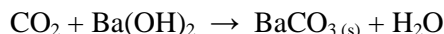


Giochi della Chimica 2014

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Il contenuto di CO_2 di un'acqua minerale si determina mediante la reazione:



Sapendo che da 0,850 L di acqua si ottengono 44,7 g di BaCO_3 , calcolare la concentrazione di CO_2 in g/L.

- A) 23,6
B) 22,3
C) 31,8
D) 11,7

1. Soluzione

Massa molare di BaCO_3 : $137,33 + 12 + 48 = 197,33$ g/mol. Massa di BaCO_3 su litro: $44,7/0,85 = 52,59$ g/L.

Moli di BaCO_3 (= moli di CO_2): $52,59/197,33 = 0,267$ mol. Massa di CO_2 : $0,267 \cdot 44 = 11,7$ g. (Risposta D)

2. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando volumi uguali di NaOH 0,1 M e cloridrato di glicina ($\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_3^+ \text{Cl}^-$) 0,1 M ($\text{pK}_{a1} = 2,35$; $\text{pK}_{a2} = 9,78$).

- A) 9,81
B) 8,43
C) 6,06
D) 10,7

2. Soluzione

0,1 moli di NaOH reagiscono completamente con il carbossile della glicina formando lo zwitterione. I pH che si ottiene è dato dalla media dei due pK_a : $(2,35 + 9,78)/2 = 6,06$ (punto isoelettrico). (Risposta C)

3. Il bario contenuto in un minerale grezzo viene quantitativamente precipitato come BaSO_4 . Da 85,0 kg di minerale si ottengono 1,80 kg di BaSO_4 . Indicare la percentuale in massa di Ba nel minerale grezzo.

- A) 18,0%
B) 12,5%
C) 1,25%
D) 1,80%

3. Soluzione

Su 100 g di minerale, il BaSO_4 è $(1,8/85) \cdot 100 = 2,118$ g. Massa molare di BaSO_4 : $137 + 32 + 64 = 233$ g/mol.

La massa di bario è: $2,118 \cdot (137/233) = 1,25\%$. (Risposta C)

4. Indicare, sulla base della teoria VSEPR, quale coppia è costituita da specie planari.

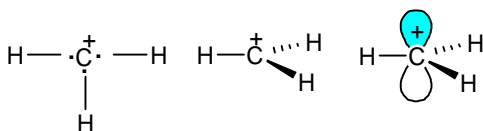
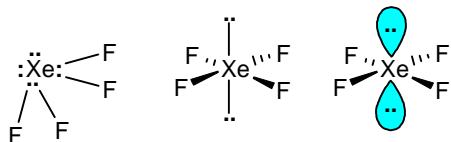
- A) CH_3^+ e XeF_4
B) CH_3^+ e CH_3^-
C) CH_3^- e XeF_4
D) CH_4 e XeF_4

4. Soluzione

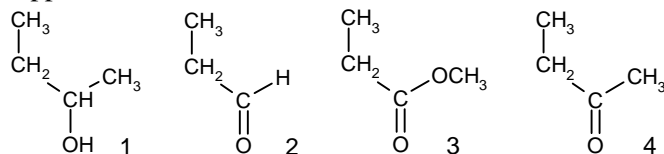
CH_4 e CH_3^- hanno il carbonio ibridato sp^3 e quindi non sono planari. Il primo è tetraedrico, il secondo è piramidale. Questo esclude le risposte B, C, D. Resta solo la risposta A. (Risposta A)

Per esercizio, determiniamo la geometria di XeF_4 . Lo xenone ha 8 elettroni di valenza, 4 vengono usati per legare i 4 atomi di fluoro, gli altri quattro formano due coppie di non legame. Le coppie da alloggiare sono 6 (4 di legame, 2 di non legame) che si dispongono ad ottaedro regolare. Le due coppie di non legame si dispongono sulle posizioni assiali (lontane una dall'altra a causa dell'ingombro). La molecola ha, quindi, geometria planare quadrata.

CH_3^+ ha il carbonio centrale con solo tre elettroni di valenza, forma tre legami con tre atomi di idrogeno che, quindi, si dispongono nel piano a 120° . L'orbitale vuoto $2p$ perpendicolare al piano ospita la carica positiva.



5. Indicare le strutture che rappresentano un estere e un'aldeide:



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

5. Soluzione

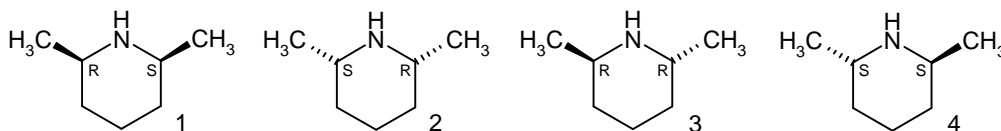
2 è un'aldeide, 3 è un estere. (1 è un alcol, 4 è un chetone).

(Risposta B)

6. Indicare il numero di stereoisomeri della 2,6-lupetidina (2,6-dimetil-piperidina):

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

6. Soluzione



La piperidina è l'equivalente non aromatico della piridina, è un'ammina secondaria eterociclica.

Gli isomeri 1 e 2 sono la stessa molecola che, a causa della simmetria interna, è un composto meso.

I composti 3 e 4 sono enantiomeri. In totale, quindi, vi sono 3 diastereoisomeri (1, 3, 4). (Risposta C)

7. Dei seguenti composti, derivati dell'acido benzoico, qual è il corretto ordine di reattività crescente in reazioni di idrolisi?

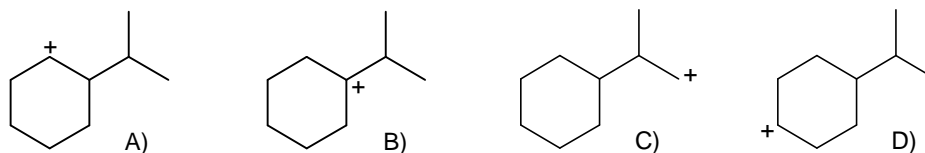
- A) benzammide < anidride benzoica < cloruro di benzoile < benzoato di etile
 B) benzammide < cloruro di benzoile < benzoato di etile < anidride benzoica
 C) anidride benzoica < cloruro di benzoile < benzoato di etile < benzammide
 D) benzammide < benzoato di etile < anidride benzoica < cloruro di benzoile

7. Soluzione

Tra i derivati degli acidi carbossilici, l'ammide è la meno reattiva, poi viene l'estere, l'anidride ed infine il cloruro acilico.

(Risposta D)

8. Indicare, tra i seguenti, il carbocatione più stabile:



8. Soluzione

Il carbocatione alchilico più stabile è quello più sostituito, quindi l'ordine di stabilità è 3°, 2°, 1°.

La molecola B è un carbocatione 3° ed è la più stabile. (A e D sono secondari, C è primario). (Risposta B)

9. Quale dei seguenti sistemi può essere considerato in uno stato di equilibrio?

- A) un bicchiere contenente una soluzione acquosa di glucosio esposto all'aria
 B) un matraccio tappato contenente una soluzione acquosa di glucosio e vapore acqueo
 C) una soluzione di glucosio in acqua dentro un matraccio tappato, agitata per mezzo di un'ancoretta magnetica
 D) una soluzione di glucosio in acqua dentro un matraccio tappato, a contatto con una fonte di calore

9. Soluzione

Il sistema A non è in equilibrio perché l'acqua della soluzione può evaporare all'aria.

I sistemi C e D non sono in equilibrio perché ricevono energia dall'esterno (dall'ancoretta magnetica e dalla fonte di calore).

Resta il sistema B nel quale la soluzione è in un matraccio chiuso che contiene anche una non precisata quantità di vapor d'acqua. Se non è già in equilibrio, in breve tempo vi arriva. (Risposta B)

10. Un sistema viene portato da uno stato iniziale 1 a uno stato finale 2 mediante scambi di calore e lavoro. Quale delle seguenti quantità è indipendente dall'effettivo percorso seguito?

- A) w
- B) $q + w$
- C) $q + w$, solo se il lavoro è di volume
- D) q

10. Soluzione

Dalla prima legge della termodinamica $\Delta U = Q + W$ (nella convenzione egoistica) segue che il calore o il lavoro da soli non sono indipendenti dal percorso seguito, ma la loro somma ($q + w$) lo è perché è uguale alla variazione di energia interna che è una funzione di stato (cioè dipende solo dagli stati iniziale e finale). (Risposta B)

11. A e B sono due soluzioni acquose di NaCl, rispettivamente 0,2 M e 0,05 M. Se le due soluzioni, alla stessa temperatura, sono separate da una membrana semipermeabile al solvente, avviene che:

- A) NaCl migra dalla soluzione B ad A
- B) NaCl migra dalla soluzione A a B
- C) NaCl non migra
- D) il solvente migra dalla soluzione A a B

11. Soluzione

La membrana semipermeabile consente il passaggio solo di molecole di solvente (NaCl non migra). Dato che le due soluzioni tendono ad equilibrare le loro concentrazioni, questo può avvenire solo con il passaggio di solvente dalla soluzione più diluita verso quella più concentrata, cioè dalla soluzione B alla A. (Risposta C)

12. Se il ΔG° di una reazione è pari a -80 kJ mol^{-1} , si può affermare che:

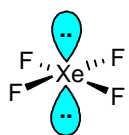
- A) il valore della costante di equilibrio della reazione è maggiore di 1
- B) il valore della costante di equilibrio della reazione è inferiore a 1
- C) la costante di equilibrio della reazione ha valore negativo
- D) la costante di equilibrio della reazione è pari a zero

12. Soluzione

Se il ΔG° di una reazione è negativo, la reazione, in condizioni standard, tende ad andare verso destra, quindi ha una K maggiore di 1. (Ricordiamo anche che vale: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$). (Risposta A)

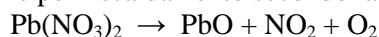
13. Secondo la teoria VSEPR, una geometria quadrato-planare deriva dalla presenza sull'atomo centrale di:

- A) due coppie di legame e quattro coppie di non legame
- B) quattro coppie di legame e una coppia di non legame
- C) quattro coppie di legame e nessuna coppia di non legame
- D) quattro coppie di legame e due coppie di non legame

13. Soluzione

La geometria planare quadrata si ottiene da una disposizione ottaedrica degli orbitali, con due coppie di non legame sulle due posizioni assiali, e quattro coppie di legame nella base quadrata della bipiramide, come nella molecola di XeF_4 . (Risposta D)

14. Il nitrato di piombo(II) si decompone per riscaldamento secondo la seguente reazione da bilanciare:

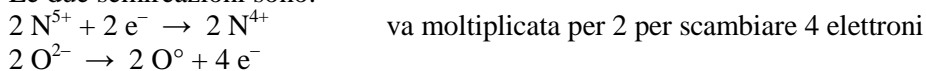


Calcolare la massa di NO_2 che si forma dalla decomposizione di un campione di 20,0 g contenente il 73,0% di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

- A) 5,40 g
- B) 78,6 g
- C) 1,64 g
- D) 4,06 g

14. Soluzione

Le due semireazioni sono:



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



Completando il bilanciamento si ha:



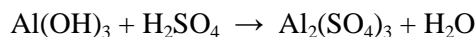
Coefficienti	2	4
Moli (mol)	0,04408	0,08816
MM (g/mol)	331,2	46
Massa (g)	14,6	4,06

La massa di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ è: $20 \cdot 0,73 = 14,6$ g. La sua massa molare è: $207,2 + 2(14 + 48) = 331,2$ g/mol.

Le moli di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sono: $14,6/331,2 = 0,04408$ mol. Le moli di NO_2 sono il doppio: $0,04408 \cdot 2 = 0,08816$ mol.

La massa molare di NO_2 è: $14 + 32 = 46$ g/mol. La sua massa è: $0,08816 \cdot 46 = 4,06$ g. (Risposta D)

15. Partendo da 34,0 g di idrossido di alluminio si ottengono 41,8 g di solfato di alluminio secondo la reazione (da bilanciare):



Indicare la resa teorica del solfato e la resa percentuale della reazione:

- A) 74,6 g 56,0%
 B) 74,6 g 28,0%
 C) 149 g 28,0%
 D) 149 g 56,0%

15. Soluzione

La reazione bilanciata è: $2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$

Coefficienti	2	1
Moli (mol)	0,436	0,218
MM (g/mol)	78	342
Massa (g)	34,0	74,56

Le masse molari sono: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($27 + 3 \cdot 17 = 78$ g/mol); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [$2 \cdot 27 + 3 \cdot (32 + 64) = 342$ g/mol].

Lo moli di $\text{Al}(\text{OH})_3$ sono: $34/78 = 0,436$ mol. Le moli di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sono la metà: $0,436/2 = 0,218$ mol

La massa teorica di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ è: $0,218 \cdot 342 = 74,56$ g. La resa % è: $41,8/74,56 = 56\%$. (Risposta A)

16. Indicare il composto più solubile tra i solidi seguenti (considerando solo l'equilibrio di solubilità):

- A) SrSO_4 ($K_{\text{ps}} = 2,8 \cdot 10^{-7}$)
 B) $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_{\text{ps}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$)
 C) Ag_2SO_4 ($K_{\text{ps}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$)
 D) PbSO_4 ($K_{\text{ps}} = 1,8 \cdot 10^{-8}$)

16. Soluzione

Confrontiamo B e C. Con B abbiamo: $K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$ da cui $s = K_{\text{ps}}^{1/2} = (2,4 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 0,0049$ mol/L

Con C abbiamo: $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = 2s^2 \cdot s = 4s^3$ da cui $s = (K_{\text{ps}}/4)^{1/3} = (1,7 \cdot 10^{-5}/4)^{1/3} = 0,0162$ mol/L

Il sale più solubile è Ag_2SO_4 ($s = 0,0162$ mol/L). (Risposta C)

17. In un campione di aria il valore della concentrazione di CO risulta 15 mg/m^3 (a 273,15 K e $1,013 \cdot 10^5$ Pa). Calcolare la concentrazione di CO in ppm (volumi di CO su 10^6 volumi di aria):

- A) 30,0
 B) 12,0
 C) 7,50
 D) 28,0

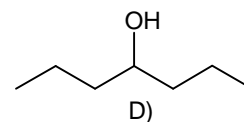
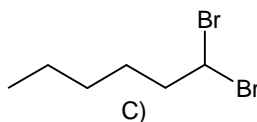
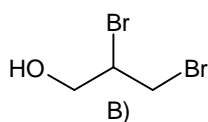
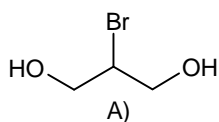
17. Soluzione

Dato che il volume è proporzionale alle moli, calcoliamo le moli di CO: $15/(12 + 16) = 0,536$ mmol.

Dalla legge PV = nRT ricaviamo le moli di aria in 1 m^3 : $n = PV/RT = (1 \cdot 1000)/(0,0821 \cdot 273) = 44,62$ mol

Le ppm sono $\mu\text{mol/mol}$: $536/44,62 = 12,0$ ppm. (Risposta B)

18. Indicare quale delle seguenti molecole è un composto chirale:



18. Soluzione

Le molecole A, C e D sono prive di stereocentro perché il carbonio ha due sostituenti uguali.

La molecola B è chirale, non ha simmetrie, il carbonio centrale ha 4 sostituenti diversi. (Risposta B)

19. Dei seguenti composti, derivati del benzene, qual è il corretto ordine di reattività crescente in reazioni di sostituzione elettrofila aromatica?

- A) nitrobenzene < acetofenone < toluene < anilina
- B) nitrobenzene < toluene < anilina < acetofenone
- C) acetofenone < nitrobenzene < anilina < toluene
- D) toluene < nitrobenzene < acetofenone < anilina

19. Soluzione

Il meno reattivo è il nitrobenzene, fortemente disattivato dal nitrogruppo elettronattrattore e meta orientante, è oltre mille volte meno reattivo del benzene.

Il più reattivo è l'anilina, fortemente attivata dal gruppo amminico elettron-donatore per risonanza e orto-para orientante, è oltre un miliardo di volte più reattiva del benzene nelle reazioni di bromurazione. (Risposta A)

L'acetofenone è disattivato, meta orientante, è circa 100 volte meno reattivo del benzene.

Il toluene, debolmente attivato dal gruppo metilico orto para orientante, è circa 20 volte più reattivo del benzene.

20. La reazione di saponificazione di un trigliceride produce:

- A) glicerolo ed esteri di acidi grassi
- B) un monogliceride e due digliceridi
- C) glicerolo e sali di acidi grassi
- D) glucosio e sali di acidi grassi

20. Soluzione

La reazione di saponificazione è la reazione di idrolisi basica dei trigliceridi, triesteri del glicerolo con tre acidi grassi. La reazione libera glicerolo (un trialcol) e i tre acidi grassi che, in ambiente basico, si presentano come sali carbossilati o saponi per le loro caratteristiche di tensioattivi. (Risposta C)

21. Aumentando la temperatura, la velocità di una reazione elementare:

- A) aumenta
- B) diminuisce
- C) resta invariata
- D) non si può dire: dipende dalla concentrazione iniziale

21. Soluzione

Aumentando la temperatura, la velocità delle reazioni aumenta perché molte più molecole, ogni secondo, hanno un'energia maggiore dell'energia di attivazione e possono reagire quando si urtano. La relazione tra k di velocità e temperatura è nota come legge di Arrhenius. (Risposta A)

22. Una reazione che obbedisce alla legge cinetica $v = k [A]^2 [B]$ si dice:

- A) di ordine 2 rispetto ad A, di ordine 1 rispetto a B e complessivamente di ordine 2
- B) di ordine 1 rispetto ad A, di ordine 2 rispetto a B e complessivamente di ordine 3
- C) di ordine 2 rispetto ad A, di ordine 1 rispetto a B e complessivamente di ordine 3
- D) di ordine 3 rispetto ad A, di ordine 1 rispetto a B e complessivamente di ordine 2

22. Soluzione

La reazione è di ordine 2 rispetto ad A e di ordine 1 rispetto a B come si vede dai loro esponenti. Per dedurre l'ordine complessivo si ricordi che nel prodotto di potenze si fa la somma degli esponenti. In questo caso gli esponenti sono 2 e 1, l'ordine complessivo è $2 + 1 = 3$. (Risposta C)

23. La decomposizione di N_2O_5 è una reazione del primo ordine, con un tempo di dimezzamento di $2,05 \cdot 10^4$ s. Quanto tempo dovrà passare perché la quantità di N_2O_5 in un campione diventi il 55% del valore iniziale?

- A) più di $2,05 \cdot 10^4$ s
 B) $2,05 \cdot 10^4$ s
 C) $5,10 \cdot 10^4$ s
 D) meno di $2,05 \cdot 10^4$ s

23. Soluzione

In un tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) di $2,05 \cdot 10^4$ s, la quantità di N_2O_5 diminuisce dal 100% al 50%.

Per raggiungere il 55% serve un tempo inferiore perché la quantità reagita è solo il 45%. (Risposta D)

Proviamo a calcolare, per puro esercizio, il tempo necessario per questa reazione.

La relazione da applicare è quella della cinetica del I ordine: $\ln(A_0/A) = kt$ cioè $k = \ln(A_0/A) / t$

Dopo un tempo $t_{1/2}$ si ottiene: $A_0/A = 2$ quindi $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln(A_0/A) / t$ da cui si può ricavare t:

$$t = t_{1/2} \cdot \ln(A_0/A) / \ln 2 \quad t = 2,05 \cdot 10^4 \cdot \ln(100/55) / \ln 2 = 1,77 \cdot 10^4 \text{ s.}$$

24. Calcolare quanti cubetti di ghiaccio (ogni cubetto ha una massa di 22 g e si trova alla temperatura iniziale di 0°C) occorre aggiungere a 30 cL di bevanda alla menta per raffreddarla da 17°C a 0°C . Si assuma che la capacità termica specifica e la densità della bevanda alla menta siano uguali a quelle dell'acqua e si trascurino le dispersioni. Il calore di fusione del ghiaccio è 333 J g^{-1} , la capacità termica specifica dell'acqua è $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

- A) 1 cubetto
 B) 3 cubetti
 C) 5 cubetti
 D) 7 cubetti

24. Soluzione

Il calore sottratto alla bevanda è uguale al calore di fusione del ghiaccio: $Q_b = Q_f$

$$Q_b = m c \Delta T = 300 \cdot 4,184 \cdot 17 = 21338 \text{ J.} \quad Q_f = m c_f = x \cdot 333 \text{ J.}$$

Uguagliando: $333 x = 21338$ da cui $x = 21338/333 = 64 \text{ g}$. I cubetti sono: $64/22 = 2,9$ (3). (Risposta B)

25. In una bombola piena di PCl_5 , a una certa temperatura, la pressione totale è 325,5 kPa. In tali condizioni, PCl_5 è dissociato per il 24% secondo la reazione:



Calcolare le pressioni parziali dei componenti della miscela gassosa:

- A) $p(PCl_5) = 199,5 \text{ kPa}$; $p(PCl_3) = 63,0 \text{ kPa}$; $p(Cl_2) = 63,0 \text{ kPa}$
 B) $p(PCl_5) = 19,95 \text{ kPa}$; $p(PCl_3) = 63,0 \text{ kPa}$; $p(Cl_2) = 126,0 \text{ kPa}$
 C) $p(PCl_5) = 199,5 \text{ kPa}$; $p(PCl_3) = 126,0 \text{ kPa}$; $p(Cl_2) = 63,0 \text{ kPa}$
 D) $p(PCl_5) = 19,95 \text{ kPa}$; $p(PCl_3) = 63,0 \text{ kPa}$; $p(Cl_2) = 63,0 \text{ kPa}$

25. Soluzione

Se PCl_5 è dissociato al 24%, il PCl_5 rimasto è: $100 - 24 = 76\%$ quindi avremo: PCl_5 (76); PCl_3 (24); Cl_2 (24)

I tre gas sono in rapporto 3:1:1. La sola risposta coerente è la A.

(Risposta A)

Per puro esercizio calcoliamo le pressioni parziali che sono date dall'espressione: $P_A = x_A P$

Nella reazione: $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$

Inizio 100 0 0

Fine 76 24 24 moli totali: 124; frazioni molari: $76/124 = 0,613$; $24/124 = 0,194$

Frazioni mol. 61,3 0,194 0,194

$$P_{PCl_5} = 0,613 \cdot 325,5 = 199,5 \text{ kPa}; \quad P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = 0,194 \cdot 325,5 = 63,1 \text{ kPa}$$

26. Due sostanze hanno formula Cu_5FeS_4 e Cu_2S rispettivamente. Indicare quale tra queste affermazioni è corretta:

- A) le due sostanze contengono la stessa percentuale in peso di rame
 B) la percentuale in peso di rame è maggiore in Cu_5FeS_4
 C) la percentuale in peso di rame è maggiore in Cu_2S
 D) la percentuale in peso di rame in Cu_5FeS_4 è 2,5 volte quella di Cu_2S

26. Soluzione

Massa molare di Cu_5FeS_4 : ($5 \cdot 63,55 + 55,85 + 4 \cdot 32 = 501,6$ g/mol). La % di Cu è: $5 \cdot 63,55/501,6 = 63\%$
 Massa molare di Cu_2S : ($2 \cdot 63,55 + 32 = 159,1$ g/mol). La % di Cu è: $2 \cdot 63,55/159,1 = 80\%$. (Risposta C)

27. La solubilità in acqua di SO_2 (espressa come frazione molare) è pari a 0,0246. Calcolare la sua concentrazione in molalità (m):

- A) 0,0546
- B) 1,3996
- C) 0,9897
- D) 0,0890

27. Soluzione

In un kg di H_2O pura le moli sono: $1000/18 = 55,55$ mol; le moli di SO_2 sono: $55,55 \cdot 0,0246 = 1,367$ mol.
 Quindi la molalità (mol/kg di solvente) è 1,37. (Risposta B)

28. Indicare quale di questi sali non è stabile in soluzione:

- A) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
- B) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$
- C) NaH_2PO_3
- D) FeI_3

28. Soluzione

Nella molecola FeI_3 sono legate una specie ossidante Fe^{3+} ($E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77$ V) e una specie facilmente ossidabile I^- ($E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = +0,535$ V). La specie con potenziale maggiore ossida quella a potenziale minore quindi Fe^{3+} ossida I^- formando I_2 e rendendo impossibile l'esistenza di quel sale. (Risposta D)

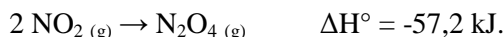
29. La durezza di un'acqua si può esprimere in gradi tedeschi (pari ai g di CaO in 100 L di acqua). Esprimere il contenuto di 98,0 mg/L di Ca^{2+} e 25,0 mg/L di Mg^{2+} di un campione di acqua in gradi tedeschi:

- A) 19,5
- B) 21,7
- C) 98,3
- D) 10,8

29. Soluzione

Moli di Ca: $98/40 = 2,45$ mmol. Moli di Mg: $25/24,3 = 1,03$ mmol. Moli totali: $2,45 + 1,03 = 3,48$ mmol.
 La massa di CaO è: $3,48 \cdot (40 + 16) = 195$ mg/L. Su 100 L vi sono 19,5 g di CaO. (Risposta A)

30. Per la reazione



Se ΔH° e ΔS° sono indipendenti dalla temperatura, si può affermare che, quando la temperatura aumenta:

- A) la costante di equilibrio diminuisce
- B) la costante di equilibrio aumenta
- C) la posizione dell'equilibrio non si sposta
- D) nessuna delle precedenti è valida

30. Soluzione

Per la legge dell'equilibrio mobile, in una reazione esotermica ($\Delta H^\circ < 0$), quando la temperatura aumenta l'equilibrio si sposta a sinistra, quindi la costante di equilibrio diminuisce. (Risposta A)

31. La frazione di ^{14}C (rispetto al carbonio totale) misurata in un campione di legno fossile è il 10% rispetto a quella nel legno attuale. Stimare l'età del fossile sapendo che il tempo di dimezzamento per il decadimento del ^{14}C è 5730 anni:

- A) $1,9 \cdot 10^3$ anni
- B) $1,9 \cdot 10^4$ anni
- C) $1,9 \cdot 10^5$ anni
- D) $1,9 \cdot 10^6$ anni

31. Soluzione

La relazione da applicare è quella della cinetica del I ordine: $\ln(A_0/A) = kt$ cioè $k = \ln(A_0/A)/t$

Dopo un tempo $t_{1/2}$ si ottiene: $A_0/A = 2$ quindi $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln(A_0/A)/t$ da cui si ricava t:

$$t = t_{1/2} \cdot \ln(A_0/A) / \ln 2 \quad t = 5730 \cdot \ln(100/10) / \ln 2 = 19034 \text{ anni } (1,9 \cdot 10^4). \quad (\text{Risposta B})$$

Il problema si poteva risolvere anche senza calcoli: se il ^{14}C da 100 diventa 10, la quantità si è dimezzata 3,4 volte circa ($100 \rightarrow 50 \rightarrow 25 \rightarrow 12,5 \rightarrow 6,2$): $5730 \cdot 3,4 = 19482$ anni.

32. Indicare l'affermazione corretta:

- A) tutte le reazioni esotermiche sono spontanee
- B) tutti i processi spontanei sono esotermici
- C) i processi endotermici non sono mai spontanei
- D) nessuna delle precedenti affermazioni è corretta

32. Soluzione

I processi spontanei devono avere $\Delta G < 0$. Dato che vale $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, per determinare il segno di ΔG , non è sufficiente considerare ΔH , ma è necessario considerare anche il valore di $-T\Delta S$. Quindi tutte e tre le affermazioni A, B, C sono errate. (Risposta D)

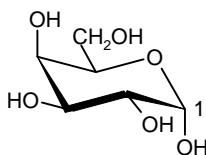
33. Indicare l'affermazione corretta.

- A) il ΔH di una reazione è uguale a quello della reazione inversa
- B) il ΔH di una reazione è uguale a quello della reazione inversa cambiato di segno
- C) il ΔH di una reazione è uguale all'inverso di quello della reazione inversa
- D) nessuna delle precedenti affermazioni è corretta

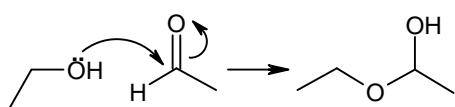
33. Soluzione

Se una reazione ha una variazione di entalpia pari a ΔH , la reazione inversa ha $-\Delta H$. (Risposta B)

34. Indicare il gruppo funzionale a cui appartiene il carbonio 1 del seguente monosaccaride:



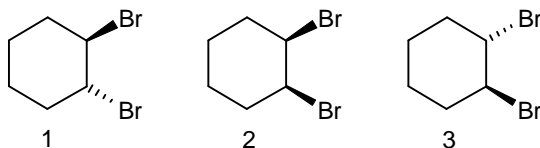
- A) etere
- B) alcol
- C) emiacetale
- D) estere

34. Soluzione

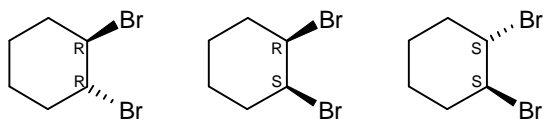
Il gruppo funzionale sul carbonio 1, apparentemente, è un alcol, ma bisogna considerare che questo carbonio è legato a due ossigeni OH e OR, quindi è contemporaneamente un alcol e un etere.

Questo gruppo nasce dalla reazione di un alcol con un'aldeide e si chiama semiacetale. (Risposta C)

35. L'1,2-dibromocicloesano può presentare i tre stereoisomeri indicati sotto. Misurando separatamente, con un polarimetro, le soluzioni dei tre isomeri, cosa si osserva?



- A) tutti e tre danno rotazione ottica dello stesso valore e segno
- B) tutti e tre danno rotazione ottica di ugual valore, ma il composto 2 ha segno opposto agli altri
- C) i composti 1 e 3 danno rotazione dello stesso valore ma di segno opposto, mentre il composto 2 non dà rotazione ottica
- D) i composti 1 e 2 danno rotazione ottica dello stesso valore ma di segno opposto, mentre il composto 3 non dà rotazione ottica

35. Soluzione

I composti 1 e 3 sono otticamente attivi, sono enantiomeri, cioè sono uno l'immagine speculare dell'altro. Il composto 2 è inattivo perché ha due centri stereogenici speculari tra loro, è un composto meso. (Risposta C)

36. Indicare quale delle seguenti affermazioni riguardanti due enantiomeri è FALSA:

- A) hanno lo stesso punto di fusione
 B) hanno lo stesso spettro IR
 C) hanno lo stesso spettro $^1\text{H-NMR}$
 D) hanno lo stesso valore di potere ottico rotatorio

36. Soluzione

Due enantiomeri hanno proprietà chimico-fisiche uguali, quindi le prime tre affermazioni sono corrette. Due enantiomeri si differenziano solo interagendo con la luce polarizzata o altre sostanze chirali. Al polarimetro manifestano un potere rotatorio uguale e contrario, per esempio $+10^\circ$, -10° . (Risposta D)

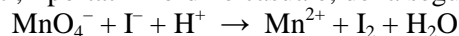
37. La reazione di sintesi dell'ammoniaca è esotermica: $3 \text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$

Indicare come si può agire sul sistema in modo da determinare un aumento della quantità di NH_3 all'equilibrio.

- A) innalzamento della temperatura
 B) aggiunta di un catalizzatore
 C) innalzamento della pressione
 D) aumento del volume del reattore

37. Soluzione

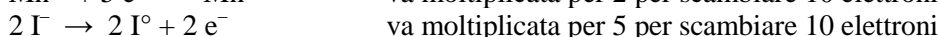
In base al principio dell'equilibrio mobile, se si aumenta la pressione, l'equilibrio si sposta nella direzione in cui la pressione diminuisce, cioè da sinistra (4 molecole) verso destra (2 molecole). (Risposta C)

38. Indicare il gruppo di coefficienti, riportati in ordine casuale, della seguente reazione di ossido-riduzione:

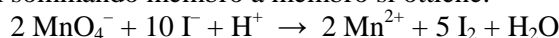
- A) 16, 2, 2, 10, 8, 5
 B) 1, 10, 16, 2, 5, 8
 C) 8, 16, 1, 1, 10, 5
 D) 16, 5, 8, 1, 5, 2

38. Soluzione

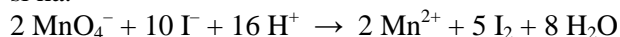
Le due semireazioni sono:



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



Completando il bilanciamento si ha:

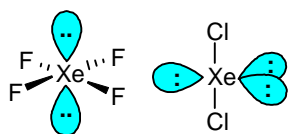


I coefficienti sono 16, 2, 2, 10, 8, 5.

(Risposta A)

39. Indicare l'affermazione ERRATA tra le seguenti:

- A) una molecola è polare se la somma vettoriale dei momenti di dipolo in essa contenuti è diversa da zero
 B) condizione necessaria ma non sufficiente affinché una molecola sia polare è la presenza in essa di legami covalenti polari
 C) una molecola AB_n è sempre polare se l'atomo centrale A presenta coppie solitarie
 D) se in una molecola sono presenti solo legami covalenti apolari, la molecola sarà sicuramente apolare

39. Soluzione

L'affermazione C è errata, infatti esistono molecole con doppietti di non legame e disposizione dei legami simmetrica e quindi apolare. Per esempio la molecola planare quadrata XeF_4 e quella lineare XeCl_2 . (Risposta C)

40. Valutare la variazione di entropia di un sistema costituito da 2,0 mol di acqua ($C_p = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, assunta indipendente dalla temperatura) che subisca riscaldamento a pressione costante (1 atm) da 27°C a 73°C , nelle due condizioni: a) reversibilmente; b) irreversibilmente.

- A) a) 0 b) 75 J K^{-1}
 B) a) 0 b) 21 J K^{-1}
 C) a) 21 J K^{-1} b) 21 J K^{-1}
 D) nessuna delle risposte è corretta

40. Soluzione

La variazione di entropia è data dal rapporto tra calore assorbito e temperatura $\Delta S = Q/T = n c_p \Delta T/T$.

Dato che la temperatura varia durante il riscaldamento è necessario integrare l'espressione precedente tra 300 K (27°C) e 346 K (73°C). Dato che l'entropia è una funzione di stato, ΔS è indipendente dalla trasformazione.

$$\Delta S = n c_p \Delta T/T = n c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n c_p \ln T_2/T_1 = 2 \cdot 75 \ln (346/300) = 21,4 \text{ J K}^{-1}. \quad (\text{Risposta C})$$

41. Se per un gas il fattore di compressibilità $Z = PV/nRT$ è maggiore di 1, ciò significa che:

- A) il gas si espande a P costante
 B) il gas subisce una liquefazione
 C) il gas è reale con prevalenza di interazioni repulsive
 D) il gas subisce un raffreddamento

41. Soluzione

I gas reali hanno un fattore di compressibilità Z diverso da uno. Se prevalgono le forze attrattive il volume occupato dal gas è minore di quello ideale ($Z < 1$). Se prevalgono le forze repulsive, il volume è maggiore di quello ideale ($Z > 1$). (Risposta C)

42. Date le capacità termiche molari dell'acqua liquida e gassosa (75 e $36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, rispettivamente, considerate indipendenti dalla temperatura), la capacità termica molare dell'acqua all'ebollizione (1 atm e 100°C) risulta:

- A) $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 B) $36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 C) infinita
 D) $39 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

42. Soluzione

La capacità termica molare è il calore necessario per scaldare una mole di sostanza di un grado. Dato che all'ebollizione il calore assorbito non provoca un riscaldamento, ma è usato per il passaggio di stato, la capacità termica all'ebollizione è infinita: $c = Q/\Delta T = Q/0 = \infty$. (Risposta C)

43. Se un liquido puro incomprimibile è portato, a temperatura costante, dalla pressione di 1 bar fino a 10 bar, cosa si può prevedere sul suo potenziale chimico?

- A) il potenziale chimico cresce
 B) il potenziale chimico non cambia
 C) non si può prevedere il segno della variazione del potenziale chimico del liquido
 D) il potenziale chimico diminuisce

43. Soluzione

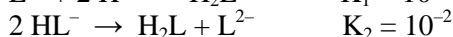
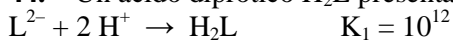
Il potenziale chimico si può interpretare come energia di Gibbs molare.

Derivando l'espressione $G = H - PV$ dell'energia libera, si ottiene: $dG = VdP - SdT$

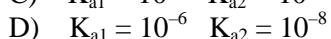
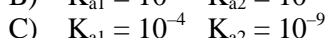
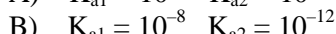
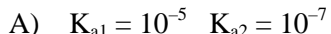
A temperatura costante $dT = 0$ e quindi si ottiene: $dG = VdP$.

Quindi, se la pressione cresce, cresce l'energia di Gibbs e il potenziale chimico. (Risposta A)

44. Un acido diprotico H_2L presenta i seguenti equilibri:



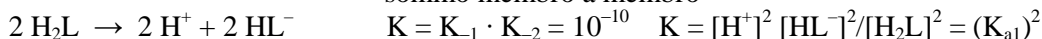
Determinare le costanti acide K_{a1} e K_{a2} di H_2L :



44. Soluzione

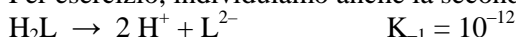


sommo membro a membro



La prima reazione di dissociazione ($H_2L \rightarrow H^+ + HL^-$) ha $K_{a1} = (10^{-10})^{1/2} = 10^{-5}$ (Risposta A)

Per esercizio, individuiamo anche la seconda reazione di dissociazione:



sommo membro a membro



(Conferma risposta A)

45. In una cella elettrolitica il passaggio di una corrente di 0,0208 A per 400 ore forma un deposito di 0,1034 mol del catione M^{n+} , secondo la semireazione: $M^{n+} + n e^- \rightarrow M_{(s)}$

Determinare la carica n del catione:



45. Soluzione

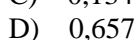
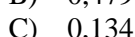
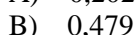
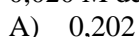
Gli Ampere sono Coulomb/secondo, quindi i Coulomb passati nella cella sono: $0,0208 \cdot 400 \cdot 3600 = 29952$ C

Una mole di elettroni (Faraday) sono 96485 C, quindi le moli sono; $29952/96485 = 0,31$ mol.

La carica del catione è: $0,31/0,1034 = 3$, il catione è M^{3+} .

(Risposta C)

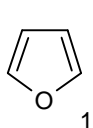
46. La legge di Lambert-Beer si può scrivere in termini di trasmittanza T, essendo $A = -\log T$. Se una soluzione 0,010 M di una sostanza XY presenta un valore di $T = 0,45$ a 450 nm, quanto è la trasmittanza per una soluzione 0,020 M della stessa sostanza?



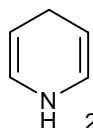
47. Soluzione

L'assorbanza è proporzionale alla concentrazione, quindi la soluzione 0,02 M ha assorbanza doppia di quella 0,01 M. $A_2 = 2 A_1$ $-\log T_2 = -2 \log 0,45 = -\log 0,45^2$ $T_2 = 0,45^2 = 0,202$. (Risposta A)

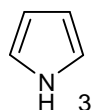
47. Quali dei seguenti composti sono aromatici?



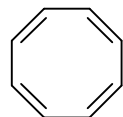
1



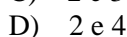
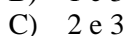
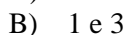
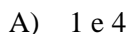
2



3



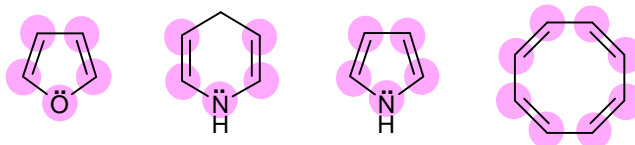
4



47. Soluzione

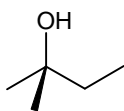
Un anello aromatico è formato da atomi tutti ibridati sp^2 con gli orbitali p greco che formano un anello di doppi legami coniugati che deve contenere un numero di elettroni dato dalla regola di Huckel $4n + 2$, cioè che contiene un numero dispari di coppie di elettroni p greco.

Le molecole 1 e 3 sono aromatiche perchè hanno un anello di orbitali p greco che contiene 3 coppie di elettroni. Le molecole 2 e 4 non sono aromatiche: la prima ha un atomo dell'anello ibridato sp^3 , la seconda ha 4 coppie di elettroni p greco. (Risposta B)



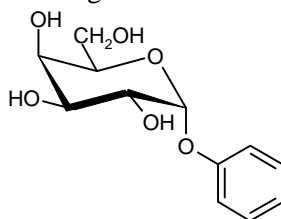
48. Indicare qual è il prodotto di ossidazione del 2-metil-2-butanolo.

- A) 2-butanone
 B) 1-butanale
 C) 3-butanone
 D) il 2 metil-2-butanolo non si ossida

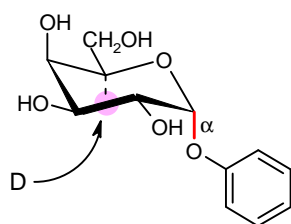
48. Soluzione

Il 2-metil-2-butanolo è un alcol terziario e come tale non si ossida con le normali reazioni di ossidazione. Per ossidarsi dovrebbe rompere la catena di carboni dato che non ha idrogeni da strappare sul carbonio terziario. (Risposta D)

49. Del seguente zucchero, indicare quali delle seguenti caratteristiche sono corrette:

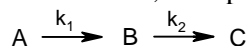


- A) è uno zucchero α ,D in forma piranosica, riducente, che dà mutarotazione
 B) è uno zucchero β ,D in forma piranosica, riducente, che non dà mutarotazione
 C) è uno zucchero α ,D in forma furanosica, non riducente, che dà mutarotazione
 D) è uno zucchero α ,D in forma piranosica, non riducente, che non dà mutarotazione

49. Soluzione

Lo zucchero appartiene alla serie D (è D-galattosio). La posizione sul carbonio 5 che spettava all'OH principale è indicata dal cerchietto rosa (l'OH principale non è più lì: è quello che ha chiuso l'anello). Il legame glicosidico (acetalico) col fenolo è rivolto verso il basso (lato D) dalla stessa parte dell'OH principale quindi il legame è definito α . Gli zuccheri in forma acetalica non sono riducenti e non danno mutarotazione. (Risposta D)

50. In una sequenza di reazioni del primo ordine cinetico, del tipo:



quando è ragionevole approssimare la concentrazione dell'intermedio B bassa e stazionaria?

- A) solo quando $k_1 \ll k_2$
 B) solo quando $k_1 \gg k_2$
 C) quando $k_1 \approx k_2$
 D) sempre

50. Soluzione

Se k_1 è molto minore di k_2 , la concentrazione di B rimane bassa perché B viene subito convertito in C.

Nella fase stazionaria, le due velocità v_1 e v_2 si uguagliano grazie alla bassa concentrazione di B. (Risposta A)

51. Una soluzione viene ottenuta mescolando 2,00 mol di Ne e 2,00 mol di Ar a 298 K. Assumendo che la soluzione abbia un comportamento ideale, il valore dell'entropia molare di mescolamento è:

- A) $-R \ln(2,00)$
 B) $-R \ln(0,50)$
 C) 0
 D) $R \ln(4,00)$

51. Soluzione

Ricordiamo la definizione di entropia di mescolamento: $\Delta S_m = -n R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

$\Delta S_m = -4 R (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = -4 R \ln 0,5$ (con 4 moli). L'entropia molare è: $-R \ln 0,5$. (Risposta B)

52. Quale di queste affermazioni è vera per un sistema isolato?

- A) per i processi reversibili l'entropia è massima
 B) per i processi reversibili l'entropia è minima
 C) i processi reversibili non generano entropia
 D) i processi irreversibili non generano entropia

52. Soluzione

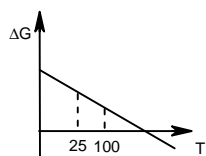
In un sistema isolato non c'è scambio di calore con l'ambiente, quindi $\Delta H = 0$.

Un processo reversibile procede con $\Delta G = 0$, quindi dalla relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ deduciamo che, in un processo reversibile e isolato, $T\Delta S = 0$ cioè $\Delta S = 0$. (Risposta C)

53. Per una certa reazione, a 25 °C, $\Delta G^\circ = +80 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = +30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Se ΔH° e ΔS° sono considerati indipendenti dalla temperatura, si può affermare che:

- A) a 100 °C la costante di equilibrio della reazione sarà più alta che a 25 °C
 B) a 100 °C la costante di equilibrio della reazione sarà più bassa che a 25 °C
 C) non si può prevedere il segno della variazione della costante di equilibrio fra le due temperature di 100 °C e di 25 °C
 D) la costante di equilibrio avrà lo stesso valore a 100 °C e a 25 °C

53. Soluzione



Se ΔS° è positiva, la retta $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ha pendenza $(-\Delta S^\circ)$ negativa cioè è in discesa. A 100 °C, quindi, il ΔG° è minore che a 25 °C, la reazione è meno sfavorita e la K di equilibrio è più favorevole, più alta. (Risposta A)

Ricordiamo che la K di equilibrio è legata al ΔG° dalla relazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.

54. Una soluzione di quattro gas ha la seguente composizione percentuale in massa: H₂O (40,00%), SO₂ (30,00%), O₂ (20,00%), CO₂ (10,00%). Calcolare la composizione percentuale in volume:

- A) H₂O = 32,70% SO₂ = 23,23% O₂ = 27,65% CO₂ = 16,42%
 B) H₂O = 62,70% SO₂ = 13,23% O₂ = 17,65% CO₂ = 6,42%
 C) H₂O = 22,70% SO₂ = 33,23% O₂ = 27,65% CO₂ = 16,42%
 D) H₂O = 12,70% SO₂ = 33,23% O₂ = 37,65% CO₂ = 16,42%

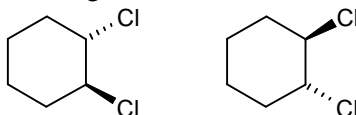
54. Soluzione

Dato che in un gas i volumi sono proporzionali alle moli, calcoliamo le moli dei componenti in 100 g di gas. H₂O (40/18 = 2,22 mol); SO₂ (30/(32+32) = 0,469 mol); O₂ (20/32 = 0,625 mol); CO₂ (10/(12+32) = 0,227 mol). Senza fare i conti si vede che H₂O ha più del quadruplo delle moli di SO₂. (Risposta B)

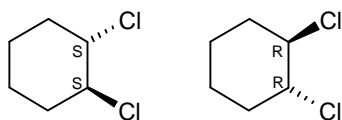
Per puro esercizio calcoliamo i valori. Moli totali: 2,22 + 0,469 + 0,625 + 0,227 = 3,54 mol.

H₂O (2,22/3,54 = 62,7%); SO₂ (0,469/3,54 = 13,2%); O₂ (0,625/3,54 = 17,65%); CO₂ (0,227/3,54 = 6,41%)

55. Definire la relazione stereochimica tra le seguenti strutture:

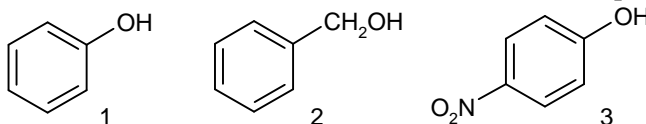


- A) enantiomeri B) diastereoisomeri C) composti meso D) identiche

55. Soluzione

Le due strutture sono speculari, quindi sono enantiomeri.

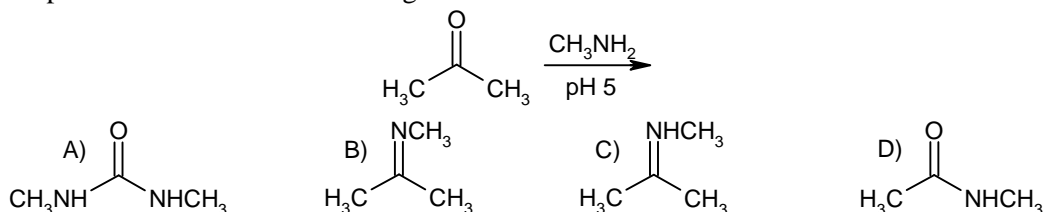
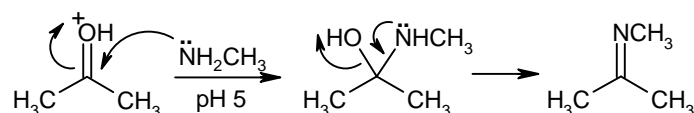
(Risposta A)

56. Disporre i seguenti composti in ordine di acidità crescente (dal meno acido al più acido):

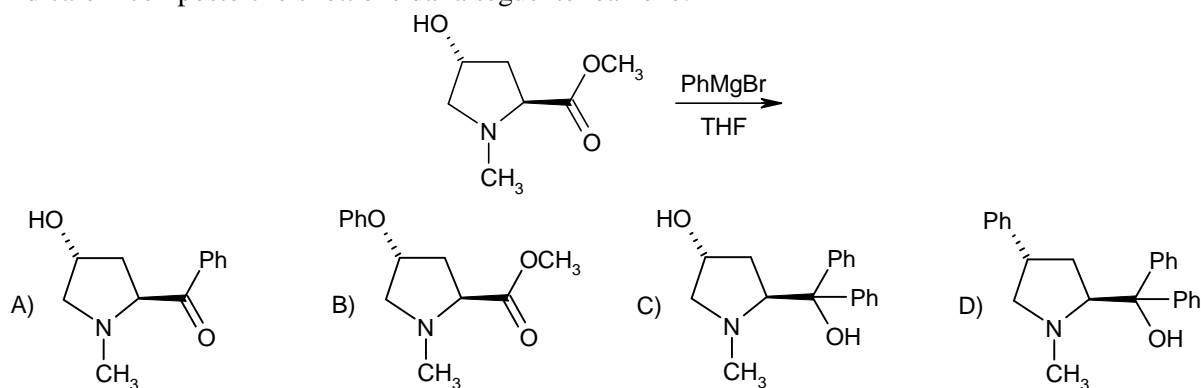
- A) 1, 2, 3
 B) 3, 2, 1
 C) 2, 1, 3
 D) 1, 3, 2

56. Soluzione

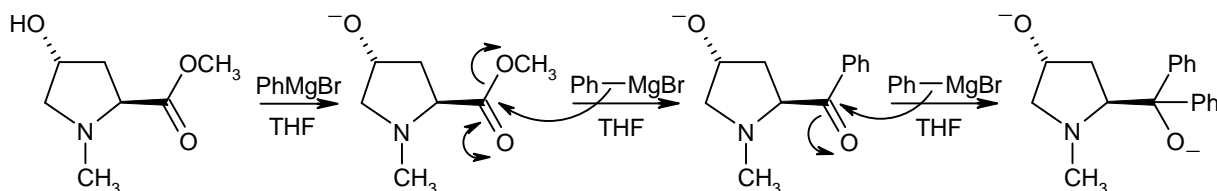
Il fenolo è un milione di volte più acido di un normale alcol primario perché la carica negativa del carbossilato è stabilizzata per risonanza nelle posizioni orto e para dell'anello. Il paranitrofenolo è ancora più acido del fenolo perché, in para, ha un gruppo fortemente elettrone-attrattore. Quindi l'ordine è: $2 < 1 < 3$. (Risposta C)

57. Indicare il prodotto che si ottiene dalla seguente reazione:**57. Soluzione**

Le ammine primarie reagiscono con i chetoni formando le N-alcan-immine, gli equivalenti azotati dei chetoni. (Risposta B)

58. Indicare il composto che si ottiene dalla seguente reazione:**58. Soluzione**

Il reattivo di Grignard è nucleofilo e molto basico: dopo aver strappato l' H^+ all'alcol, attacca l'estere due volte formando un alcol terziario. La reazione consuma 3 eq. di bromuro di fenilmagnesio. (Risposta C)



59. Il permanganato di potassio in ambiente acido è un forte ossidante. La dipendenza del suo potenziale redox E dal pH risulta: $E = 1,51 - 0,094 \text{ pH}$.

In una soluzione tamponata a $\text{pH} = 4$ contenente Cl^- , Br^- e I^- , in concentrazioni standard, indicare quali ioni vengono ossidati da KMnO_4 :

- A) Cl^- , Br^- e I^-
- B) Br^-
- C) Cl^-
- D) Br^- e I^-

59. Soluzione

I potenziali dei tre alogeni sono: Cl_2/Cl^- (1,36 V) Br_2/Br^- (1,08 V); I_2/I^- (0,535 V)

Il potenziale di KMnO_4 è: $1,51 - (0,094 \cdot 4) = 1,51 - 0,376 = 1,134 \text{ V}$. Questo potenziale è superiore solo a quelli di bromo e iodio e quindi ossida solo queste due specie. (Risposta D)

60. A 298,15 K, la forza elettromotrice di un elettrodo a vetro combinato risulta (in volt):

$E = 0,305 + 0,059 \log [\text{H}^+]$. Di quanto varia la grandezza E (in volt) per una diminuzione di 2 unità di pH?

- A) 0,118
- B) 0,610
- C) 0,152
- D) 0,305

60. Soluzione

Il potenziale $E = 0,305 + 0,059 \log [\text{H}^+]$ si può scrivere così: $E = 0,305 - 0,059 \text{ pH}$, quindi, quando il pH scende di 2 unità, il potenziale E aumenta di $0,059 \cdot 2 = 0,118 \text{ V}$. (Risposta A)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato