

Giochi della Chimica 2009 Fase nazionale – Classe C – Problemi risolti

1. Lo spettro IR si riferisce ad un alcano, infatti mostra il segnale di stretching del CH a 2900 cm^{-1} e i segnali di bending del CH_2 e del CH_3 a 1450 e 1380 cm^{-1} . La molecola è n-butano (Risposta A)
2. Più alto è il numero dei doppi legami coniugati, minore è la differenza di energia tra gli orbitali di legame e di antilegame. Questa è l'energia che deve essere fornita alla molecola per provocare la transizione elettronica responsabile dell'assorbimento nel visibile o nell'ultravioletto. La molecola D, che ha 4 doppi legami coniugati, assorbe quindi la luce di energia minore, cioè di lunghezza d'onda maggiore. (La transizione in questa molecola è $n \rightarrow \pi^*$). (Risposta D)
3. La transizione a più alta energia è $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (Risposta C). Con le dovute differenze da molecola a molecola, poi vengono nell'ordine $(n \rightarrow \sigma^*) \approx (\pi \rightarrow \pi^*) > (n \rightarrow \pi^*)$
4. Nel diagramma A la reazione errata è $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}$
Nel diagramma C la reazione errata è $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{calore} \rightarrow \text{Na}$
Nel diagramma D la reazione errata è $\text{NaCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{Na}$
Il diagramma corretto è il B (Risposta B)
5. BF_3 è un forte acido di Lewis perché il boro, ibridato sp^2 , ha l'orbitale $2p_z$ vuoto. (Risposta A)
6. I_2 in presenza di Γ^- in soluzione forma il complesso I_3^- che con l'amido forma un complesso intensamente colorato. (Risposta B)
7. L'equazione risolvente si ricava dalla definizione di cinetica del primo ordine: $-\frac{dC}{dt} = k C$

$$-\frac{dC}{C} = k dt \quad \text{che integrata dà} \quad \ln \frac{C_1}{C_2} = k t \quad \frac{\ln \frac{C_1}{C_2}}{t} = k \quad \frac{\ln \frac{C_1}{C_2}}{t} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad t = \frac{\ln \frac{C_1}{C_2}}{\ln 2} t_{1/2}$$

$$t = \frac{\ln \frac{1}{0,63}}{\ln 2} 5730 \quad t = 3829 \text{ anni (tempo totale trascorso)} \quad \text{datazione} = 1820 \text{ a.C. (Risposta B)}$$
8. Dalla tabella si nota che quando $[\text{NO}]$ raddoppia, la velocità quadruplica, mentre un raddoppio di $[\text{O}_2]$ fa raddoppiare la velocità. Quindi la legge cinetica è $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ da cui

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} \quad \text{sostituendo si ricava:} \quad k = \frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{(2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 10^{-3}} \quad k = 7,0 \cdot 10^{-3} \quad \text{(Risposta A)}$$
9. $M_{(\text{etanolo})} = 46\text{ u}$ la massa di etanolo è quindi $9,919 \cdot 46 = 456\text{ g}$. 1 L di soluzione pesa 913,9 g. La quantità di acqua è $913,9 - 456 = 458\text{ g}$ (H_2O) che corrisponde a $458/18 = 25,4\text{ mol}$ (H_2O)
Le moli totali in 1 L sono quindi $9,919$ (etanolo) + $25,4$ (H_2O) = $35,4\text{ mol}$. La frazione molare dell'etanolo è $9,919/35,4 = 0,28$ (Risposta D)
10. A T e V costanti la pressione è proporzionale al numero di moli. Le moli di etere reagite coincidono con quelle di metano formate. Quindi le moli di etere rimaste sono proporzionali a $91,2 - 70,9 = 20,3\text{ kPa}$. L'equazione risolvente per la cinetica del primo ordine (vedi esercizio 7) è:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = k t \quad \text{da cui} \quad \frac{\ln \frac{C_1}{C_2}}{t} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad t = \frac{\ln \frac{C_1}{C_2}}{\ln 2} t_{1/2} \quad t = \frac{\ln \frac{91,2}{20,3}}{\ln 2} 1733 \quad t = 3751 \text{ s}$$

Questo corrisponde a 1 ora, 2 min, 31 s (Risposta B)

11. La relazione che lega la costante di velocità all'energia di attivazione è la seguente:

$$k = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad \text{da cui si può evidenziare la costante } A \quad A = \frac{k}{e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}$$

Per le due situazioni del problema vale allora:

$$\frac{k_1}{e^{-\frac{\Delta E}{RT_1}}} = \frac{k_2}{e^{-\frac{\Delta E}{RT_2}}} \quad \text{da cui:} \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{\Delta E}{RT_1} - \frac{\Delta E}{RT_2}}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta E}{RT_1} + \frac{\Delta E}{RT_2} \quad \ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad -\Delta E = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad -\Delta E = \frac{8,31 \ln \frac{0,085}{140}}{\frac{1}{750} - \frac{1}{1000}}$$

$$\Delta E = 185 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \quad \Delta E = 185 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Risposta C})$$

12. I sei idrogeni del tripletto a δ 1,22 sono attribuibili a due CH₃ identici legati ai due CH₂ del quadrupletto a δ 2,60. Si tratta di **due gruppi etile**. Il segnale a δ 7,12 è dovuto a idrogeni di un **anello benzenico**. Questo è confermato dall'analisi della formula bruta C₇H₁₄ che ha 4 insaturazioni, quindi compatibili con un anello benzenico (tre doppi legami e un anello). I quattro idrogeni dell'anello danno un solo segnale di singoletto, quindi sono tutti equivalenti e questo può accadere solo in un **benzene para disostituito**. La molecola è quindi para-dimetilbenzene (Risposta C)

13. In questo problema si può arrivare alla soluzione anche solo controllando che si ottenga una soluzione 0,5 M in fosfati. Servono 5 moli per realizzare questa concentrazione in 10 L. L'unica soluzione che arriva a questo risultato è la B, le altre danno valori molto inferiori.

Per risolvere correttamente il problema si parte dall'equazione $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{HA}{A^-}$ si ottiene:

$$\log \frac{HA}{A^-} = \text{pK}_a - \text{pH} \quad \log \frac{HA}{A^-} = 12,38 - 12 \quad \log \frac{HA}{A^-} = 0,38 \quad \frac{HA}{A^-} = 10^{0,38} \quad \frac{HA}{A^-} = 2,4$$

Se le moli totali devono essere 5 allora $\frac{HA}{A^-} = \frac{3,53 \text{ mol}}{1,47 \text{ mol}}$

Dato che $\text{PM}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164 \text{ u}$ e $\text{PM}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142 \text{ u}$ $\frac{HA}{A^-} = \frac{501 \text{ g}}{241 \text{ g}}$ (Risposta B)

14. La reazione di disproporzionamento della piomboazide è in equilibrio per una pN₂ molto elevata: $4,04 \cdot 10^{28} \text{ Pa}$, quindi tutta la piomboazide nel contenitore si trasforma in N₂. Le moli di piomboazide sono $1169/291,2 = 4,01 \text{ mol}$ ognuna dà origine a 3 moli di N₂ quindi 12,04 mol.

La pressione si ottiene dalla legge generale dei gas $PV = nRT$ $P = \frac{nRT}{V}$

$$P = \frac{12,04 \cdot 0,0821 \cdot 298}{3} \quad P = 98,19 \text{ atm} \quad \text{cioè} \quad P = 9,947 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad \text{a questa pressione bisogna aggiungere la pressione iniziale di } 101,3 \text{ kPa,} \quad \text{si ottiene } P = 1,005 \cdot 10^7 \text{ Pa} \quad (\text{Risposta A})$$

15. La reazione di formazione del B_5H_9 è $5 B_{(s)} + 9/2 H_2 \rightarrow B_5H_9$

La reazione data dal problema è esattamente il doppio di questa, quindi $\Delta G^\circ = 2 \Delta G^\circ_{\text{form}}$.

Dalla relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln k$ si ottiene: $\Delta G^\circ = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln 6,44 \cdot 10^{-61}$

$\Delta G^\circ = 343 \text{ kJ/mol}$ Dato che: $\Delta G^\circ_{\text{form}} = \Delta G^\circ/2$ si ha: $\Delta G^\circ_{\text{form}} = 172 \text{ kJ/mol}$ (Risposta B)

16. Per il Cu il potenziale della semicella si ricava dalla relazione $E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]$

$E = 0,337 + \frac{0,059}{2} \log 2 \cdot 10^{-3}$ da cui si ricava $E_1 = 0,257 \text{ V}$.

Per lo Zn il potenziale della semicella si ricava dalla relazione $E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}]$

$E = -0,763 + \frac{0,059}{2} \log 5 \cdot 10^{-3}$ da cui si ricava $E_2 = -0,831 \text{ V}$.

La differenza di potenziale della pila è quindi $\Delta E = 1,088 \text{ V}$ (Risposta D)

17. La semireazione di riduzione dello iodato IO_3^- è

$IO_3^- + 6 H^+ + 5 e^- \rightarrow \frac{1}{2} I_2 + 3 H_2O$ il potenziale E_1 della semicella è:

$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I_2]^{1/2}}$ sostituendo si ha: $E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{4 \cdot 10^{-2} (10^{-4})^6}{(1,3 \cdot 10^{-6})^{1/2}}$

Si ottiene $E_1 = E_1^\circ - 0,265 \text{ V}$

La semireazione di ossidazione dell'idrogeno è:

$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ il potenziale E_2 della semicella è:

$E_2 = E_2^\circ + 0,059 \log [H^+]$ sostituendo si ha: $E_2 = 0 + 0,059 \log (10^{-4})$ $E_2 = -0,236 \text{ V}$

La ddp è: $\Delta E = E_1 - E_2$ $1,090 = E_1^\circ - 0,265 + 0,236$ $1,090 = E_1^\circ - 0,029$

$E_1^\circ = 1,090 + 0,029$ $E_1^\circ = 1,119 \text{ V}$ (Risposta C)

18. Lavoro e calore vanno interpretati come variazioni di energia per il processo indicato.

Nel processo $B \rightarrow C$ si ha $\Delta E = 8,8 - 2,2 = 6,6 \text{ kJ/mol}$

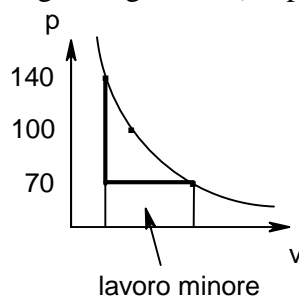
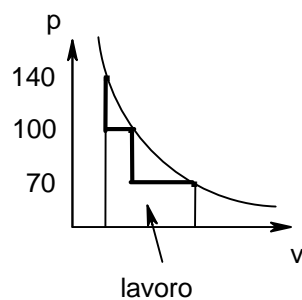
Nel processo $C \rightarrow A$ si ha $\Delta E = 3,5 - 4,2 = -0,7 \text{ kJ/mol}$

Quindi complessivamente nei due processi $B \rightarrow C \rightarrow A$ si ha $\Delta E = 6,6 - 0,7 = 5,9 \text{ kJ/mol}$

Dato che si tratta di un ciclo, $\Delta E_{\text{totale}} = 0$, quindi nel processo $A \rightarrow B$ deve essere $\Delta E = -5,9 \text{ kJ/mol}$

$\Delta E = -5,9 = w + q$ da cui $q = -5,9 - w$ $q = -5,9 - 1,5$ $q = -7,4 \text{ kJ/mol}$ (Risposta A)

19. Il lavoro ottenuto nel secondo processo, quello eseguito in un singolo passaggio, è minore dell'altro come si vede anche dai seguenti grafici. (Risposta B)



20. Dato che l'energia interna U è una funzione di stato, ΔU in un processo ciclico è zero (I - V)

A T e P costanti la spontaneità di una reazione implica $\Delta G < 0$ (II - V)

Oltre a ΔS anche ΔH governa la spontaneità di una reazione infatti $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (III - F)

Per la semireazione di formazione dello ione H^+ si prende per convenzione $E^\circ = 0$ dato che si possono misurare le differenze di potenziale, ma non i singoli potenziali di semicella.

L'entalpia di formazione standard ΔH°_{form} di una molecola si riferisce all'entalpia della reazione di formazione di una mole di quella molecola a partire dagli elementi costitutivi nel loro stato standard nella loro forma più stabile (solida, liquida, gassosa con $p = 1 \text{ atm}$).

$\Delta G^\circ_{form}(H^+) = 0$ infatti $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ con $E^\circ = 0$

21. L'atomo Ca ha configurazione elettronica $[Ar] 4s^2$, quindi non ha elettroni spaiati ed è diamagnetico.

Invece l'ossigeno ($2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$), il cloro ($3s^2 2p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$), lo scandio ($4s^2 3d^1$), hanno elettroni spaiati e sono paramagnetici. (Risposta A)

22. Con $n = 2$ ci sono orbitali $2s$ e $2p$ che possono ospitare $2 + 6 = 8$ elettroni

Con $n = 3$ ci sono orbitali $3s$, $3p$ e $3d$ che possono ospitare $2 + 6 + 10 = 18$ elettroni

Con $n = 4$ ci sono orbitali $4s$, $4p$, $4d$ e $4f$ che possono ospitare $2 + 6 + 10 + 14 = 32$ elettroni (Risposta C)

23. Nel 1869 non erano ancora note le particelle subatomiche protoni e neutroni, quindi il concetto di numero atomico era prematuro. In quei primi tentativi di ordinare gli atomi in modo sistematico si poteva utilizzare solo la massa atomica. (Risposta B)

24. In un gas ideale le molecole si considerano puntiformi (I – V)

Gli urti sono perfettamente elastici (II – V)

Le forze di interazione tra le molecole sono trascurabili (III – F)

Le molecole del gas sono puntiformi e non hanno quindi un volume proprio (IV – F)

Il gas resta tale a qualsiasi pressione (V – F) False: III, IV, V (Risposta D)

25. Etilene è il nome tradizionale di etene, quindi polietilene è il polimero dell'etene. (Risposta A)

26. L'energia di ionizzazione è l'energia richiesta per strappare un elettrone ad un atomo e trasformarlo in ione positivo portando l'elettrone lontano dall'atomo con energia cinetica zero.

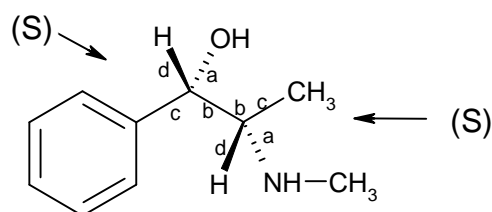
$A \rightarrow A^+ + e^- \quad \Delta H = E_i$

L'energia di ionizzazione cresce andando verso destra nella tavola periodica o scendendo in basso lungo i gruppi. Tra gli atomi proposti dal problema quello più a destra e più in alto è $1s^2 2s^2 2p^5$ (fluoro). (Risposta A)

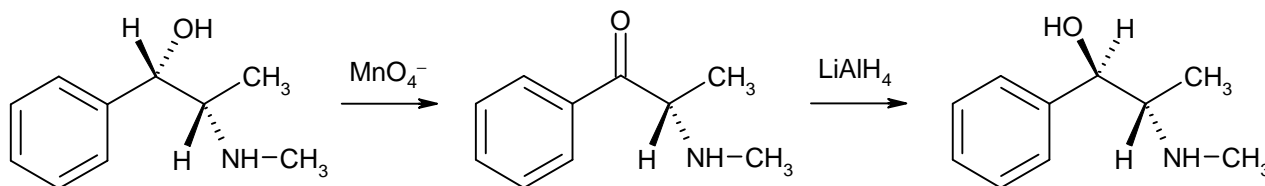
27. La reazione bilanciata è: $2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$ Poiché da 2 molecole se ne formano 4, la reazione, condotta a volume costante, produce un aumento di pressione. Se la reazione è all'equilibrio tende a contrastare ogni perturbazione dell'equilibrio, in particolare reagisce ad un aumento forzato di pressione in modo da diminuirla, cioè spostandosi verso sinistra. La reazione si sposta verso sinistra per rispettare la K_p .

La K_p , però, a T costante resta costante. (Risposta D)

28. Come si vede dalla figura la molecola è (1S,2S) (Risposta D)



29. L'ossidazione con permanganato diluito trasforma l'alcol in un chetone. La riduzione con LiAlH_4 riduce il chetone ad alcol. Il fatto che si formi un solo prodotto, diverso da quello di partenza implica che la molecola (B) è la sola risposta possibile. Probabilmente questioni di ingombro sterico da parte del centro stereogenico con l'azoto rendono un lato della molecola diverso dall'altro. (Risposta B)



30. La differenza di energia tra la banda di valenza e quella di conduzione è un fattore critico per determinare se una sostanza è conduttore, semiconduttore o isolante. Nei semiconduttori questa differenza di energia è piccola, negli isolanti è molto elevata. (Risposta D)

31. ATP (Adenosina trifosfato) è un coenzima (non un apoenzima) che per idrolisi del legame anidridico libera 7,3 kcal/mol formando ADP e fosfato. (Risposta A)

32. Le particelle α sono nuclei di elio e sono quindi pesanti. Le particelle β sono elettroni veloci quindi sono le più leggere tra quelle proposte nell'affermazione A che quindi è vera. L'affermazione B è invece falsa perché i raggi γ sono radiazioni elettromagnetiche (come la luce) e non vengono deviate dai campi elettrici. (Risposta B)

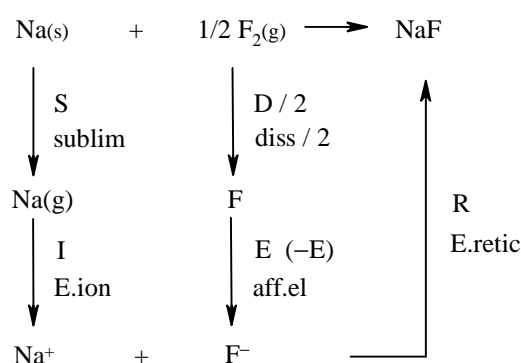
33. L'aumento di temperatura manda più elettroni nella banda di conduzione dei semiconduttori e quindi ne aumenta la conduttività (I - V)

Anche l'esposizione alla luce può mandare elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione aumentando la conduttività dei semiconduttori (II - V)

Il drogaggio del semiconduttore con atomi con un elettrone in più o in meno (tipicamente As o Ga) aumenta il numero di portatori di carica negativi o positivi aumentando la conduttività. Si formano così semiconduttori drogati di tipo *p* o *n*. (III - V)

Le affermazioni vere sono: I, II, III. (Risposta D)

34. La reazione $\text{Na}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(g)} \rightarrow \text{NaF}_{(s)}$ può essere scomposta come indica il problema:



Il calore di formazione Q di NaF può essere calcolato come somma dei calori dei processi elementari:

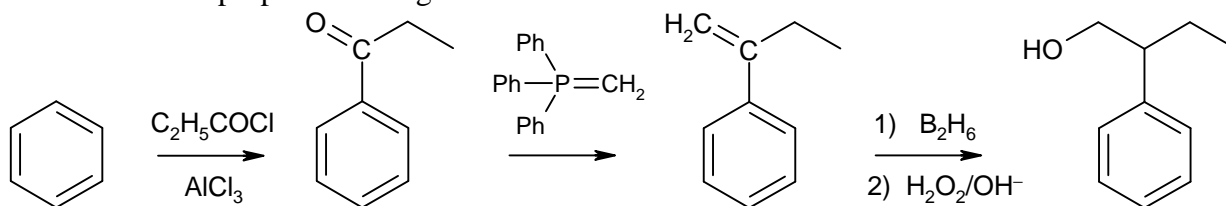
$$Q = S + I + \frac{1}{2} D + E - R$$

Dove con le energie indicate si intende il ΔH di ogni passaggio.

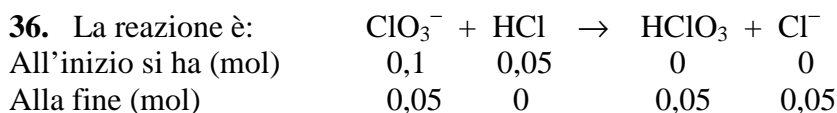
Per l'**affinità elettronica**, però, è ormai entrata nell'uso comune l'abitudine di non intendere il ΔH del processo di formazione dello ione negativo, ma piuttosto l'energia LIBERATA in quel processo, cioè il $-\Delta H$ ($\Delta H = -E$). Quindi l'espressione precedente va così modificata:

$$Q = S + I + \frac{1}{2} D - E - R \quad (\text{Risposta A})$$

35. La reazione proposta è la seguente:



Si tratta di una acilazione di Friedel Craft, poi di una reazione di Wittig con le ilidi del fosforo, e infine di una idroborazione/ossidazione che produce alcoli anti Markovnikov. (Risposta A)



Il pH si calcola dalla relazione $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{\text{HClO}_3}{\text{ClO}_3^-}$

poiché l'acido debole e la sua base coniugata sono presenti in uguale concentrazione, ci troviamo di fronte ad una tipica soluzione tampone $\text{pH} = \text{pK}_a - \log 1$ cioè $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Dato che $\text{K}_b = 3,6 \cdot 10^{-7}$ $\text{pK}_b = 6,44$ $\text{pK}_a = 14 - \text{pK}_b$ $\text{pK}_a = 14 - 6,44$ $\text{pK}_a = 7,56$

Il pH della soluzione è quindi $\text{pH} = 7,56$ (Risposta C)

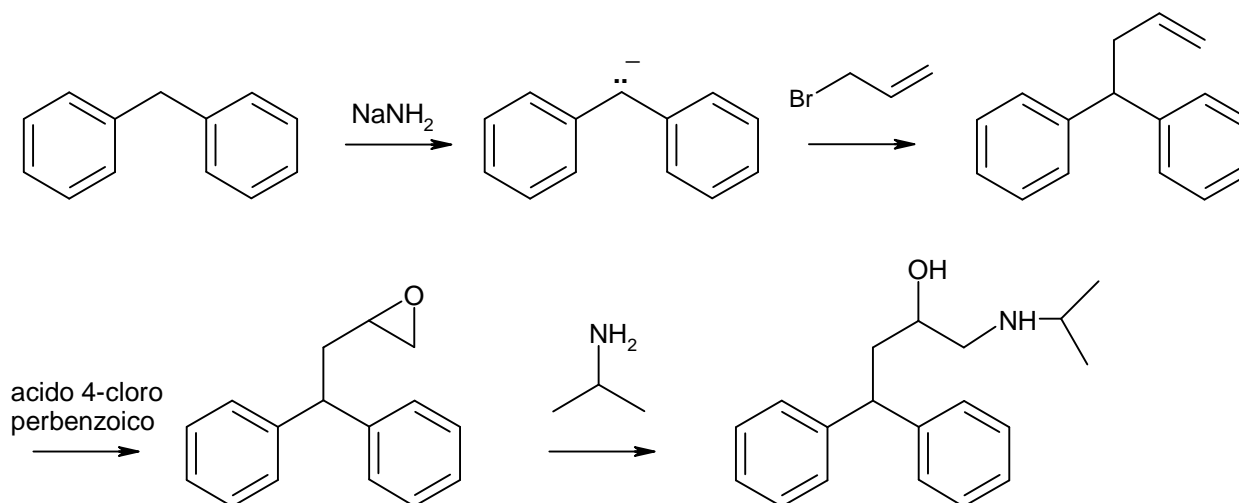
37. Dal grafico si vede che prima del punto equivalente la variazione di pH è tamponata attorno a pH 8,5 quindi la base titolata è debole. A 12,5 mL di titolante aggiunto esisteva il tampone Base/BaseH⁺.

Il punto equivalente è a pH 7, questo significa che la forza della base e dell'acido sono uguali.

Dopo il punto equivalente si osserva una seconda zona tamponata attorno a pH 5 questo conferma che anche l'acido titolante è debole. Alla fine è presente il tampone HAcido/Acido⁻.

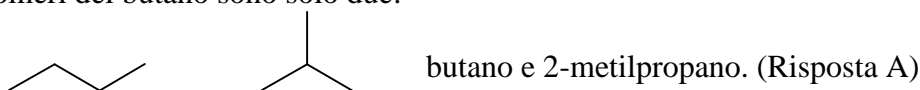
Quindi la titolazione è base debole con acido debole. (Risposta D)

38. La reazione che si verifica è la seguente:

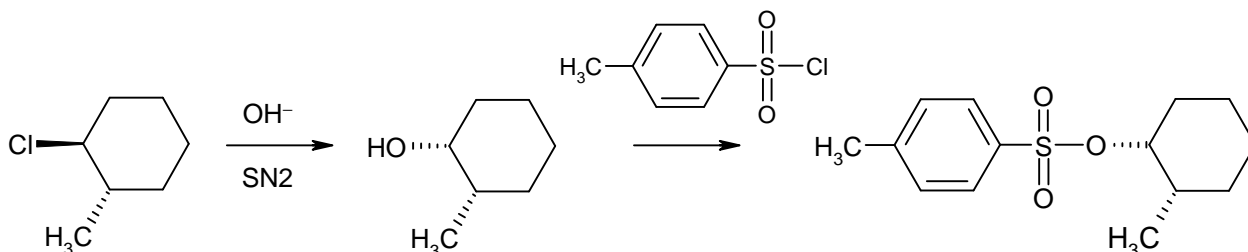


Nella prima reazione la sodioamide strappa l'H⁺ leggermente acido in posizione benzilica formando un carbanione stabilizzato per risonanza. Poi questo dà una reazione SN2 con il bromuro di allile. Nella successiva reazione il perossiacido trasforma il doppio legame in un epossido. Infine si ha l'apertura dell'anello epossidico con l'ammina che attacca l'anello sul carbonio meno ingombrato. (Risposta B)

39. La massa molare della formula minima C_2H_5 è 29 g/mol, quindi, dato che $58/29 = 2$, il composto dato è il doppio della formula minima. Si tratta quindi di C_4H_{10} cioè di butano. Gli isomeri del butano sono solo due:

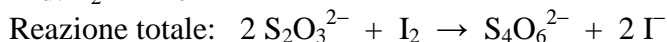
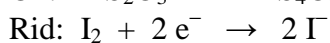
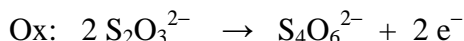
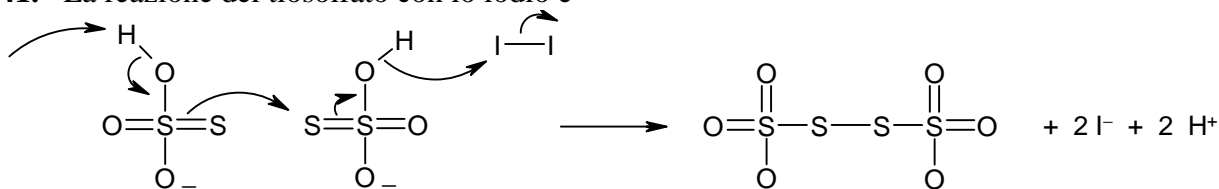


40. Le reazioni che si realizzano sono:



Si è ottenuto cis-2-metil-1-tosilcicloesano. (Risposta C)

41. La reazione del tiosolfato con lo iodio è

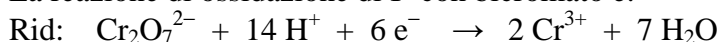


per ogni molecola di I_2 ridotta servono due molecole di tiosolfato.

Per la titolazione si sono usati 20 mL di $S_2O_3^{2-}$ 0,1 M cioè $2 \cdot 10^{-3}$ mol, quindi sono state titolate 10^{-3} mol di I_2 .

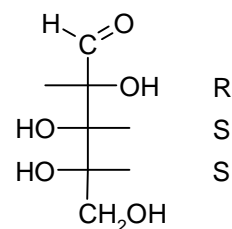
Si sono usati solo 25 mL della soluzione iniziale, in totale erano 250 mL e avrebbero prodotto una quantità di I_2 10 volte maggiore: 10^{-2} mol.

La reazione di ossidazione di I^- con bicromato è:



Serve una molecola di $Cr_2O_7^{2-}$ ogni tre molecole di I_2 prodotto, quindi servono $10^{-2}/3$ cioè 0,333 mol di $Cr_2O_7^{2-}$. Dato che $M(K_2Cr_2O_7) = 294,2$ u servono 0,980 g di bicromato di potassio. Il campione impuro iniziale pesava 1,01 g quindi conteneva $1,01 - 0,980 = 0,03$ g di impurezze che rappresentano il 2,97 % in peso. (Risposta A)

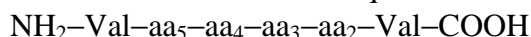
42. Ricordiamo che negli aldosi le denominazioni D ed R coincidono se la molecola è disegnata verticale con il gruppo aldeidico in alto, quindi l'aldopentoso (2R,3S,4S) è:



Si osserva quindi che il (+)-arabinosio è L-arabinosio, quindi la denominazione completa è (+)-L-arabinosio (Risposta B)

43. Un esapeptide contiene 6 amminoacidi (AA). L'analisi degli AA ha rivelato che ci sono quattro AA diversi, Ala, Gly, Phe, Val, quindi 2 AA sono ripetuti.

L'AA N-terminale e anche quello C-terminale sono Val, quindi la sequenza è:

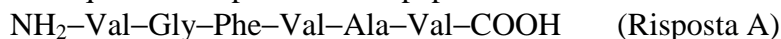


L'idrolisi con chimotripsina (un enzima che taglia i peptidi sul carbossile degli AA apolari) produce due tripeptidi entrambi hanno Val come AA N-terminale, inoltre aa₄ deve essere apolare, quindi Phe, perchè lì ha tagliato chimotripsina:



L'identificazione di un frammento Ala-Val chiarisce che aa₂ è Ala, quindi aa₅ deve essere Gly.

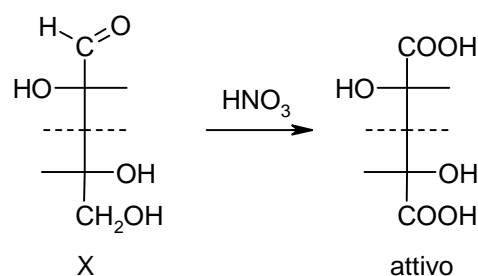
La sequenza completa dell'esapeptide è così determinata:



44. Dato che X e Y formano lo stesso osazone, sono epimeri sul C2: nell'osazone, infatti si perde la configurazione del C2 dato che viene ossidato.

Quindi X e Y sono diversi su C2, uguali su C3 e C4.

Ossidando X con acido nitrico diluito, si ottiene un diacido otticamente attivo, quindi C2 ha configurazione opposta a C4. Osservando che i pentosi proposti dal problema sono tutti della serie D, lo zucchero incognito X ha configurazione (2L,4D):

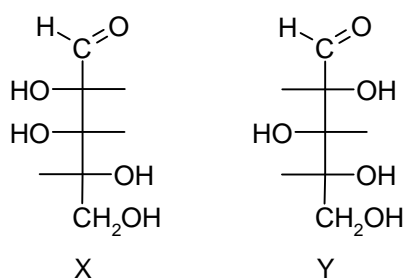
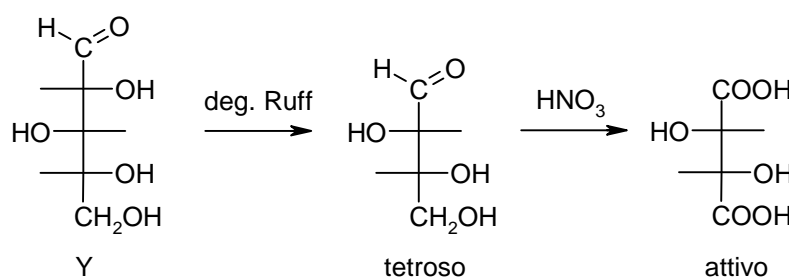


Dalla degradazione di Ruff dello zucchero Y si ottiene un tetroso che, ossidato con acido nitrico, dà un diacido otticamente attivo, quindi Y ha il C3 di configurazione opposta al C4.

Y è quindi (3L,4D), inoltre poiché deve essere opposto a X sul C2, **Y è (2D,3L,4D)**.

Quindi **X è (2L,3L,4D)**.

Gli zuccheri X e Y sono quindi D-lixosio (III) e D-xilosio (II) rispettivamente. (Risposta D)

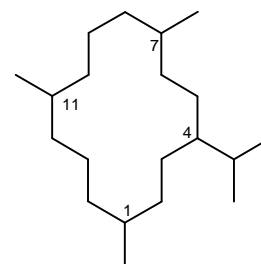
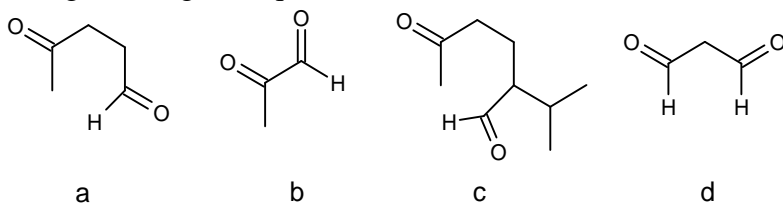


45. Un nucleoside è costituito da una molecola di ribosio legato ad una base azotata. La molecola A è l'unica che risponde a questo requisito e si tratta di timidina (deossiribosio + timina) un nucleoside del DNA. (Risposta A)

46. I lipidi, per definizione, sono molecole che non hanno gruppi caratteristici, ma sono accomunati solo dalla caratteristica di essere molecole insolubili in acqua e solubili in un solvente organico come cloroformio. (Risposta B)

47. Il cembrene dopo riduzione dei doppi legami diventa 4-isopropil-1,7,11-trimetilciclotetradecano, cioè ha la struttura di atomi di carbonio mostrata qui a destra:

Dalla reazione di ozonolisi seguita da idrolisi in presenza di Zn si ottengono i seguenti quattro frammenti:



Nel frammento c si individua da un lato la catena isopropilica del sostituito sul C4, dall'altro il gruppo metilico in posizione 1 o 7.

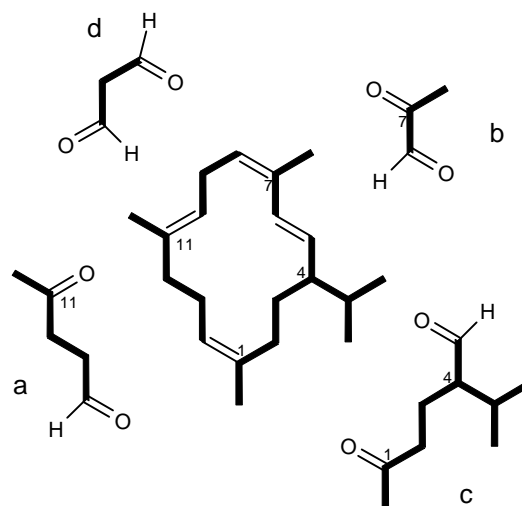
Nell'ipotesi che i sostituenti siano 1 e 4 si ottiene lo schema di frammentazione mostrato qui a destra:

I frammenti a e b contengono i sostituenti metilici in posizione 11 e 7.

Il frammento d non contiene gruppi terminali alchilici.

Lo schema di frammentazione della molecola mostrato qui a fianco individua quattro doppi legami nei punti di taglio con O_3 .

La molecola ottenuta è la A. (Risposta A)



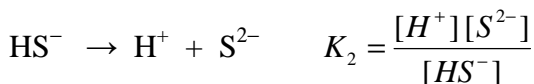
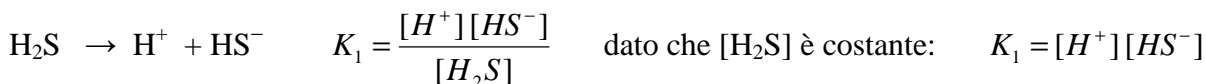
48. I metodi di Mohr, Fajans e Vohlard servono alla determinazione dei cloruri nell'acqua. Il metodo di Mohr prevede di titolare con $AgNO_3$, questo fa precipitare $AgCl$, ma dopo il punto equivalente precipita Ag_2CrO_4 rosso per la presenza come indicatore di K_2CrO_4 . Il metodo di Suzuki, invece, è una tecnica di insegnamento della musica ai bambini. (Risposta C)

49. Per la pressione osmotica vale la legge dei gas $P V = n R T$. Dai dati a disposizione si può ricavare n , il numero di moli del peptide in soluzione.

$$n = \frac{P V}{R T} \quad n = \frac{498,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{0,0821 \cdot 300} \quad \text{si ottiene } n = 2,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol (peptide)}$$

$$PM(\text{peptide}) = \frac{0,4g}{2,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} \quad PM(\text{peptide}) = 1980 \text{ g/mol} \quad (\text{Risposta A})$$

50. Le due reazioni di dissociazione di H_2S , in soluzione satura, sono:



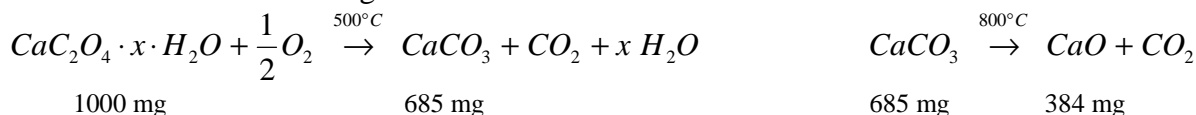
Dalla prima equazione ricavo $[HS^-]$ $[HS^-] = \frac{K_1}{[H^+]}$

che poi sostituisco nella seconda equazione: $K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}][H^+]}{K_1}$

Da qui ricavo $[S^{2-}]$ $[S^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}$ inversamente proporzionale a $[H^+]^2$ (Risposta C)

51. Le prime tre affermazioni sono corrette. L'affermazione **D è errata** perchè l'elettrodo ad idrogeno è quello di riferimento perchè ha potenziale standard $E^\circ = 0$, ma non è usato correntemente perchè è poco pratico e dà misure poco riproducibili. Si preferisce usare come elettrodo di riferimento sperimentale quello a calomelano saturo che avendo una superficie dell'elettrodo molto vasta presenta sovratensioni trascurabili e ha un potenziale stabile. (Risposta D)

52. Le reazioni che avvengono sono:



Il problema può essere risolto considerando solo la prima reazione. Si calcolano i pesi molecolari di ossalato di calcio e carbonato di calcio, $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128 \text{ u}$; $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ u}$.

La quantità chimica ottenuta di CaCO_3 è $685/100 = 6,85 \text{ mmol}$.

Quindi il peso dell'ossalato nel minerale è $6,85 \cdot 128 = 876 \text{ mg}$ (CaC_2O_4).

Il peso dell'acqua nel minerale è $1000 - 876 = 123 \text{ mg}$ (H_2O).

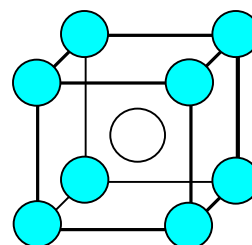
Il peso di H_2O per ogni millimole di ossalato è $123/6,85 = 18 \text{ mg}$.

Quindi per ogni ossalato c'è una molecola di H_2O . Il minerale è $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Risposta A)

53. Nella struttura cubica a corpo centrato (bcc) ci sono 8 atomi sugli 8 spigoli e un atomo nel centro del cubo:

Solo 1/8 di ogni atomo sugli spigoli è contenuto all'interno del cubo (ogni atomo sugli spigoli è immerso in 8 cubi, 4 nella metà inferiore e 4 in quella superiore). Quindi ci sono $1/8 \cdot 8 = 1$ atomo totale sugli spigoli.

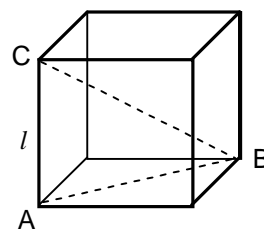
L'atomo nel centro del cubo appartiene per intero al cubo, quindi in totale il **cubo contiene due atomi** (uno sugli spigoli e uno nel centro).



La densità di un solido è la stessa sia a livello macroscopico, che a quello microscopico, quindi la

densità si può esprimere $d = \frac{\text{massa della cella elementare}}{\text{volume della cella elementare}} \qquad d = \frac{2 \text{ massa}(\text{Na})}{l^3}$

Il lato l del cubo si calcola considerando che gli atomi di sodio sono impaccati strettamente fino a toccarsi. Il maggiore ingombro, nella struttura bcc, si ha lungo la diagonale maggiore del cubo CB. Questa misura $l\sqrt{3}$ come si ricava facilmente applicando il teorema di Pitagora al triangolo ABC di lati l , $l\sqrt{2}$, $l\sqrt{3}$.

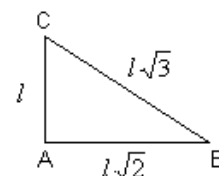


I tre atomi di sodio che si toccano lungo la diagonale CB dispongono 4 raggi lungo la diagonale (vedi figura qui a destra), per cui si può scrivere:

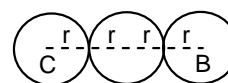
$$l\sqrt{3} = 4r \quad \text{da cui} \quad l = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

Si può ora calcolare la densità sapendo che $r = 1,84 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$:

$$d = \frac{2 \text{ massa}(\text{Na})}{N \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \text{ g/cm}^3 \qquad d = \frac{2 \cdot 23 \cdot 5,2}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 64 \cdot 6,23 \cdot 10^{24}}$$



$$d = 0,996 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{Risposta B})$$



54. Tra quelle proposte la struttura cubica faccia centrata (*fcc*) è più densa della cubica corpo centrata (*bcc*). Per dimostrarlo basta un semplice calcolo.

Nella struttura *fcc* ci sono 4 atomi nel cubo elementare (1 sugli spigoli e 3 sulle facce). Il massimo impaccamento è lungo la diagonale della faccia che misura $l\sqrt{2}$. I 3 atomi (di massa *m*) disposti lungo la diagonale vi appoggiano 4 raggi per cui vale $l\sqrt{2} = 4r$ da cui $l = \frac{4r}{\sqrt{2}}$.

$$\text{La densità quindi vale } d = \frac{4m}{l^3} \quad d = \frac{4m}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} \quad d = \frac{4m\sqrt{2}^3}{64r^3} \quad d = \frac{m}{r^3} 0,177$$

Nella *bcc* ci sono 2 atomi nel cubo elementare (1 sugli spigoli e 1 nel corpo) (vedi problema 53). Il massimo impaccamento è lungo la diagonale maggiore che misura $l\sqrt{3}$. I 3 atomi (di massa *m*) disposti lungo la diagonale vi appoggiano 4 raggi per cui vale $l\sqrt{3} = 4r$ da cui $l = \frac{4r}{\sqrt{3}}$.

$$\text{La densità quindi vale } d = \frac{2m}{l^3} \quad d = \frac{2m}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \quad d = \frac{2m\sqrt{3}^3}{64r^3} \quad d = \frac{m}{r^3} 0,162$$

Come si vede, la struttura *fcc* è più densa del 9,3 % (Risposta B)

55. Il numero di cifre significative nei quattro numeri dati è: 4, 4, 4, 3 (Risposta A)

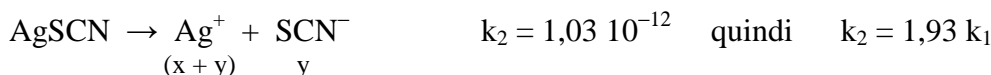
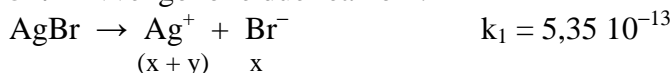
56. Il problema può essere risolto senza calcoli notando che A è la sola lunghezza d'onda visibile.

Per una soluzione esatta si usa la relazione $E = h\nu$ cioè $E = \frac{hc}{\lambda}$ da cui $\lambda = \frac{hc}{E}$

sostituendo i valori si ha:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 300 \cdot 10^6}{193 \cdot 10^3} \quad \lambda = 621 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad (\text{Risposta A})$$

57. Avvengono le due reazioni:



Valgono le relazioni: $(x+y)x = k_1$ e $(x+y)y = k_2$

$$(x+y) = \frac{k_1}{x} \quad \text{sostituendo nella seconda relazione:} \quad \frac{k_1}{x} y = k_2 \quad \frac{y}{x} = \frac{k_2}{k_1} \quad \frac{y}{x} = 1,93$$

$$y = 1,93 x \quad \text{sostituendo nella prima relazione:} \quad 2,93 x^2 = k_1 \quad x = \sqrt{\frac{k_1}{2,93}} \quad x = \sqrt{\frac{5,35 \cdot 10^{-13}}{2,93}}$$

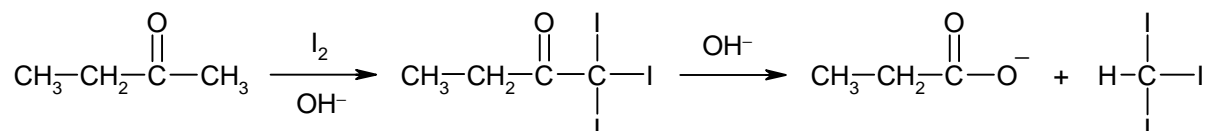
$$x = 4,27 \cdot 10^{-7} \quad y = 8,24 \cdot 10^{-7} \quad x+y = 12,51 \cdot 10^{-7}$$

Quindi $\text{Br}^- = 4,27 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ $\text{SCN}^- = 8,24 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ $\text{Ag}^+ = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (Risposta A)

58. Il permanganato contiene sempre tracce di MnO_2 perchè, essendo un forte ossidante ed essendo sensibile alla luce, può degradarsi anche in minima parte durante la conservazione e le operazioni per preparare una soluzione a concentrazione nota. Per questo motivo non è una sostanza madre che può essere dosata in modo certo per pesata. Le sue soluzioni vanno titolate con una sostanza madre a titolo noto, generalmente ossalato. Dopo questa determinazione del titolo, il permanganato può essere usato a sua volta per titolazioni. (Risposta A)

59.

60. Il test dello iodoformio fa reagire i metilchetoni con I_2 in ambiente basico. Si ha una tripla sostituzione con cloro degli idrogeni del metile in posizione alfa rispetto al carbonile con successivo distacco del CI_3^- che produce iodoformio giallo HCI_3 . Il chetone diventa un acido carbossilico con un carbonio in meno.



Questo saggio permette di individuare i metilchetoni. La prova strumentale che più facilmente permette di fare altrettanto è HNMR perchè individua un metilchetone per mezzo del segnale di singoletto dei tre H del metile a delta 2,5. Il segnale è un singoletto perchè non vi sono idrogeni vicini a questo metile dato che è legato direttamente al carbonile. (Risposta B)

Problemi risolti da
Prof. Mauro Tonellato