

## Giochi della Chimica 2016

### Problemi risolti – Fase Regionale – Classe C

1. Calcolare il pH di una soluzione  $10^{-8}$  M di  $\text{HNO}_3$

- A) 8,00
- B) 7,00
- C) 6,96
- D) 6,50

#### 1. Soluzione

Il pH di una soluzione di un acido forte di concentrazione maggiore di  $10^{-6}$  M si può calcolare con la formula:  $\text{pH} = -\log C$  (quindi trascurando gli  $\text{H}^+$  dell'acqua). Se, però, come in questo caso, l'acido è molto diluito, non possiamo trascurare il contributo dell'acqua agli  $\text{H}^+$  complessivi della soluzione.

La risposta A (pH 8) è da scartare perché l'aggiunta all'acqua pura (pH 7) di una minima quantità di acido non può generare un ambiente basico. Anche B (pH 7) è da scartare perché non possiamo ignorare l'aggiunta di acido.

Restano i due valori di pH lievemente acidi delle risposte C e D. In prima approssimazione, i due contributi di  $\text{H}^+$  si sommano:  $[\text{H}^+] = 10^{-7}(\text{acqua}) + 10^{-8}(\text{acido}) = 1,1 \cdot 10^{-7}$  M.  $\text{pH} = -\log(1,1 \cdot 10^{-7}) = 6,96$ .

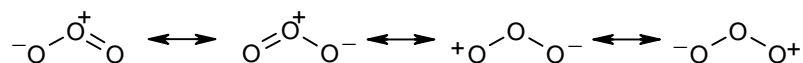
(Risposta C)

2. Quale delle seguenti specie è polare?

- A)  $\text{CO}_2$
- B)  $\text{SF}_6$
- C)  $\text{O}_3$
- D)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

#### 2. Soluzione

A, B, D sono molecole simmetriche e quindi sono apolari.  $\text{O}_3$ , invece, è angolata ed ha una parziale carica positiva sull'atomo centrale e una parziale carica negativa sui due ossigeni estremi. (Risposta C)



3. Durante l'elettrolisi con una corrente di 0,35 A di una soluzione di  $\text{CuSO}_4$  si producono 10,00 g di Cu metallico. Calcolare per quanto tempo è stata condotta l'elettrolisi.

- A) 8532 s
- B) 43400 s
- C) 86750 s
- D) 4268 s

#### 3. Soluzione

Le moli di Cu prodotte sono:  $n = 10/63,55 = 0,1574$  mol. Nella reazione:  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  per ogni mole di rame servono 2 moli di elettroni:  $0,1574 \cdot 2 = 0,3147$  mol. Dato che  $A = C/t$  gli ampere sono la quantità di carica (Coulomb) che attraversa la cella in un secondo, e F sono i Coulomb di una mole di elettroni, vale la relazione:

$C = A t = n F$  da cui si ricava:  $t = n F/A = 0,3147 \cdot 96485/0,35 \quad t = 86757$  s. (Risposta C)

4. Nel processo Haber-Bosch l'ammoniaca gassosa è sintetizzata a partire da idrogeno gassoso e azoto gassoso. Indicare l'affermazione ERRATA:

- A) è necessario utilizzare un catalizzatore a causa della cinetica lenta dovuta alla rottura del triplo legame
- B) non si può lavorare a temperature estremamente elevate perché la reazione è esotermica
- C) è necessario lavorare ad alte pressioni in modo da spostare l'equilibrio verso il prodotto
- D) è necessario lavorare alla temperatura più alta possibile per aumentare la velocità di una reazione altrimenti molto lenta

#### 4. Soluzione

La reazione è:  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ . L'affermazione A è corretta data la stabilità del triplo legame di  $\text{N}_2$ .

L'affermazione B è corretta: in una reazione esotermica, temperature elevate spingono la reazione a sinistra.

L'affermazione C è corretta: 4 molecole reagendo ne formano 2 (la pressione diminuisce durante la reazione), un aumento di P spinge la reazione a destra.

L'affermazione D è errata, infatti è in contraddizione con la B (dato che si cercano alte rese). (Risposta D)

5. Si bruciano 20,0 mL di  $C_2H_6(g)$  insieme con 50,0 mL di  $O_2(g)$ , misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Calcolare la composizione percentuale (v/v) della miscela gassosa a fine reazione.

- A) 60,0%  $H_2O$  40,0%  $CO_2$   
 B) 23,2%  $O_2$  31,4%  $CO_2$  45,4%  $H_2O$   
 C) 7,40%  $C_2H_6$  37,3%  $CO_2$  55,3%  $H_2O$   
 D) 17,0%  $C_2H_6$  33,0%  $CO_2$  50,0%  $H_2O$

### 5. Soluzione

La reazione è:

	$C_2H_6$	+	$\frac{7}{2} O_2$	$\rightarrow$	$2 CO_2$	+	$3 H_2O$	
coefficienti	1		3,5		2		3	
moli iniziali (mol)	(2) 1,43		5		0		0	
moli finali (mol)	0,57		0		2,857		4,286	Moli finali totali = 7,713 mol

Le moli di  $C_2H_6$  e  $O_2$  sono proporzionali al volume (20 e 50 mL) quindi posso prenderne per comodità 2 e 5. Con 2 moli di etano servirebbero 7 moli di  $O_2$ , ma, dato che ne ho solo 5, l'etano è in eccesso e ne deve restare alla fine della reazione (A e B errate).

Le moli di etano che reagiscono con 5 moli di  $O_2$ :  $5/3,5 = 1,43$  mol. Moli di etano finali:  $2 - 1,43 = 0,57$  mol.

Le moli di  $CO_2$  che si formano sono:  $5 \cdot (2/3,5) = 2,857$  mol

Le moli di  $H_2O$  che si formano sono:  $5 \cdot (3/3,5) = 4,286$  mol

Le moli totali finali sono 7,713 mol, Quindi la % di etano è:  $0,57/7,713 = 7,4\%$ . (Risposta C)

6. La linea gialla dello spettro di una lampada ai vapori di sodio ha una lunghezza d'onda di 590 nm. Qual è il minimo potenziale per eccitare l'elettrone corrispondente? ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J s;  $c = 3 \cdot 10^8$  km s $^{-1}$ ;  $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C)

- A) 2,1 V                      B)  $2,1 \cdot 10^{-9}$  V                      C)  $2,1 \cdot 10^{-3}$  V                      D)  $2,1 \cdot 10^9$  V

### 6. Soluzione

Dall'equazione di Planck:  $E = h\nu$  e dalla relazione:  $E = qV$  si può ottenere il potenziale:  $V = h\nu/q$  dove la frequenza vale:  $\nu = c/\lambda = 3 \cdot 10^8 / 590 \cdot 10^{-9}$   $\nu = 5,085 \cdot 10^{14}$  s $^{-1}$ .

Sostituendo i dati:  $V = (6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 5,085 \cdot 10^{14}) / 1,6 \cdot 10^{-19} = 2,1$  V. (Risposta A)

7. Due pentole contengono la stessa quantità di acqua. Nella prima vengono sciolti 3,40 g di saccarosio,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , nella seconda 0,58 g di NaCl. In quale delle due la soluzione bolle alla temperatura maggiore?

- A) le due soluzioni bollono alla stessa temperatura  
 B) in quella contenente saccarosio  
 C) la soluzione contenente saccarosio non può essere portata all'ebollizione  
 D) in quella contenente NaCl

### 7. Soluzione

La massa molare del saccarosio  $C_{12}H_{22}O_{11}$  è:  $12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16 = 342$  g/mol, quindi 3,40 g sono 0,01 mol.

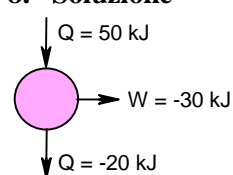
La massa molare di NaCl è:  $23 + 35,45 = 58,45$  g/mol, quindi 0,58 g sono 0,01 mol, ma il doppio di ioni.

Dato che l'innalzamento ebullioscopico è proporzionale al numero di particelle sciolte in acqua, nella soluzione con NaCl le particelle sono il doppio, quindi questa soluzione bolle a temperatura maggiore. (Risposta D)

8. Un sistema chiuso, in cui non avvengono reazioni chimiche, subisce una serie di processi che lo riportano nello stato iniziale. In uno di questi processi, il sistema cede 20 kJ all'ambiente, mentre in un altro ne acquista 50. Tutti gli altri processi sono adiabatici. Quale lavoro ha svolto il sistema alla fine delle trasformazioni e qual è la sua variazione di energia interna?

- A)  $W = -30$  kJ;  $\Delta U = 0$   
 B)  $W = 30$  kJ;  $\Delta U = -30$  kJ  
 C)  $W = 70$  kJ;  $\Delta U = 70$  kJ  
 D)  $W = 70$  kJ;  $\Delta U = -70$  kJ

### 8. Soluzione



L'energia interna è una funzione di stato, quindi, se il sistema torna allo stato iniziale, deve valere:  $\Delta U = 0$ . (Risposta A)

Per il primo principio  $\Delta U = Q - W = 0$  segue che:  $Q = W$  (calore assorbito = lavoro fatto)  
 Il calore assorbito è:  $Q = 50 - 20 = 30$  kJ. Quindi, il sistema deve aver compiuto un lavoro  $W = 30$  kJ. Nella risposta A, il lavoro è  $W = -30$  kJ perché, nella convenzione egoistica, si considera positivo il lavoro subito. (Risposta A)

9. La costante cinetica  $k$  per una data reazione del primo ordine è  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $10^\circ\text{C}$ . L'energia di attivazione vale  $100,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A  $20^\circ\text{C}$  il valore di  $k$  è:

- A)  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$       B)  $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$       C)  $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$       D)  $-3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

### 9. Soluzione

Dall'equazione di Arrhenius:  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  si può ricavare  $A$ :  $A = k e^{\frac{E_a}{RT}} = 8,5 \cdot 10^{-3} e^{\frac{100000}{8,31 \cdot 283}} = 2,49 \cdot 10^{16}$

Ora si può ricavare  $k_1$  a  $20^\circ\text{C}$  (293 K):  $k_1 = A e^{\frac{-E_a}{RT}} = 2,49 \cdot 10^{16} e^{\frac{-100000}{8,31 \cdot 293}}$        $k_1 = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .      (Risposta B)  
(A temperature maggiori la velocità aumenta; il solo valore di  $k$  aumentato è  $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ )

10. La reazione  $A + B \rightarrow C$  segue una cinetica globale del secondo ordine, mentre è di primo ordine rispetto a ciascuno dei reagenti. In un sistema in cui la concentrazione di A è  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  e la concentrazione di B è  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ , la velocità di reazione è  $4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Quale sarebbe la velocità di reazione se si raddoppiasse la concentrazione di entrambi i reagenti?

- A)  $8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$       B) rimarrebbe invariata      C)  $40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$       D)  $16 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

### 10. Soluzione

La velocità è:  $v = k [A] [B]$ . Raddoppiando le concentrazioni la velocità diventa:  $v_1 = k 2[A] 2[B] = 4k [A] [B]$   
La nuova velocità è:  $v_1 = 4v = 4 \cdot 4 = 16 \text{ M/s}$ .      (Risposta D)

11. Si consideri la reazione all'equilibrio:  $\text{Ni}_{(s)} + 4 \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$        $\Delta H^\circ = -161 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Per spostare la reazione verso destra, si può:

- A) diminuire la temperatura e/o diminuire la pressione  
B) aumentare la temperatura e/o aumentare la pressione  
C) diminuire la temperatura e/o aumentare la pressione  
D) temperatura e pressione non influenzano l'equilibrio

### 11. Soluzione

La reazione è esotermica ( $\Delta H < 0$ ) quindi, diminuendo la temperatura, l'equilibrio si sposta più a destra. (A e C)  
Nella reazione diminuiscono le moli in fase gassosa ( $4 \rightarrow 1$ ), quindi diminuisce la pressione: un aumento di pressione sposta la reazione a destra.      (Risposta C)

12. Alla pressione di  $2,05 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ed alla temperatura di  $341 \text{ K}$ , la densità dell'argon (Ar) è  $1,59 \text{ g/L}$ . Calcolare la massa molecolare di un gas Y, che ha una densità di  $1,98 \text{ g/L}$  nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione.

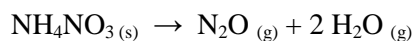
- A)  $51,9 \text{ u}$       B)  $54,2 \text{ u}$       C)  $49,7 \text{ u}$       D)  $33,7 \text{ u}$

### 12. Soluzione

Nelle stesse condizioni, la massa molecolare  $M$  di un gas è proporzionale alla sua densità.

$M_Y : d_Y = M_{Ar} : d_{Ar}$        $M_Y = M_{Ar} \cdot d_Y/d_{Ar} = 39,95 \cdot 1,98/1,59 = 49,7 \text{ u}$ .      (Risposta C)

13. Introducendo  $2,00$  moli di  $\text{NH}_4\text{NO}_3_{(s)}$  in un recipiente vuoto di  $10,0 \text{ L}$ , e riscaldando a  $200^\circ\text{C}$ , avviene la reazione:



All'equilibrio, la pressione dei due gas, è  $1,50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  a  $200^\circ\text{C}$ . Calcolare quante moli di  $\text{NH}_4\text{NO}_3_{(s)}$  rimangono indecomposte.

- A)  $1,01 \text{ mol}$       B)  $1,87 \text{ mol}$       C)  $0,98 \text{ mol}$       D)  $0,65 \text{ mol}$

### 13. Soluzione

Nella reazione data:  $\text{NH}_4\text{NO}_3_{(s)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

moli iniziali (mol)      2      0      0

moli finali (mol)       $2-x$        $x$        $2x$       Moli finali gassose =  $x + 2x = 3x$

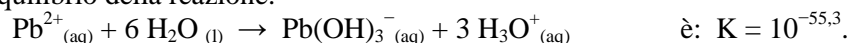
La pressione finale in atm è:  $P = 1,50 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5 = 1,48 \text{ atm}$ . La temperatura è:  $T = 200 + 273 = 473 \text{ K}$ .

Le moli finali si ottengono dalla legge dei gas:  $n = PV/RT = (1,48 \cdot 10) / (0,0821 \cdot 473) = 0,381 \text{ mol}$

Da qui possiamo calcolare la quantità ( $x$ ) di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  che reagisce:  $3x = 0,381$        $x = 0,127 \text{ mol}$ .

Le moli finali di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  indecomposte sono:  $2 - x = 2 - 0,127 = 1,87 \text{ mol}$ .      (Risposta B)

14. La costante di equilibrio della reazione:

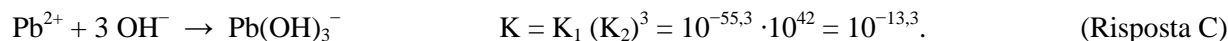
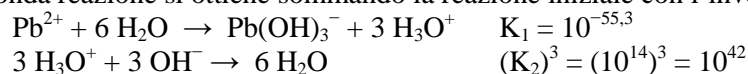


Calcolare la costante di equilibrio della reazione:  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 3 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_3^{-}_{(\text{aq})}$

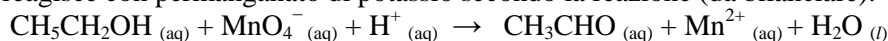
- A)  $10^{-18,6}$       B)  $10^{-23,1}$       C)  $10^{-13,3}$       D)  $10^{-22,4}$

#### 14. Soluzione

La seconda reazione si ottiene sommando la reazione iniziale con l'inverso della dissociazione dell'acqua:



15. L'alcol etilico reagisce con permanganato di potassio secondo la reazione (da bilanciare):



Calcolare quante moli di  $\text{CH}_3\text{CHO}$  si ottengono mettendo a reagire etanolo in eccesso in 37,00 mL di una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  0,0500 M.

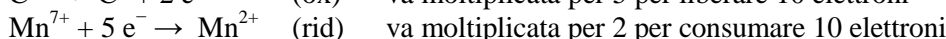
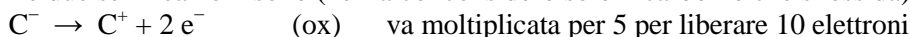
- A) 0,00121 mol      B) 0,00543 mol      C) 0,00712 mol      D) 0,00462 mol

#### 15. Soluzione

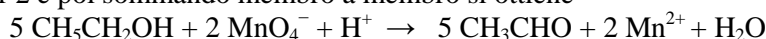
In realtà  $\text{KMnO}_4$  ossida l'etanolo ad acido acetico e la reazione non si può fermare allo stadio di aldeide.

Per puro esercizio eseguiamo comunque i calcoli.

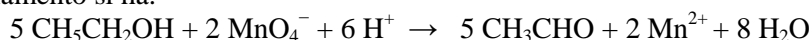
Le due semireazioni sono (nell'alcol considero solo il carbonio che si ossida):



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



Completando il bilanciamento si ha:



coefficienti	2	5
moli (mol)	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$4,63 \cdot 10^{-3}$

Le moli di  $\text{KMnO}_4$  sono:  $n = M V = 0,05 \cdot 0,037 = 1,85 \cdot 10^{-3}$  mol. Le moli di acetaldeide  $\text{CH}_3\text{CHO}$  che si ottengono sono 5/2 di queste:  $1,85 \cdot 10^{-3} \cdot 5/2 = 4,63 \cdot 10^{-3}$  mol (0,00463 mol). (Risposta D?)

16. Se la composizione dell'aria è 21% (v/v) di  $\text{O}_2_{(\text{g})}$  e 79% di  $\text{N}_2_{(\text{g})}$ , quanti kg di aria occorre prelevare per avere 1 mole di  $\text{O}_2$ ?

- A) 0,287 kg      B) 0,530 kg      C) 0,137 kg      D) 0,107 kg

#### 16. Soluzione

Nei gas volumi e moli sono proporzionali, quindi in 100 moli d'aria vi sono 21 mol di  $\text{O}_2$  e 79 mol di  $\text{N}_2$ .

Per ogni mole di  $\text{O}_2$  (32 g) vi sono:  $79/21 = 3,76$  mol di  $\text{N}_2$  (che pesano:  $3,76 \cdot 28 = 105,3$  g)

La massa di aria che contiene 1 mol di  $\text{O}_2$  è:  $32 \text{ g } (\text{O}_2) + 105,3 \text{ g } (\text{N}_2) = 137 \text{ g } (0,137 \text{ kg}). \quad (\text{Risposta C})$

17. Una miscela gassosa formata da 60% (v/v) di  $\text{CH}_4$  e 40% (v/v) di  $\text{CO}_2$  si trova alla pressione di  $3,07 \cdot 10^5$  Pa. Calcolare la pressione parziale di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ .

- A)  $p(\text{CH}_4) = 1,13 \cdot 10^5$  Pa;  $p(\text{CO}_2) = 1,53 \cdot 10^5$  Pa      B)  $p(\text{CH}_4) = 1,84 \cdot 10^5$  Pa;  $p(\text{CO}_2) = 1,23 \cdot 10^5$  Pa  
 C)  $p(\text{CH}_4) = 3,80 \cdot 10^5$  Pa;  $p(\text{CO}_2) = 2,19 \cdot 10^5$  Pa      D)  $p(\text{CH}_4) = 2,14 \cdot 10^5$  Pa;  $p(\text{CO}_2) = 1,96 \cdot 10^5$  Pa

#### 17. Soluzione

Nei gas, volumi e moli sono proporzionali: il 60% delle moli del gas è metano, quindi il 60% della pressione è dovuta al metano:  $p(\text{CH}_4) = x(\text{CH}_4) P = 0,6 \cdot 3,07 \cdot 10^5 = 1,84 \cdot 10^5$  Pa. (Risposta B)

18. Calcolare il pH di una soluzione satura di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

- A) 12,4      B) 11,5      C) 10,9      D) 13,0

#### 18. Soluzione

Il  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ha  $K_{\text{ps}} = 7,9 \cdot 10^{-6}$  da cui può calcolare  $[\text{OH}^-]$ . Data la reazione:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{2} [\text{OH}^-][\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]^3 \quad \text{da cui: } [\text{OH}^-] = (2 K_{\text{ps}})^{1/3} = (15,8 \cdot 10^{-6})^{1/3}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{pOH} = 1,6 \quad \text{pH} = 14 - 1,6 = 12,4. \quad (\text{Risposta A})$$

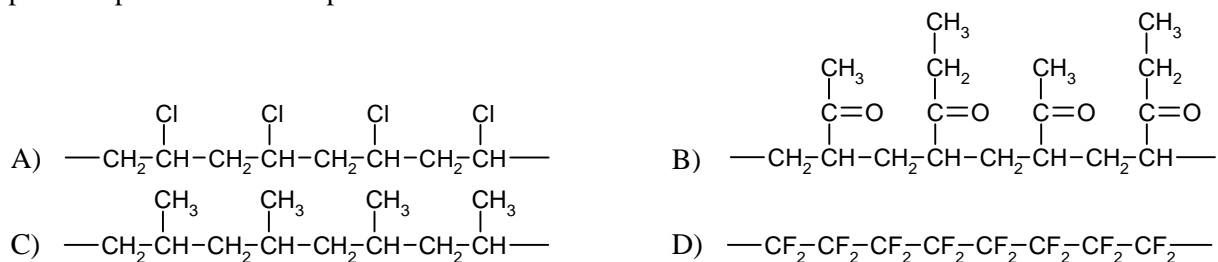
19. Una miscela racemica:

- A) può essere risolta tramite distillazione frazionata  
 B) può essere risolta solo tramite cristallizzazione  
 C) può essere risolta tramite cromatografia chirale  
 D) non può essere risolta

### 19. Soluzione

I due enantiomeri di una miscela racemica sono identici in tutti i comportamenti chimici e fisici a parte quelli con altre sostanze chirali. Sono distinguibili, al polarimetro, per il comportamento con la luce polarizzata e, in una cromatografia, per come interagiscono con le molecole della fase stazionaria chirale. (Risposta C)

20. Un polimero da utilizzare per le lenti a contatto deve essere sufficientemente idrofilo. Quale dei seguenti polimeri potrebbe essere il più adatto?



### 20. Soluzione

I polimeri C e D sono apolari e idrofobi. Il polimero A, anche se il legame C-Cl è polare, non è idrofilo perché non fa legami idrogeno con l'acqua.

Resta il polimero B che ha un carbonile su ogni unità ripetente. L'ossigeno del carbonile può fare legami idrogeno con l'acqua e può rendere il polimero abbastanza idrofilo per gli scopi richiesti. (Risposta B)

21. Che cosa succede se si aggiunge gradualmente una soluzione di NaOH ad una soluzione contenente  $\text{Zn}^{2+}$ ?

- A) nulla, gli ioni citati rimangono in soluzione  
 B) arrivati al pH adatto, comincia a precipitare idrossido di zinco,  $\text{Zn(OH)}_2$ , poi più nulla  
 C) inizialmente precipita  $\text{Zn(OH)}_2$  ma, continuando ad aggiungere soda, il precipitato si scioglie per formazione del tetraidrossozincato,  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$   
 D) non si forma precipitato a nessun valore di pH a causa della formazione del tetraidrossozincato

### 21. Soluzione

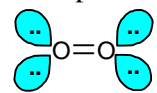
Dato che  $\text{Zn(OH)}_2$  è poco solubile ( $K_{ps} = 4,5 \cdot 10^{-17}$ ), a pH moderatamente basico precipita, ma, a pH più elevato, l'idrossido  $\text{Zn(OH)}_2$  si scioglie per formare il tetraidrossozincato  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . (Risposta C)

22. Quale delle seguenti specie è diamagnetica?

- A)  $\text{O}_2$                       B) NO                      C)  $\text{Cu}^+$                       D)  $\text{ClO}_2$

### 22. Soluzione

Una specie diamagnetica ha tutti gli elettroni appaiati e quindi ha lo spin elettronico risultante uguale a zero.



La molecola  $\text{O}_2$  è descritta in modo diverso dalle teorie VB e MO. Secondo VB gli ossigeni sono ibridati  $\text{sp}^2$ , formano il legame pi greco usando l'orbitale  $2p\pi$ , formano il legame sigma usando uno degli orbitali ibridi  $\text{sp}^2$  e nei due restanti orbitali  $\text{sp}^2$  ospitano due coppie di non legame. Secondo

VB tutti gli elettroni sono appaiati, quindi la molecola  $\text{O}_2$  è diamagnetica e deve essere respinta da un magnete. In realtà le molecole di  $\text{O}_2$  sono attratte da un magnete, quindi sono paramagnetiche. La teoria MO spiega questo comportamento disponendo 2 elettroni in due diversi orbitali pi greco di antilegame. In questo modo gli elettroni spaiati generano il paramagnetismo e producono una forza attrattiva allineandosi col campo magnetico applicato. Le molecole NO e  $\text{ClO}_2$  hanno un numero dispari di elettroni e sono radicaliche e paramagnetiche senza incertezze.

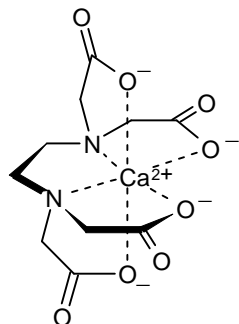
Resta  $\text{Cu}^+$ . Sappiamo che Cu è ad un passo dal riempire completamente gli orbitali 3d, quindi svuota parzialmente l'orbitale 4s e si presenta nella configurazione  $3d^{10} 4s^1$ . La configurazione di  $\text{Cu}^+$  potrebbe essere  $3d^{10}$  e allora sarebbe diamagnetico, ma potrebbe anche essere  $3d^8 4s^2$  (come Ni) e allora sarebbe paramagnetico.

A questa domanda si può solo rispondere per esclusione: dato che A, B, D sono escluse, resta C. (Risposta C)

23. L'EDTA ha la capacità di formare complessi di coordinazione con gli ioni metallici, ma deve essere deprotonato. Gli ioni, infatti, si legano alla forma:

- A) monodeprotonata dell'acido formando complessi tetraedrici
- B) dideprotonata dell'acido formando complessi ottaedrici
- C) trideprotonata dell'acido formando complessi planari quadrati
- D) tetradeprotonata dell'acido formando complessi ottaedrici

**23. Soluzione**



I cationi, come il  $\text{Ca}^{2+}$  della figura, si legano alla forma tetradeprotonata dell'acido e ai due atomi di azoto.

Si legano, quindi, con sei legandi formando complessi ottaedrici.

(Risposta D)

24. La formazione del complesso di coordinazione tra  $\text{Cr}(0)$  e  $\text{CO}$  rispetta la regola dei 18 elettroni. Quale formula bruta ha tale complesso?

- A)  $\text{Cr}(\text{CO})_5$
- B)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$
- C)  $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$
- D)  $\text{Cr}(\text{CO})_4$

**24. Soluzione**

Dato che il cromo ha 6 elettroni negli orbitali di valenza 3d e 4s, per arrivare a 18 elettroni deve acquistarne 12. Quindi, deve coordinare 6 molecole di monossido di carbonio  $\text{CO}$ .

(Risposta B)

25. L'aggiunta di quale di queste sostanze ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ) è in grado di modificare il valore della solubilità di  $\text{CuS}$  in acqua, non tenendo conto di effetti dovuti alla forza ionica?

- A)  $\text{HCl}$ ;  $\text{CuCl}_2$
- B)  $\text{CuCl}_2$
- C)  $\text{HCl}$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{CuCl}_2$
- D)  $\text{NH}_3$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{CuCl}_2$

**25. Soluzione**

Tutti e quattro i composti influenzano la solubilità di  $\text{CuS}$ .  $\text{HCl}$  e  $\text{NH}_3$  modificano il pH della soluzione e quindi influenzano la quantità di  $\text{S}^{2-}$ .  $\text{AgNO}_3$  sottrae all'equilibrio  $\text{S}^{2-}$  facendolo precipitare come  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

$\text{CuCl}_2$  introduce altro  $\text{Cu}^{2+}$ .

(Risposta C)

26. Due soluzioni ideali di ugual volume sono separate da una parete permeabile alle sole molecole d'acqua. La temperatura e la pressione ai due lati della parete sono uguali. La prima contiene solo 1 g di urea,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ . La seconda contiene solo glucosio,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Calcolare quanti grammi di glucosio sono sciolti nella seconda soluzione.

- A) circa 1 g
- B) il sistema descritto non può essere termodinamicamente stabile
- C) circa 3 g
- D) i dati forniti non consentono di rispondere

**26. Soluzione**

Dato che urea e glucosio non si dissociano, le due soluzioni devono contenere lo stesso numero di moli.

Le masse molari sono:  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ( $12 + 4 + 28 + 16 = 60$  g/mol;  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ( $6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16 = 180$  g/mol).

Dato che la MM del glucosio è tre volte maggiore, la sua quantità deve essere tripla (3 g).

(Risposta C)

27. Per una certa reazione  $\Delta H^\circ = -210$  kJ mol<sup>-1</sup> mentre  $\Delta S^\circ$  è trascurabile rispetto a  $\Delta H^\circ$ . Quindi, in condizioni standard, il valore della costante di equilibrio della reazione:

- A) è maggiore di 1
- B) è inferiore a 1
- C) ha valore negativo
- D) è pari a zero

**27. Soluzione**

Dato che vale  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , se  $\Delta S^\circ$  è trascurabile,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$ . Se  $\Delta H^\circ < 0$ , anche  $\Delta G^\circ < 0$ .

Quindi la reazione è spontanea e si ha  $K > 1$ .

Questo si può dedurre anche dalla:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ . Se  $\Delta G^\circ < 0$ ,  $\ln K > 0$ ,  $K > 1$ .

(Risposta A)

**28.** La reazione elementare  $A \rightarrow P$  segue una legge cinetica del primo ordine. Durante 10 minuti di decorso della reazione, la concentrazione di A si riduce da 0,010 M a 0,005 M. Quanti minuti sono necessari per ridurre la concentrazione di A da 0,004 M a 0,001 M?

- A) i dati non sono sufficienti per rispondere  
 B) 20 minuti  
 C) 6 minuti  
 D) 4 minuti

**28. Soluzione**

In una reazione del primo ordine, il tempo di dimezzamento è costante. Se la concentrazione dimezza in 10 minuti, per diventare  $\frac{1}{4}$  (dimezzare due volte) serve un tempo doppio:  $2 \cdot 10 = 20$  minuti. (Risposta B)

**29.** L'entalpia standard di combustione del cicloesene è  $-45,7 \text{ kJ g}^{-1}$ , e quella del cicloesano è  $-46,6 \text{ kJ g}^{-1}$ . L'entalpia standard di formazione dell'acqua liquida è  $-15,9 \text{ kJ g}^{-1}$ . L'entalpia standard di idrogenazione del cicloesene a cicloesano è quindi:

- A) circa  $-1,4 \text{ kJ g}^{-1}$   
 B) circa  $1,0 \text{ kJ g}^{-1}$   
 C) circa  $-3,0 \text{ kJ g}^{-1}$   
 D) i dati non sono sufficienti per rispondere

**29. Soluzione**

Le masse molari sono:  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  ( $72 + 10 = 82 \text{ g/mol}$ );  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  ( $72 + 12 = 84 \text{ g/mol}$ );  $\text{H}_2\text{O}$  ( $18 \text{ g/mol}$ )

La combustione del cicloesene è:  $\text{C}_6\text{H}_{10} + 8,5 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O}$   $\Delta H^\circ = -45,7 \text{ kJ g}^{-1}$

La combustione del cicloesano è:  $\text{C}_6\text{H}_{12} + 9 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$   $\Delta H^\circ = -46,6 \text{ kJ g}^{-1}$

Per avere la reazione di idrogenazione del cicloesene a cicloesano, si deve sommare la prima reazione con l'inverso della seconda e aggiungere la reazione di formazione di una molecola d'acqua:

$\text{C}_6\text{H}_{10} + 8,5 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O}$   $\Delta H^\circ = -45,7 \cdot 82 = -3748 \text{ kJ mol}^{-1}$

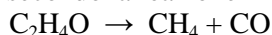
$6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + 9 \text{ O}_2$   $\Delta H^\circ = +46,6 \cdot 84 = +3914 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{H}_2 + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$   $\Delta H^\circ = -15,9 \cdot 18 = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$

----- sommando membro a membro si ottiene:

$\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$   $\Delta H^\circ = -3748 + 3914 - 286 = -120 \text{ kJ mol}^{-1} / 82 = -1,46 \text{ kJ g}^{-1}$ . (Risposta A)

**30.** A  $520^\circ\text{C}$  l'aldeide acetica si decompone secondo la reazione in fase gassosa:



In un sistema di reazione in cui la concentrazione iniziale di aldeide è  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ , la velocità iniziale della reazione è  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , mentre in un sistema in cui la concentrazione iniziale è  $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ , la velocità iniziale è  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Si può quindi dedurre che:

- A) la reazione è del primo ordine  
 B) la reazione è di ordine zero  
 C) la reazione è del secondo ordine  
 D) nessuna opzione è valida

**30. Soluzione**

Quando la concentrazione raddoppia ( $0,2 \rightarrow 0,4$ ), la velocità quadruplica ( $1 \rightarrow 4$ ), quindi la reazione è del secondo ordine:  $v = k [\text{A}]^2$ . Infatti, con concentrazione doppia, si ha:  $v_1 = k (2[\text{A}])^2 = 4 k [\text{A}]^2 = 4 v$ . (Risposta C)

**31.** In un processo che avviene senza variazione di volume, il calore scambiato dal sistema termodinamico è pari alla:

- A) variazione di entalpia del sistema  
 B) variazione di energia interna del sistema  
 C) variazione di energia di Gibbs del sistema  
 D) nessuna delle precedenti

**31. Soluzione**

Per il primo principio  $\Delta U = Q - W$ . Se il processo avviene senza variazione di volume, il lavoro è zero ( $W = 0$ ) e quindi  $\Delta U = Q$  cioè il calore scambiato è uguale alla variazione di energia interna. (Risposta B)

32. I solidi cristallini perfetti, al tendere a 0 della temperatura assoluta, mostrano:

- A) capacità termica tendente a zero
- B) entalpia tendente a zero
- C) entropia costante
- D) entropia tendente a infinito

### 32. Soluzione

Al tendere allo zero assoluto della temperatura, i solidi cristallini perfetti si dispongono nello stato di minore energia. Dato che questo è il solo stato possibile, si assume che il disordine sia zero cioè che l'entropia del sistema sia zero. Anche la capacità termica diventa zero, infatti basta una quantità infinitesima di energia per perturbare il sistema. La capacità termica nei pressi dello zero assoluto è proporzionale a  $T^3$ . (Risposta A)

33. 13 g di un gas introdotti in un recipiente del volume di 4 L esercitano una pressione di  $3,04 \cdot 10^5$  Pa, alla temperatura di  $42^\circ\text{C}$ . Il gas potrebbe essere:

- A) azoto
- B) ossigeno
- C) vapor d'acqua
- D) anidride carbonica

### 33. Soluzione

La pressione in atm è:  $P = 3,04 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5 = 3,0$  atm. La temperatura è:  $T = 42 + 273 = 315$  K

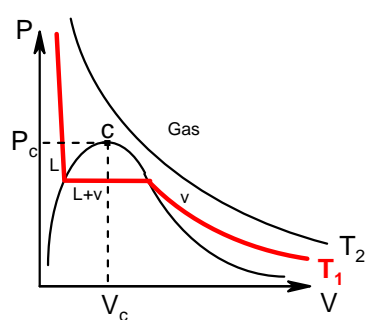
Dalla legge dei gas si ricavano le moli:  $n = PV/RT = (3,0 \cdot 4) / (0,0821 \cdot 315) = 0,464$  mol.

La massa molare del gas è  $13/0,464 = 28$  g/mol. Il gas è azoto  $\text{N}_2$  ( $14 + 14 = 28$  g/mol). (Risposta A)

34. In un processo di espansione isoterma di una sostanza esiste un intervallo di volume del sistema in cui la pressione non cambia. Ciò significa che:

- A) la temperatura è superiore alla temperatura critica
- B) la sostanza è un gas ideale
- C) in quell'intervallo di volume la pressione è uguale alla pressione critica
- D) la temperatura è inferiore alla temperatura critica

### 34. Soluzione



Qui a lato è riportato il grafico P/V di un gas reale. Durante l'espansione isoterma alla temperatura  $T_1$ , la sostanza all'inizio è liquida (L). Al diminuire della pressione, inizia a bollire ed il liquido è in equilibrio col proprio vapore (L+v). In questo tratto, la pressione resta costante fino a quando tutto il liquido è passato alla fase vapore, mentre il volume aumenta molto.

Infine, rimane solo vapore che si espande lungo un'iperbole isoterma a  $T_1$ . Questo è quanto accade al di sotto della temperatura critica, mentre, al di sopra del punto critico C, la sostanza alla temperatura  $T_2$  è sempre gassosa e la curva, nel grafico, passa sopra la zona di esistenza del liquido. (Risposta D)

35. Due recipienti, inizialmente a  $20^\circ\text{C}$ , contengono rispettivamente 100 g di benzene e 100 g di etanolo. A ciascuno di essi, separatamente, si forniscono 1000 J sotto forma di calore. Quale sarà la differenza di temperatura tra i due recipienti quando entrambi avranno raggiunto la propria temperatura di equilibrio?

La capacità termica del benzene in condizioni standard è  $1,05 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , quella dell'etanolo è  $2,42 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

- A)  $18,8^\circ\text{C}$
- B)  $5,4^\circ\text{C}$
- C)  $42,3^\circ\text{C}$
- D)  $10,9^\circ\text{C}$

### 35. Soluzione

Il calore fornito produce un aumento di temperatura secondo la formula:  $Q = c m \Delta T$  da cui:  $\Delta T = Q/c m$

Per il benzene:  $\Delta T_1 = Q/c m = 1000/1,05 \cdot 100 = 9,52^\circ\text{C}$ . Per l'etanolo:  $\Delta T_2 = Q/c m = 1000/2,42 \cdot 100 = 4,13^\circ\text{C}$ .

La differenza di temperatura tra i due è:  $9,52 - 4,13 = 5,37^\circ\text{C} = 5,4^\circ\text{C}$ . (Risposta B)



**36.** La decomposizione dell'ammoniaca a caldo, utilizzando tungsteno come catalizzatore, segue una cinetica di ordine zero. In un esperimento la pressione parziale dell'ammoniaca, in 1000 s, diminuisce da 20 kPa a 10 kPa. Quanti secondi, in totale, sono necessari per ridurre la pressione fino a 2,5 kPa?

- A) 3000 s                      B) 1750 s                      C) 1250 s                      D) 1500 s

### 36. Soluzione

Qui bisogna 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:  $v = k A$                        $\ln(A_0/A) = kt$                        $t_{1/2} = (\ln 2)/k$

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

Nelle reazioni di ordine zero  $\Delta A/t = k$ . Dato che le moli sono proporzionali alla pressione, si può scrivere:

$(20 - 10)/1000 = (20 - 2,5)/t$  da cui si ricava:  $t = 1000 \cdot 17,5/10 = 1750$  s. (Risposta B)

**37.** Il composto  $A_2$  reagisce con B per produrre P. La legge cinetica ottenuta sperimentalmente è compatibile con il seguente meccanismo di reazione:

- 1)  $A_2 \rightarrow 2 A$
- 2)  $A + B \rightarrow P$

dove A è un intermedio di reazione e la seconda reazione è molto più lenta della prima. La legge cinetica determinata sperimentalmente è:

A)  $v = k [A_2][B]^{1/2}$

B)  $v = k [A_2][B]$

C) i dati non sono sufficienti

D)  $v = k [B](K [A_2])^{1/2}$

### 37. Soluzione

La legge cinetica dettata dallo stadio lento è:  $v = k [A][B]$  La concentrazione [A] non è nota e la si ottiene dalla prima reazione nella quale vale:  $K = [A]^2/[A_2]$  da cui:  $[A]^2 = K [A_2]$   $[A] = (K [A_2])^{1/2}$ .

La legge cinetica, quindi, diventa:  $v = k [B](K [A_2])^{1/2}$ . (Risposta D)

**38.** Il dibromoetano ( $C_2H_4Br_2$ ) ed il dibromopropano ( $C_3H_6Br_2$ ) a 85 °C formano una soluzione ideale e possiedono, rispettivamente, tensione di vapore pari a  $2,37 \cdot 10^4$  Pa e  $1,69 \cdot 10^4$  Pa. Calcolare la frazione molare di dibromopropano in una soluzione che, a 85 °C, è in equilibrio con una miscela gassosa equimolare delle due sostanze.

A) 0,58

B) 0,50

C) 0,42

D) i dati non sono sufficienti

### 38. Soluzione

Se la miscela gassosa è equimolare, significa che il componente con tensione di vapore minore (dibromopropano) è presente in maggiore quantità. L'unica risposta sopra 0,5 è A: 0,58. (Risposta A)

Per esercizio risolviamo il problema in modo completo.

La pressione parziale  $p_A$  di un componente è data dalla sua tensione di vapore per la frazione molare:  $p_A = P_A x_A$ .

Dato che moli e pressione sono proporzionali, in una miscela gassosa equimolare di A e B le due pressioni parziali sono uguali:  $p_A = p_B$ . Quindi vale:  $P_A x_A = P_B x_B$   $P_B x_B = P_A (1 - x_B)$   $P_B x_B = P_A - P_A x_B$

$x_B (P_A + P_B) = P_A$  da cui:  $x_B = P_A/(P_A + P_B) = 2,37 \cdot 10^4/(2,37 + 1,69) \cdot 10^4 = 0,58$ .

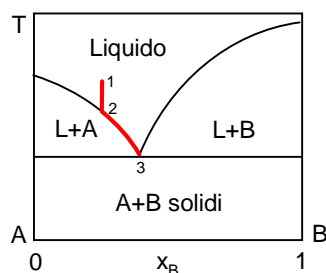
**39.** Due sostanze, A e B, sono completamente miscibili in fase liquida e completamente immiscibili in fase solida. Raffreddando a pressione costante una miscela liquida delle due sostanze, si osserva la formazione di A solido mentre la fase liquida si arricchisce di B. Continuando a sottrarre calore al sistema, la temperatura raggiunge un valore costante, si inizia a formare anche B solido e la composizione del liquido rimane invariata. Ciò significa che:

A) il sistema non prevede un punto eutettico

B) il sistema prevede un punto eutettico; la fase liquida iniziale ha una composizione più ricca in B rispetto alla composizione eutettica

C) il sistema prevede un punto eutettico; la fase liquida iniziale ha la composizione eutettica

D) il sistema prevede un punto eutettico; la fase liquida iniziale ha una composizione più ricca in A rispetto alla composizione eutettica

**39. Soluzione**

Raffreddando il liquido, dal punto 1 si arriva al punto 2 dove inizia a separarsi A solido.

La fase liquida si arricchisce in B e segue la curva fino al punto 3 lungo la quale continua a separarsi A solido.

Nel punto 3 (eutettico) la composizione della fase liquida non cambia più e si separano A e B solidi nella stessa percentuale presente nella fase liquida.

Questa è la temperatura più bassa di fusione di una miscela di A e B solidi. Il liquido iniziale era più ricco in A rispetto alla composizione eutettica. (Risposta D)

**40.** Alla pressione di  $1 \cdot 10^5$  Pa il cloroformio bolle a  $61,7^\circ\text{C}$ , con una variazione entalpica pari a  $29,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Qual è l'entropia di vaporizzazione del cloroformio a  $61,7^\circ\text{C}$ ?

- A)  $-87,8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 B)  $87,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 C)  $-87,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 D)  $87,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

**40. Soluzione**

Al punto di ebollizione, le due fasi liquida e vapore sono in equilibrio, quindi il  $\Delta G$  della trasformazione è zero. Dalla relazione  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  si ottiene:  $\Delta H = T\Delta S$  e quindi:  $\Delta S = \Delta H/T$  ( $T = 61,7 + 273 = 334,7 \text{ K}$ )  
 $\Delta S = 29400/334,7 = 87,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . (Risposta B)

**41.** Una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$  è adatta per determinare, con una titolazione acido-base, la concentrazione di una soluzione di HCN?

- A) sì  
 B) no  
 C) dipende dalla concentrazione di HCN  
 D) dipende dalla concentrazione di  $\text{NH}_3$

**41. Soluzione**

$\text{NH}_3$  non è adatta perché non è abbastanza basica per titolare HCN, infatti:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_b(\text{CN}^-) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ . Per vedere il punto di equivalenza è necessario che sia ben netto il salto verso l'alto del pH, nel grafico pH/equivalenti di base, dopo la zona di tampone  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  ( $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$ ). (Risposta B)

**42.** Calcolare quante moli di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  occorre aggiungere a  $0,500 \text{ L}$  di una soluzione acquosa  $0,100 \text{ M}$  di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  per preparare  $0,500 \text{ L}$  di una soluzione tampone a  $\text{pH} = 7,0$ . (Si trascurino le variazioni di volume).

- A)  $0,044 \text{ mol}$   
 B)  $0,057 \text{ mol}$   
 C)  $0,031 \text{ mol}$   
 D)  $0,087 \text{ mol}$

**42. Soluzione**

La  $K_a$  di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  è  $6,2 \cdot 10^{-8}$ , quindi:  $\text{p}K_a = -\log K_a = 7,2$ . Per esercizio, ricaviamo il pH di una soluzione tampone. Dalla reazione:  $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$  si ha:  $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$   $[\text{H}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$   
 Passando ai logaritmi:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$  da cui:  $\log [\text{HA}]/[\text{A}^-] = \text{p}K_a - \text{pH} = 7,2 - 7,0 = 0,2$   
 $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 10^{0,2}$   $[\text{A}^-] = [\text{HA}]/10^{0,2}$   $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = [\text{NaH}_2\text{PO}_4]/10^{0,2}$   
 $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,1/10^{0,2} = 0,0631 \text{ mol/L}$  quindi in  $500 \text{ mL}$ :  $0,0315 \text{ mol}$ . (Risposta C)

**43.** Ad una soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  vengono aggiunti  $23,0 \text{ mL}$  di una soluzione acquosa di  $\text{HCl}$   $0,150 \text{ M}$ . Il pH della soluzione finale è  $4,5$ . Calcolare le moli di solfito nella soluzione.

- A)  $0,00775 \text{ mol}$     B)  $0,00694 \text{ mol}$     C)  $0,00433 \text{ mol}$     D)  $0,00345 \text{ mol}$

**43. Soluzione**

Le moli di  $\text{HCl}$  sono:  $n = M V = 0,15 \cdot 23 = 3,45 \text{ mmol}$ . Queste hanno formato  $3,45 \text{ mmol}$  di  $\text{NaHSO}_3$ .

$\text{NaHSO}_3$  ha  $K_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$  quindi  $\text{p}K_a = 7,2$ . Il pH di una soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$

Si ricava:  $\log [\text{HA}]/[\text{A}^-] = \text{p}K_a - \text{pH} = 7,2 - 4,5 = 2,7$   $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 501$   $[\text{A}^-] = [\text{HA}]/501 = 3,45/501$

$[\text{A}^-] = 6,89 \cdot 10^{-3} \text{ mmoli finali}$ . Le mmoli iniziali sono  $3,45 + 0,00689 \approx 3,46 \text{ mmol}$ . (Risposta D)

$\text{HCl}$  ha trasformato quasi del tutto il solfito in bisolfito  $\text{NaHSO}_3$ .

44. Calcolare il potenziale elettrodico che assume un elettrodo di Cu (s) immerso in una soluzione satura di CuCO<sub>3</sub> a 25 °C.

- A) 0,223 V  
B) 0,188 V  
C) 0,213 V  
D) 0,195 V

#### 44. Soluzione

La concentrazione di Cu<sup>2+</sup> si ricava dalla K<sub>ps</sub> di CuCO<sub>3</sub> (2,5 · 10<sup>-10</sup>) nella reazione: CuCO<sub>3</sub> → Cu<sup>2+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
K<sub>ps</sub> = [Cu<sup>2+</sup>][CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] = [Cu<sup>2+</sup>]<sup>2</sup> da cui si ricava: [Cu<sup>2+</sup>] = K<sub>ps</sub><sup>1/2</sup> = (2,5 · 10<sup>-10</sup>)<sup>1/2</sup> = 1,58 · 10<sup>-5</sup> M.  
E = E° + (0,059/2) log[Cu<sup>2+</sup>] = 0,337 + (0,059/2) log(1,58 · 10<sup>-5</sup>) = 0,195 V. (Risposta D)

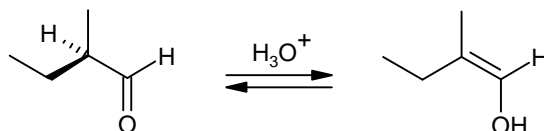
45. Una soluzione satura di un composto del calcio, CaX<sub>2</sub>(s), contiene X<sup>-</sup> in concentrazione 2,5 · 10<sup>-3</sup> M. Calcolare il prodotto di solubilità di CaX<sub>2</sub>(s).

- A) 7,8 · 10<sup>-9</sup>      B) 1,3 · 10<sup>-8</sup>      C) 5,7 · 10<sup>-10</sup>      D) 3,9 · 10<sup>-9</sup>

#### 45. Soluzione

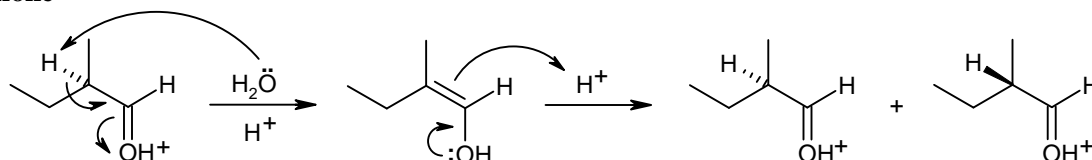
La reazione di dissociazione è: CaX<sub>2</sub> → Ca<sup>2+</sup> + 2 X<sup>-</sup>    K<sub>ps</sub> = [Ca<sup>2+</sup>][X<sup>-</sup>]<sup>2</sup>    K<sub>ps</sub> = 1/2 [X<sup>-</sup>]<sup>3</sup>  
K<sub>ps</sub> = 1/2 (2,5 · 10<sup>-3</sup>)<sup>3</sup> = 7,8 · 10<sup>-9</sup>. (Risposta A)

46. La seguente aldeide chirale subisce enolizzazione in soluzione acida. Quale sarà il risultato in termini di stereochimica?



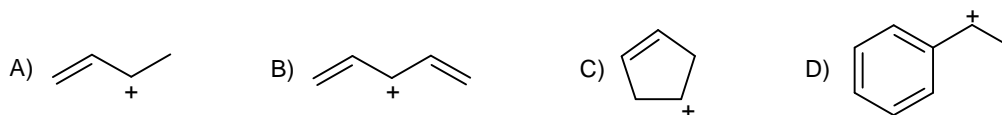
- A) inversione di configurazione dell'aldeide  
B) ritenzione di configurazione dell'aldeide  
C) formazione di un composto meso  
D) racemizzazione dell'aldeide

#### 46. Soluzione



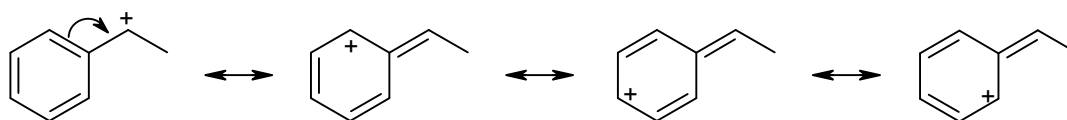
L'aldeide, con la tautomeria cheto-enolica, forma un enolo che ha perso attività ottica. Quando questo torna alla forma di aldeide, può legare l'H<sup>+</sup> sopra o sotto il piano dell'alchene formando entrambi gli enantiomeri in uguale quantità. Si dice che l'aldeide è racemizzata. (Risposta D)

47. Indicare quale dei seguenti carbocationi è più stabile.



#### 47. Soluzione

I 4 carbocationi sono tutti secondari. C è il peggiore perché non è stabilizzato dal doppio legame, troppo distante. A, B e C sono carbocationi allilici o benzilici con la carica positiva coniugata al doppio legame. Il carbocatione A è il meno stabile dei tre perché è semplicemente allilico, stabilizzato da due forme di risonanza. B è doppiamente allilico ed è stabilizzato da tre forme di risonanza. D è il più stabile perché è un carbocatione benzilico stabilizzato da 4 forme di risonanza. (Risposta D)



48. In quali condizioni è possibile trasformare il disaccaride maltosio in glucosio?

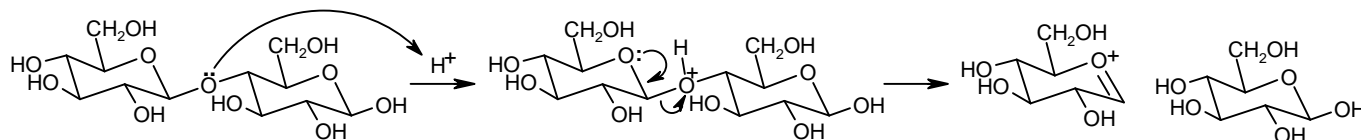
- A) in presenza di basi
- B) in presenza di acidi
- C) con un agente riducente
- D) per trattamento con l'enzima  $\beta$ -glucosidasi

#### 48. Soluzione

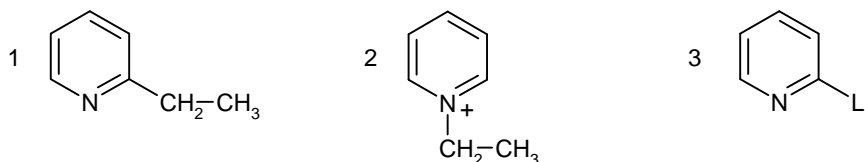
Il maltosio è un disaccaride formato da due molecole di glucosio legate da un legame acetale alfa-1,4.

L'enzima che rompe il maltosio è chiamato maltasi, mentre la  $\beta$ -glucosidasi rompe il legame beta-1,4 terminale tra molecole di glucosio, per esempio nella cellulosa (D errata).

Gli acetali sono stabili alle basi, ma labili agli acidi. Le basi non li rompono perché, sugli ossigeni dell'acetale, non trovano un  $H^+$  da strappare e non sanno catalizzare la reazione (A errata). Gli acidi, invece, protonano l'ossigeno dell'acetale, lo trasformano in un miglior gruppo uscente e così catalizzano la reazione. (Risposta B)



49. Prevedere il prodotto di reazione della piridina con il composto organometallico etilitio.



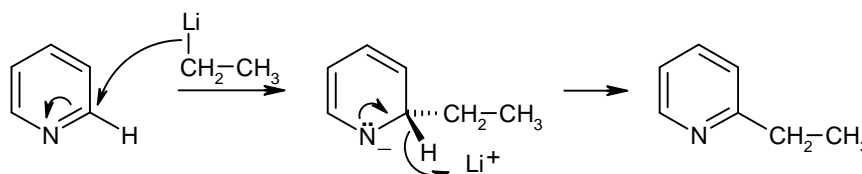
- A) 1
- B) non avviene alcuna reazione
- C) 2
- D) 3

#### 49. Soluzione

La posizione 2 dell'anello della piridina è la più povera di elettroni per l'effetto induttivo dell'azoto. I composti organometallici attaccano questa posizione mentre l'azoto assume una carica negativa.

Dall'intermedio negativo viene poi espulso uno ione idruro.

(Risposta A)

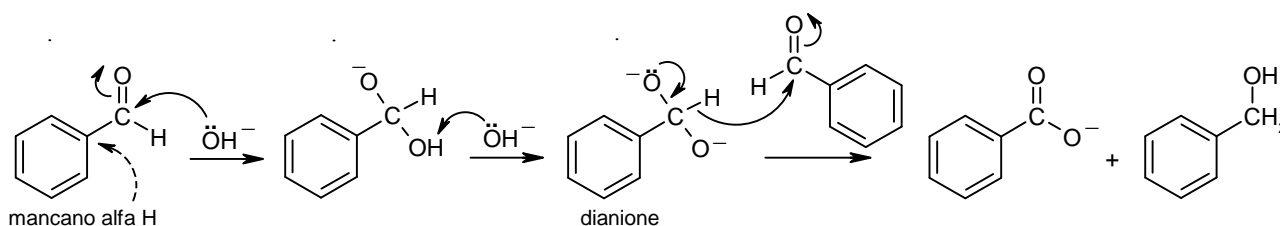


50. Trattando la benzaldeide con idrossido di sodio, si isolano come prodotti l'alcol benzilico e il benzoato di sodio. Che tipo di reazione è avvenuta?

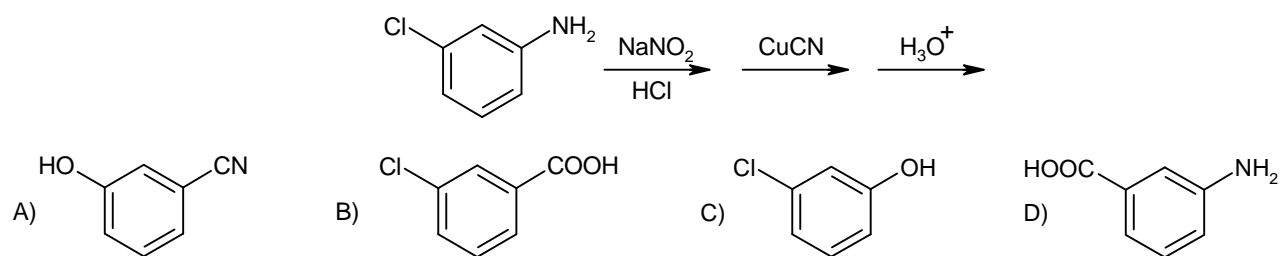
- A) un'ossidazione-riduzione
- B) una condensazione aldolica
- C) una reazione acido-base
- D) una sostituzione nucleofila

#### 50. Soluzione

Quando la benzaldeide è posta in ambiente molto basico non può dare condensazione aldolica perché non ha idrogeni in posizione alfa, ma subisce un'ossidazione-riduzione interna, chiamata reazione di Cannizzaro. La forma idrata dell'aldeide perde un  $H^+$  a causa dell'ambiente molto basico e forma un dianione. Questo è instabile e si ossida a benzoato trasferendo uno ione idruro ad un'altra aldeide che viene ridotta ad alcol benzilico. (Risposta A)

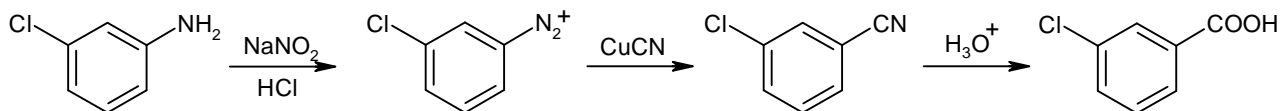


51. Indicare il prodotto finale della seguente serie di reazioni:

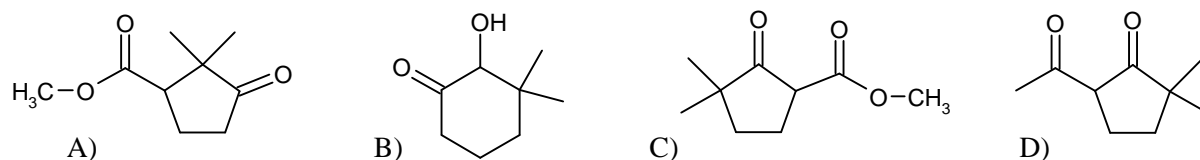


### 51. Soluzione

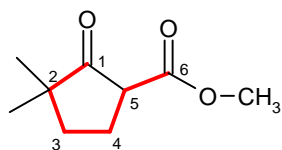
La prima reazione, una diazotazione, trasforma il gruppo amminico in un sale di diazonio. Questo, reagendo con CuCN, forma un nitrile che, per idrolisi acida, forma l'acido carbossilico B. (Risposta B)



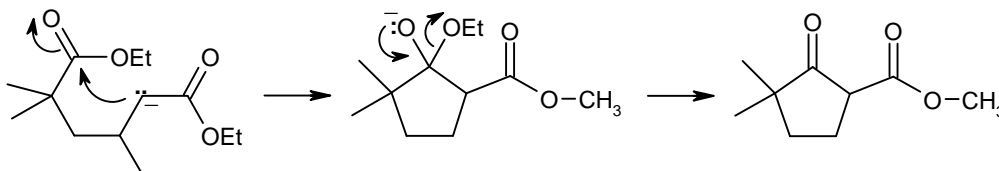
52. Quale dei seguenti prodotti può essere ottenuto per condensazione di Claisen intramolecolare del 2,2-dimetilesandioato di metile?



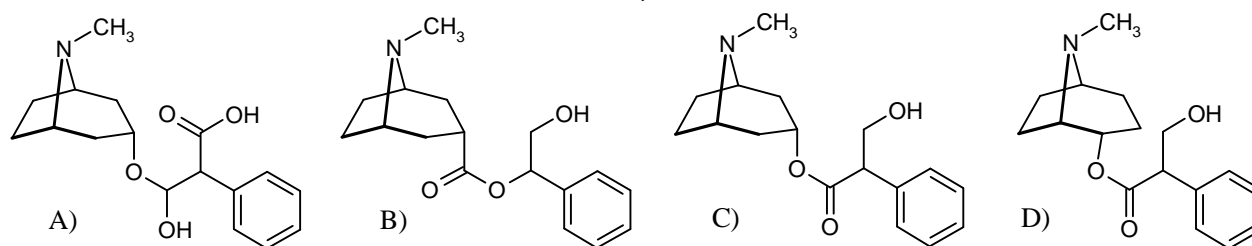
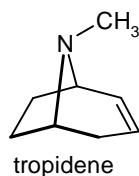
### 52. Soluzione



Nella condensazione di Claisen, viene strappato un idrogeno dalla posizione alfa (5) del carbonile di un estere che diventa un anione nucleofilo. Questo attacca il carbonile (1) di un altro estere in una reazione di condensazione che ricorda la condensazione aldolica. La sola molecola compatibile con questa reazione è la C. (Risposta C)



53. A seguito di idrolisi basica, l'atropina,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , produce acido tropico,  $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$ , e tropina,  $C_8H_{15}NO$ . La tropina è un alcol otticamente inattivo che dà, per disidratazione con  $H_2SO_4$ , il tropidene. Individuare la struttura dell'atropina.

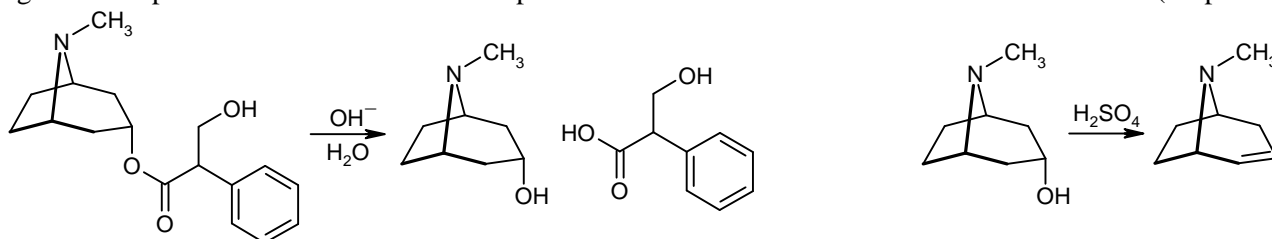


**53. Soluzione**

Nella molecola B, l'idrolisi basica non libera il frammento superiore come alcol, ma come acido carbossilico. Nella molecola A, la ramificazione nel frammento inferiore non è un  $\text{CH}_2\text{OH}$ , ma è  $\text{COOH}$ .

Nella molecola D, la disidratazione dell'alcol (che forma l'alchene più sostituito) formerebbe il doppio legame nella posizione vicina alla ramificazione dell'anello.

Solo nella molecola C, il gruppo OH della tropina è nella posizione adatta a dare, per disidratazione, il doppio legame nella posizione che si osserva nel tropidene. (Risposta C)



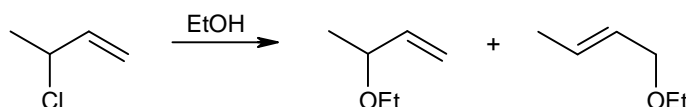
**54.** Il 3-cloro-1-butene reagisce con etanolo per dare una miscela di 3-etossi-1-butene e 1-etossi-2-butene.

Individuare la causa più plausibile di questa evidenza tra le seguenti opzioni.

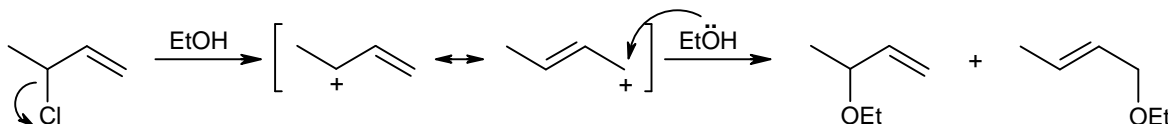
- A) la reazione prevede un'addizione temporanea dell'etanolo al doppio legame con successiva isomerizzazione  
 B) la reazione prevede la formazione di un carbocatione allilico stabilizzato per risonanza  
 C) la reazione prevede la formazione di una specie carbanionica intermedia  
 D) la reazione prevede la formazione di uno ione cloronio ciclico intermedio che promuove l'isomerizzazione del doppio legame

**54. Soluzione**

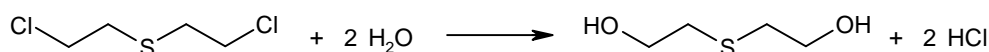
La reazione è:



Le proposte A, C, D sono prive di significato. La proposta B è quella giusta. Probabilmente il secondo prodotto è quello che si forma in maggior quantità perché l'attacco al carbocatione primario è più libero da ingombro sterico anche se il carbocatione allilico secondario (che porta al primo prodotto) è quello più stabile. (Risposta B)



**55.** Il bis(2-cloroetil)zolfo è un esempio di gas mostarda. Reagisce rapidamente con l'umidità delle mucose liberando HCl, con un fortissimo effetto vescicante. Una peculiarità della reazione di idrolisi è la sua cinetica del I ordine, con la velocità dipendente solo dalla concentrazione del gas mostarda e non da quella del nucleofilo esterno. Indicare la spiegazione più plausibile per questa evidenza sperimentale.



- A) la reazione segue un meccanismo  $\text{S}_{\text{N}}1$  con formazione di un carbocatione intermedio  
 B) il meccanismo prevede la formazione di uno ione cloronio ciclico a sei termini intermedio  
 C) il meccanismo prevede la partecipazione dello zolfo nella scissione del legame carbonio-cloro per dare uno ione solfonio ciclico intermedio  
 D) il meccanismo prevede la formazione di oligomeri della mostarda attivati alla sostituzione

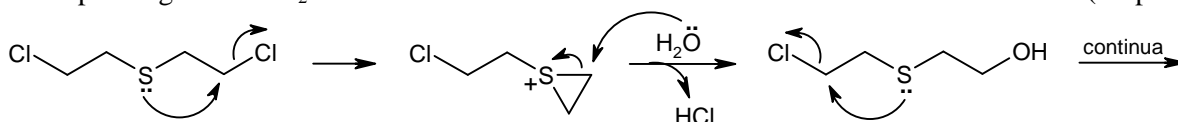
**55. Soluzione**

La proposta A non è ragionevole perché si dovrebbero formare carbocationi primari.

La proposta B non è accettabile perché il cloro non è un buon nucleofilo.

La proposta D è priva di significato.

Resta la proposta C. Lo zolfo è abbastanza nucleofilo da dare la reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$  formando un intermedio ciclico instabile che poi reagisce con  $\text{H}_2\text{O}$ . (Risposta C)

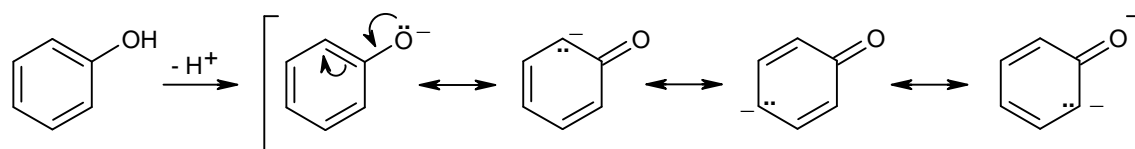


56. I fenoli sono molto più acidi degli alcoli: la  $K_a$  del fenolo è  $1,1 \cdot 10^{-11}$ ; la  $K_a$  dell'etanolo è  $1,3 \cdot 10^{-16}$ . Qual è la spiegazione più plausibile?

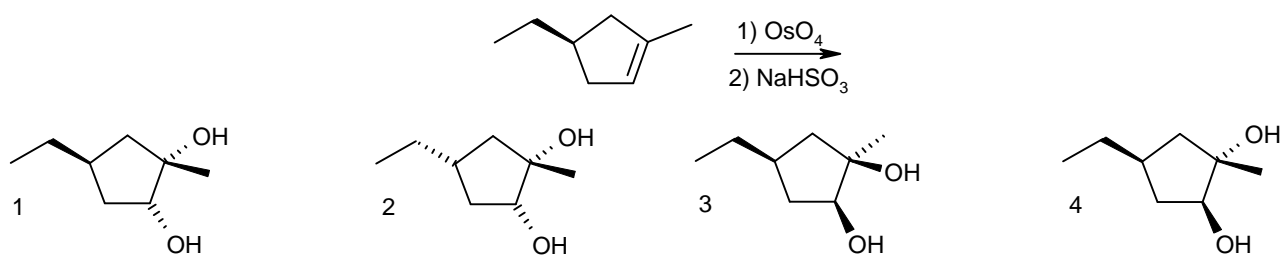
- A) la planarità dell'anello aromatico favorisce stericamente l'accesso della base all'ossidrilico  
 B) una minore repulsione elettronica dell'anello aromatico all'avvicinarsi della base, rispetto a quella del gruppo alchilico  
 C) la maggior stabilità dello ione fenossido rispetto a quella dello ione alcossido  
 D) la maggior stabilità dello ione alcossido rispetto a quella dello ione fenossido

### 56. Soluzione

Un acido è tanto più forte quanto più stabile è l'anione che si forma quando perde  $H^+$ . Il fenolo è un acido più forte dell'etanolo perché lo ione fenossido è stabilizzato per risonanza dall'anello benzenico e la carica negativa è distribuita su quattro atomi diversi. Nell'etossido, invece, la carica negativa è tutta sull'ossigeno. (Risposta C)



57. La reazione di ossidazione degli alcheni con  $OsO_4$  è *sin* stereoselettiva, prevedere quali prodotti si formano dalla seguente reazione.



- A) una miscela racemica dei composti 2 e 3  
 B) una miscela contenente quantità uguali (o molto simili) dei composti 1 e 3  
 C) solo il composto 4  
 D) una miscela contenente i composti 1 e 2 in quantità maggiore del composto 3

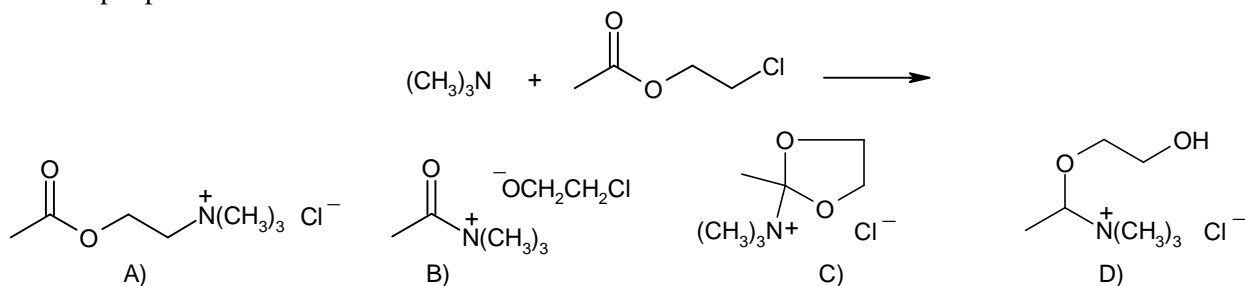
### 57. Soluzione

Se  $OsO_4$  attacca il doppio legame da sotto, si ottiene il composto 1.

Se  $OsO_4$  attacca il doppio legame da sopra, si ottiene il composto 3.

(Risposta B)

58. La reazione tra trimetilammina e acetato di 2-cloroetile produce il cloruro di acetilcolina. Individuarne la struttura più probabile.



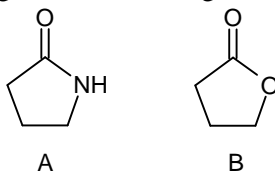
### 58. Soluzione

Un'ammina terziaria non può idrolizzare un estere perché l'azoto non ha  $H^+$  da perdere e verrebbe subito espulso dall'intermedio tetraedrico. L'ammina terziaria può attaccare il cloruro con una reazione  $SN_2$  formando un sale di ammonio quaternario. Quindi il prodotto che si forma è A.

(Risposta A)

Gli esteri della colina sono tipici dei fosfolipidi chiamati lecitine nei quali vi è un estere tra l'acido fosforico e la colina. Nelle lecitine vi è una carica negativa sull'ossigeno dell'acido fosforico e una positiva sull'azoto del sale d'ammonio della colina.

59. Quale affermazione, riguardante i due seguenti derivati degli acidi carbossilici, è vera?

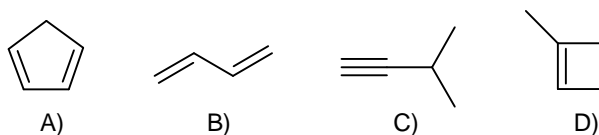


- A) entrambe le molecole vengono idrolizzate con velocità simili  
 B) entrambe le molecole sono idrolizzabili, ma B più velocemente di A  
 C) solo la molecola A può essere idrolizzata  
 D) entrambe le molecole sono idrolizzabili, ma A più velocemente di B

### 59. Soluzione

Gli esteri non sono molto stabili e si idrolizzano, seppur lentamente, anche in acqua pura. Le ammidi sono molto più stabili e si idrolizzano solo con catalisi acida o, ancora più velocemente, con catalisi basica. Entrambe le molecole A e B si possono idrolizzare, ma l'estere B si idrolizza più velocemente dell'amide A. (Risposta B)

60. Un composto incognito reagisce con due equivalenti di  $H_2$  in presenza di Ni come catalizzatore. Inoltre genera 5 equivalenti di  $CO_2$  e 4 equivalenti di  $H_2O$  in una reazione di combustione. Individuare il composto incognito.



### 60. Soluzione

La molecola reagisce con due equivalenti di  $H_2$ , quindi ha due doppi legami o un triplo legame. (D è esclusa).

La molecola produce 5 equivalenti di  $CO_2$  in una combustione, quindi ha 5 carboni. (B è esclusa).

La molecola produce 4 equivalenti di  $H_2O$  in una combustione, quindi ha 8 idrogeni.

La molecola A ha solo 6 idrogeni, quindi è esclusa.

La molecola C ha 8 idrogeni, 5 carboni e un triplo legame: è la molecola cercata.

(Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato