modo indipendente.

Si indichi l'affermazione che valuta correttamente ciò che succede.

- A) il raddoppio di $[\text{Cu}^{2+}]$ ha lo stesso effetto sul voltaggio della cella dell'aumento di 4 volte di $[\text{Ag}^+]$
B) la diminuzione di 10 volte di $[\text{Cu}^{2+}]$ ha lo stesso effetto sul voltaggio della cella della diminuzione di 10 volte di $[\text{Ag}^+]$
C) la diminuzione di 10 volte di $[\text{Cu}^{2+}]$ ha minore effetto sul voltaggio della cella della diminuzione di 10 volte di $[\text{Ag}^+]$
D) il raddoppio delle dimensioni del catodo ha esattamente lo stesso effetto sul voltaggio della cella del dimezzamento di $[\text{Cu}^{2+}]$

60. Soluzione

Le dimensioni degli elettrodi non influenzano la differenza di potenziale (questo esclude la risposta D).

Per valutare le altre risposte consideriamo l'equazione di Nernst per i due metalli:

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ + 0,059/2 \log [\text{Cu}^{2+}] \quad E_{\text{Ag}} = E^\circ + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

Le concentrazioni dei due metalli influiscono sul ΔE con un fattore additivo che, nei due casi, è dato da 0,059 moltiplicato per: $1/2 \log [\text{Cu}^{2+}]$ e $\log [\text{Ag}^+]$.

Nel caso A, le variazioni sono: $1/2 \log 2$ e $\log 4$ cioè: $1/2 \log 2$ e $2 \log 2$: sono diverse.

Nel caso B, le variazioni sono: $1/2 \log 10^{-1}$ e $\log 10^{-1}$: sono diverse.

Nel caso C, le variazioni sono: $1/2 \log 10^{-1}$ e $\log 10^{-1}$: la prima è minore (la metà) della seconda. (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato