

Giochi della Chimica 1995

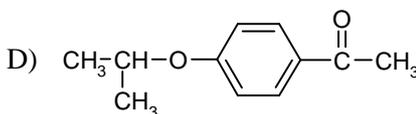
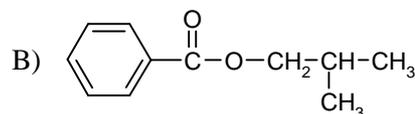
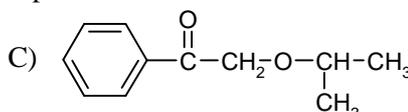
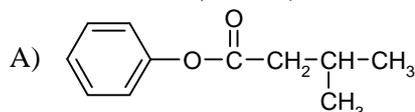
Problemi Risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Nelle analisi iodometriche avviene che:
- uno ioduro si comporta da riducente e lo iodio viene titolato con tiosolfato
 - lo iodio titola direttamente la sostanza titolata
 - uno ioduro riduce le sostanze con potenziale redox maggiore
 - una soluzione di iodio (prodotto da $\text{KIO}_3 + \text{KI}$) viene standardizzata con tiosolfato e viene poi usata per titolare sostanze facilmente riducibili

1. Soluzione

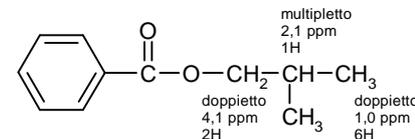
Nelle analisi iodometriche si fa reagire un eccesso di ioduro con la specie ossidante da determinare (ad es. MnO_4^- o Fe^{3+}). Lo iodio I_2 formato viene titolato con tiosolfato in presenza di salda d'amico. (Risposta A)

2. Un composto di formula $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ è caratterizzato dai seguenti dati spettroscopici:
 ^1H NMR: 1,0 ppm (6H; doppietto), 2,1 ppm (1H, multipletto), 4,1 ppm (2H, doppietto); 7,8 ppm (5H, multipletto);
 e IR: 1720 cm^{-1} (intenso). La struttura del composto è:



2. Soluzione

Il doppietto con 6H a 1,0 ppm indica due gruppi CH_3 (6H) legati ad un CH (un H genera un doppietto).
 Il multipletto con 1H a 2,1 ppm indica un CH (1H) con molti H vicini (multipletto), ma non legato ad O altrimenti il suo assorbimento sarebbe stato a frequenze maggiori: 1,7 (CH) + 2,0 (legato ad O) = 3,7 ppm (C e D errate).



Il doppietto con 2H a 4,1 ppm indica un CH_2 (2H) legato ad un CH (doppietto: un H vicino), ma non legato ad un carbonile altrimenti l'assorbimento sarebbe stato: 1,3 (CH_2) + 1,0 (legato ad un $\text{C}=\text{O}$) = 2,3 ppm (A errata).

Il CH_2 a 4,1 ppm è legato all'ossigeno di un estere, infatti:

1,3 (CH_2) + 3,0 (legato ad O di un estere) = 4,3 ppm. (Risposta B)

3. Nel processo elettrolitico di cromatura si impiegano anodi di:

- cromo
- acciaio inossidabile
- piombo
- platino

3. Soluzione

Il processo tradizionale di cromatura utilizza una soluzione di Cr^{6+} che si riduce a cromo metallico sul catodo mentre l'anodo è costituito da piombo metallico che si ossida durante l'elettrolisi formando Pb^{2+} e poi anche a PbO_2 . Questo è un fango di scarto, ma è utile perchè ossida il Cr^{3+} che si forma al catodo rigenerando Cr^{6+} e così mantiene bassa la concentrazione di Cr^{3+} . I processi di cromatura moderni hanno abbandonato il Cr^{6+} (cancerogeno e fortemente inquinante) e usano soluzioni di Cr^{3+} e come anodo usano titanio platinato. (Risposta C)

4. Qual è la moda dei seguenti dati? 26, 26, 26, 27, 27, 28, 25, 30, 28

- 26
- 28
- 27
- 30

4. Soluzione

La moda di una serie di numeri è il numero che si ripete di più. Qui il 26 si ripete tre volte. (Risposta A)

5. Quale delle seguenti operazioni non si riferisce alla elaborazione dei dati di una titolazione potenziometrica?

- la derivata della curva potenziometrica
- la derivata seconda della curva potenziometrica
- il metodo di Gran
- il metodo di Graham

5. Soluzione

La derivata prima, la derivata seconda e il metodo di Gran, applicati alla curva di titolazione, aiutano a individuare il punto di equivalenza. Il metodo di Graham, invece, non è pertinente. (Risposta D)

6. Nella reazione di Wijs lo I_2 permette la titolazione dei legami π dei grassi e degli oli sommandosi ad essi.

Esaminandola, è ERRATO affermare che:

- A) il reattivo è I_2 in solvente apolare
- B) il reattivo si produce da KIO_3 e KI ed opera in solvente non acquoso
- C) la reazione è un'addizione elettrofila al legame π
- D) la reazione è un'addizione nucleofila al legame π

6. Soluzione

Gli alogeni come Cl_2 o Br_2 danno addizione elettrofila al legame π , non addizione nucleofila. Cioè gli elettroni del doppio legame attaccano Cl^+ dal quale si stacca Cl^- (D errata). Nella reazione di Wijs si usa ICl che è più polare e più reattivo di I_2 o di Cl_2 . L'eccesso di ICl non reagito viene trattato poi con KI e forma I_2 che viene titolato con tiosolfato e salda d'amido. I grammi di I_2 consumati da 100 g di grasso sono il numero di iodio. (Risposta D)

7. Il grado di avanzamento α di una reazione, a partire da una composizione qualsiasi della miscela di reazione, dipende:

- A) solo dalla costante di equilibrio
- B) dalla stechiometria di reazione e dalla costante di equilibrio
- C) dalla stechiometria di reazione, dalla costante di equilibrio e dalla composizione iniziale
- D) dalla costante di equilibrio e dalla composizione iniziale

7. Soluzione

Se immaginiamo la reazione di X: $X + 2 A \rightarrow A_2X$ il grado di avanzamento è: $\alpha = [A_2X]/[X]$

$K = [A_2X]/[X][A]^2$ $[A_2X]/[X] = \alpha = K [A]^2$. Quindi α dipende da K, dalla stechiometria della reazione (esponente) e dalla composizione iniziale ($[A]$). (Risposta C)

8. Se in una reazione in equilibrio si modifica solo la concentrazione di una sostanza partecipante si ha:

- A) un nuovo valore della costante K
- B) in alcuni casi la variazione di K, in altri dell'equilibrio
- C) la variazione di K, ma l'equilibrio non viene spostato
- D) uno spostamento dell'equilibrio con la stessa costante K

8. Soluzione

La K_{eq} dipende solo da T, cambiando la concentrazione di una specie all'equilibrio, la reazione si sposta secondo la legge dell'equilibrio mobile, per contrastare la variazione, ma la K rimane la stessa. (Risposta D)

9. Un sistema termodinamico è all'equilibrio quando, a P e T costanti:

- A) $\Delta G = 0$ (la variazione dell'energia libera è nulla)
- B) $\Delta L = 0$ (la variazione del lavoro massimo è nulla)
- C) le variabili non cambiano valore nel tempo
- D) $\Delta S = 0$ (la variazione di entropia è nulla)

9. Soluzione

La condizione di equilibrio è $\Delta S_{universo} = 0$ che, a P e T costanti, corrisponde a $\Delta G = 0$. (Risposta A)

10. Quale di queste affermazioni è vera per una reazione che abbia $\Delta G^\circ > 0$ e K_{eq} bassa?

- A) ha rese basse ed evolve spontaneamente verso l'equilibrio
- B) ha rese elevate ed evolve spontaneamente verso l'equilibrio
- C) non è spontanea e quindi ha resa nulla
- D) non è spontanea ma ha una resa bassa

10. Soluzione

Il $\Delta G^\circ > 0$ significa che la reazione in condizioni standard non è spontanea, cioè se le specie sono presenti in concentrazione unitaria, la reazione è spostata a sinistra. Dato che vale la relazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ con $\Delta G^\circ > 0$ la K_{eq} è compresa tra 0 e 1. La K_{eq} bassa indica che, partendo da una grande concentrazione dei reagenti, la reazione evolve spontaneamente verso l'equilibrio formando, però, solo una piccola quantità di prodotti, cioè la resa è bassa. (Risposta A)

11. In gascromatografia il picco del solvente è quello con area maggiore. E' anche quello col minor tempo di ritenzione?

- A) sì, perché satura la colonna e ha un effetto competitivo sui siti attivi
- B) sì, perché non reagisce col riempimento della colonna
- C) sì, perché è il più volatile
- D) non è detto, dipende dalla miscela in esame

11. Soluzione

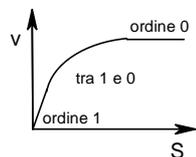
Anche se spesso il picco del solvente esce per primo, questo accade perché si è scelto un solvente volatile e semplice chimicamente, ma questa non è una regola. Ci possono essere soluti particolarmente volatili e poco trattenuti dalla colonna come il metanolo in solvente etanolo. (Risposta D)

12. Nel grafico dell'equazione di Michaelis-Menten l'ordine di reazione è:

- A) 1, perché dipende solo da [S]
- B) 2, perché dipende sia da [E] che da [S]
- C) 0, perché $V_{\max} = \text{cost}$ e l'enzima è saturo
- D) varia da 1 a 0 secondo i punti

12. Soluzione

L'equazione di M-M è: $v = \frac{v_{\max} S}{K_M + S}$ Per piccole concentrazioni di substrato ($S \rightarrow 0$) diventa:



$v = \frac{v_{\max}}{K_M} S = k S$ ($K_M + S \approx K_M$). Quindi v dipende linearmente da S , la reazione è di ordine 1

L'equazione di M-M, per grandi concentrazioni di substrato ($S \rightarrow \infty$) diventa: $v = \frac{v_{\max} S}{S} = v_{\max}$.

dato che $K_M + S \approx S$. Cioè v è costante e non dipende da S e quindi la reazione è di ordine 0.

Per valori intermedi di concentrazione del substrato, la reazione ha un ordine compreso tra 1 e 0. (Risposta D)

13. La definizione di mole nel S.I. è:

- A) un numero pari a $6,022 \cdot 10^{23}$ molecole
- B) una quantità di sostanza che contiene un numero di entità chimiche pari al numero di atomi contenuti in 12,0000 g di ^{12}C
- C) una massa in grammi pari alla massa molecolare
- D) una quantità in grammi pari alla massa molecolare

13. Soluzione

Mole significa grande quantità, cioè una quantità di sostanza che può essere pesata, e che contiene un numero noto di atomi o molecole. Prendendo una quantità di sostanza in grammi pari al suo peso atomico o molecolare espresso in unità di massa atomica, si prende una quantità N volte maggiore di un atomo o di una molecola, dove N è il rapporto tra le due unità di misura scelte: $N = g/u = 6,022 \cdot 10^{23}$. Dato che u è definita come $1/12$ della massa di un atomo di ^{12}C , in 12,000 g di ^{12}C vi sono N atomi. Una mole è una quantità di sostanza che contiene un numero di entità chimiche pari al numero di atomi contenuti in 12,000 g di ^{12}C . (Risposta B)

14. In una pila che utilizzi una determinata reazione redox il potenziale dell'anodo E_a e quello del catodo E_c sono:

- A) uguali
- B) uguali all'equilibrio
- C) uguali solo al punto di equivalenza
- D) uguali al punto finale della titolazione

14. Soluzione

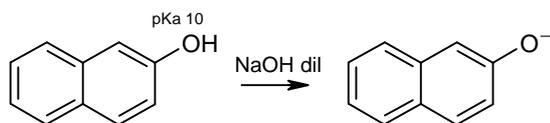
Quando, in una pila, vi è abbastanza sostanza da ossidare all'anodo e da ridurre al catodo, la pila è carica e fornisce un $\Delta E = E_c - E_a$ dove $E_c > E_a$ cioè il potenziale della specie che si riduce è maggiore di quello della specie che si ossida.

Quando le sostanze da ossidare all'anodo o da ridurre al catodo si sono consumate al punto che $E_c = E_a$ si ha $\Delta E = 0$. La pila è esaurita e la reazione è giunta all'equilibrio: $\Delta G = -nF\Delta E = 0$. (Risposta B)

15. Per rimuovere tracce di 2-naftolo ($C_{10}H_7OH$) da un solvente organico non miscibile con l'acqua, lo si può lavare con:

- A) H_2O B) NaOH dil. C) HCl dil. D) benzene

15. Soluzione



Il 2-naftolo ha un OH fenolico che è leggermente acido e che può trasformarsi in anione fenato a pH 11. Questo è più polare del 2-naftolo e così può essere estratto nella fase acquosa basica. Bisogna lavare con NaOH dil. (Risposta B)

16. In gascromatografia viaggia più veloce il picco della sostanza che:

- A) forma legami più forti con la fase fissa
B) forma legami più deboli con la fase fissa
C) è il solvente
D) è un azeotropo

16. Soluzione

Il picco della sostanza che forma legami più deboli con la fase fissa passa più tempo nella fase mobile che lo trascina in avanti e così arriva più velocemente alla fine della colonna. (Risposta B)

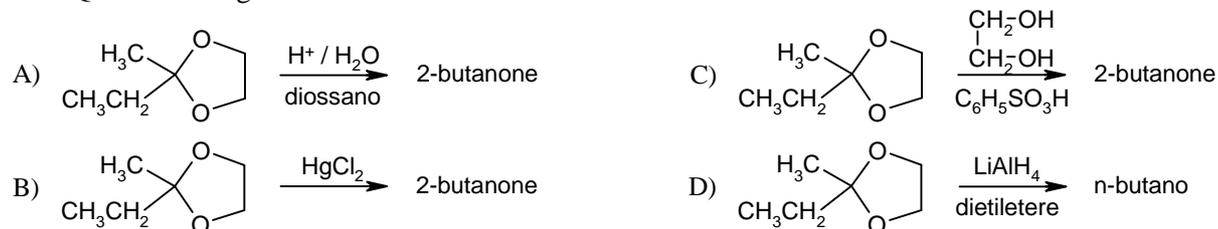
17. Distillando senza decomposizione un liquido viola trasparente, si ottengono vapori incolori e un distillato liquido incolore pari al 95% del volume iniziale. Si può perciò affermare che il liquido:

- A) viola era una sostanza pura
B) viola era una miscela eterogenea
C) è il soluto di una soluzione di permanganato
D) viola era una soluzione formata da soluto colorato e solvente incolore

17. Soluzione

Il liquido viola era una soluzione formata da un soluto colorato (probabilmente permanganato) e da un solvente incolore (probabilmente acqua). (Risposta D)

18. Quale delle seguenti reazioni è corretta?



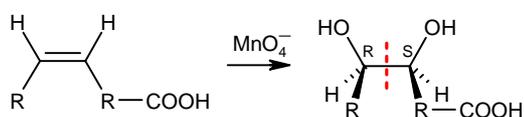
18. Soluzione

Il composto è un acetale del 2-butanone con glicole etilenico. Gli acetali sono stabili alle basi, ma labili agli acidi, quindi la reazione corretta è la prima in cui l'acetale è idrolizzato da acqua e H^+ . (Risposta A)

19. Per reazione dell'acido oleico, acido (Z)-9-octadecenoico, con permanganato di potassio diluito si forma:

- A) la forma meso dell'acido 9,10 diidrossioctadecioico
B) l'acido nonandioico
C) una coppia di enantiomeri dell'acido eritro-9,10-diidrossioctadecioico
D) una coppia di enantiomeri dell'acido treo-9,10-diidrossioctadecioico

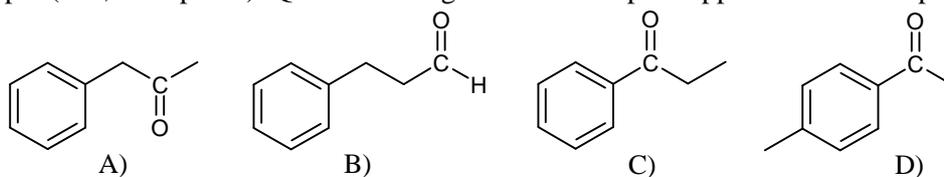
19. Soluzione



Il $KMnO_4$ diluito attacca i doppi legami formando dioli sin. Dato che l'alchene di partenza è cis e anche gli OH si legano in cis, il prodotto finale è simmetrico (a parte la diversità tra testa e coda dell'acido oleico) e quindi ha due centri stereogenici simmetrici

R-S come in figura o S-R in caso di attacco da sotto il piano dell'alchene. Questi prodotti vengono chiamati eritro (la *i* ricorda la simmetria: centro di inversione) perchè l'eritrosio ha una struttura simile. (Risposta C)

20. Un composto organico di formula $C_9H_{10}O$ reagisce con 2,4 dinitrofenilidrazina e dà saggio positivo alla reazione dello iodoformio. Lo spettro 1H NMR mostra i seguenti segnali: 2,0 ppm (3 H, singoletto), 3,5 ppm (2 H, singoletto), 7,1 ppm (5 H, multipletto). Quale fra le seguenti strutture può rappresentare il composto?



20. Soluzione

Dato che reagisce con 2,4-dinitrofenilidrazina, il composto è un'aldeide o un chetone.

Dato che è positivo al saggio dello iodoformio, il composto è un metilchetone (B e C errati).

Il multipletto a 7,1 ppm con 5 H è dovuto ai 5 idrogeni di un anello aromatico monosostituito (D errato).

Il composto A è confermato dalla presenza del singoletto a 3,5 ppm con 2 H dovuto al CH_2 tra l'anello e il $C=O$.

L'assorbimento di questo CH_2 , previsto in base alla tabella B (H-NMR), è:

1,3 (CH_2) + 1,5 (legato al benzene) + 1,0 (legato al carbonile) = 3,8 ppm. (Risposta A)

21. In argentometria lo ione cromato viene usato come indicatore nella titolazione dei cloruri perché Ag_2CrO_4 è poco più solubile di $AgCl$ anche se la sua K_{ps} è minore. Ciò non è strano perché :

A) lo ione cromato sposta l'equilibrio al punto di equivalenza del cloruro

B) una diversa stechiometria di reazione influenza la posizione degli equilibri al punto di equivalenza

C) secondo il principio di Le Chatelier, è dovuto ai due ioni Ag^+ che hanno concentrazione doppia degli ioni cromato e degli ioni cloruro

D) lo ione cromato è giallo e la transizione elettronica impedisce il legame con Ag^+

21. Soluzione

La dissociazione di Ag_2CrO_4 è: $Ag_2CrO_4 \rightarrow 2 Ag^+ + CrO_4^{2-}$ $K_{ps} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2s)^2 s$ $K_{ps} = 4 s^3$.

Da cui: $s = (K_{ps}/4)^{1/3} = (9 \cdot 10^{-12}/4)^{1/3}$ $s = 1,31 \cdot 10^{-4}$ M (solubilità di Ag_2CrO_4)

La dissociazione di $AgCl$ è: $AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^-$ $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s \cdot s$ $K_{ps} = s^2$.

Da cui: $s = (K_{ps})^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-10})^{1/2}$ $s = 1,33 \cdot 10^{-5}$ M (solubilità di $AgCl$)

I due ioni Ag^+ di Ag_2CrO_4 rendono la K_{ps} circa 10 volte minore di quella di $AgCl$, ma la solubilità di Ag_2CrO_4 è circa 10 volte maggiore. Il principio di Le Chatelier non c'entra niente (Risposta B)

22. Quale composto, a temperatura ambiente, è in equilibrio con una maggiore quantità di forma enolica?

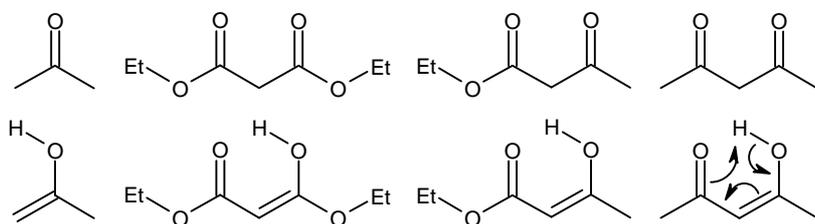
A) CH_3COCH_3

B) $CH_2(COOC_2H_5)_2$

C) $CH_3COCH_2COOC_2H_5$

D) $CH_3COCH_2COCH_3$

22. Soluzione



Qui a fianco sono mostrate le 4 molecole del problema con le loro forme enoliche. Le molecole B, C e D hanno un secondo carbonile in posizione beta e quindi formano un enolo stabilizzato per risonanza. L'acetone ha un solo carbonile e quindi forma un enolo meno stabile (A errata).

Se il carbonile è quello di un estere, deve

accettare per risonanza anche gli elettroni che giungono dall'ossigeno alcolico e quindi è meno disponibile alla risonanza che stabilizza l'enolo (B e C errate).

(Risposta D)

Un estere, inoltre, destabilizza l'enolo anche per effetto induttivo.

L'enolo di un chetone (A) è meno stabile del chetone perchè il doppio legame $C=C$ è destabilizzato dal sostituente OH elettrone-attrattore che riduce la densità elettronica del legame π e ne peggiora la sovrapposizione.

L'enolo di un estere (B) è ancora meno stabile perchè il doppio legame $C=C$ ha due sostituenti OH e OR.

La molecola con due carbonili chetonici in posizione β , acetilacetone (D), è la più acida del gruppo (pK_a 9) e forma enoli con più facilità.

23. Individuare il miglior nucleofilo tra le seguenti specie:

- A) CH_3O^-
 B) CH_3SH
 C) CH_3SeH
 D) CH_3Se^-

23. Soluzione

Una specie è più nucleofila se è carica negativamente e se la nuvola elettronica dell'orbitale HOMO (l'orbitale pieno, più ricco di energia) è più deformabile e quindi se l'orbitale HOMO ha dimensioni maggiori. Tra le molecole proposte quelle con un atomo negativo nucleofilo sono CH_3O^- , CH_3Se^- . L'atomo di selenio non solo è negativo, ma è anche di grandi dimensioni ed è sicuramente il più nucleofilo, è più nucleofilo anche di CH_3S^- , che non è tra le possibili risposte. Il selenio è talmente più nucleofilo dello zolfo che alcuni nostri enzimi che ci proteggono dai radicali liberi incorporano un amminoacido modificato, la selenocisteina che contiene selenio invece di zolfo come la normale cisteina. L'enzima con selenocisteina è centinaia di volte più attivo dell'enzima con cisteina. (Risposta D)

24. Quale enzima è responsabile dell'imbrunimento all'aria di una patata sbucciata?

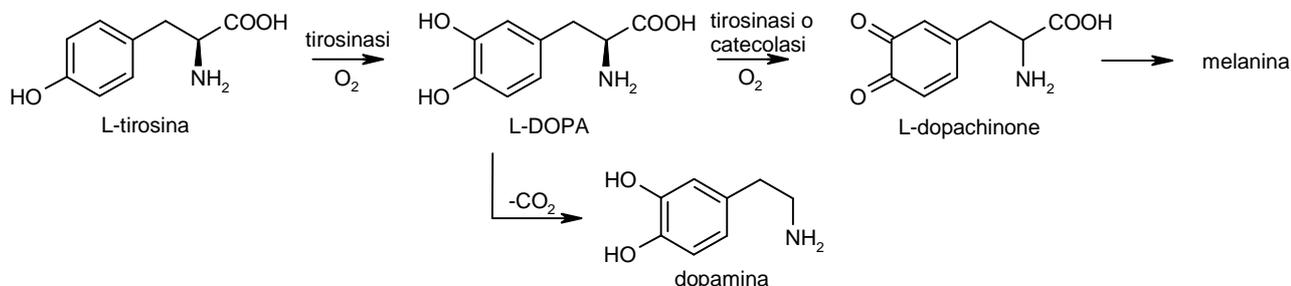
- A) catalasi B) amilasi C) catecolasi D) pepsina

24. Soluzione

La patata (ma anche la banana, la mela, il carciofo, ecc) dopo che è stata tagliata si annerisce all'aria a causa di una reazione, catalizzata da un enzima, che ossida gli anelli fenolici degli amminoacidi di tirosina formando chinoni che poi polimerizzano formando una macromolecola bruna simile alla melanina che protegge la nostra pelle dai raggi UV.

Anche senza sapere il nome dell'enzima in questione, tre degli enzimi proposti sono molto noti e si possono facilmente escludere. La catalasi catalizza la dismutazione dell'acqua ossigenata in O_2 e H_2O e così protegge le nostre cellule dal danno ossidativo di H_2O_2 . L'amilasi è un enzima digestivo che, in bocca e poi nell'intestino, spezza le catene di amido formando maltosio, un disaccaride. La pepsina è un enzima digestivo proteolitico che, nello stomaco, taglia le proteine in punti casuali formando catene più corte (A, B, D errate).

L'enzima cercato, quindi, è la catecolasi anche se altrove si parla di tirosinasi. In realtà sono due enzimi simili: la tirosinasi ossida il fenolo della tirosina a orto-diidrossifenolo (o-catecolo) formando L-DOPA e poi ossida l'o-catecolo a o-chinone, formando L-dopachinone. La catecolasi fa solo quest'ultima reazione. (Risposta C)



25. La gelatina, prodotto comunemente utilizzato in cucina per dolci ed altre preparazioni, è:

- A) la proteina più abbondante nel corpo umano
 B) un prodotto insolubile in acqua e indigeribile
 C) un polipeptide che si forma per idrolisi del collagene
 D) uno zucchero disaccaride

25. Soluzione

Il collagene è la proteina più abbondante nel nostro corpo (A errata). L'idrolisi parziale del collagene forma la gelatina. (Risposta C)

26. Nelle reazioni di complessazione del Fe^{3+} e del Mg^{2+} con EDTA le costanti di equilibrio hanno rispettivamente i valori: $\log K = 35$ e $\log K = 10$.

A parità di concentrazioni di EDTA e di ioni metallici, i punti di equivalenza delle due reazioni sono:

- A) Fe^{3+} -EDTA, Mg^{2+} -EDTA in rapporto 3:2
 B) uguali nei due casi, cambia solo il pH di lavoro ottimale
 C) uguali, ed entrambi gli ioni possono essere titolati a $\text{pH} = 10$
 D) uguali, ma gli ioni non sono titolabili allo stesso pH

26. Soluzione

Fe^{3+} precipita come $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a pH neutri o basici; per tenerlo in soluzione bisogna operare attorno a pH 2.

A pH acidi, però, la concentrazione di EDTA^{4-} è bassa, ma la K di formazione del complesso Fe^{3+} -EDTA è così alta (10^{35}) che consente di osservare comunque il punto di viraggio.

Mg^{2+} precipita come $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a pH basici, per tenerlo in soluzione bisogna operare ad un pH inferiore a 10.

La K di formazione del complesso Mg^{2+} -EDTA, però, non è molto alta (10^{10}) e richiede di eseguire la titolazione almeno a pH 10, dove la concentrazione di EDTA^{4-} è abbastanza alta (40%), per osservare il punto di viraggio.

Operando a pH 2 per Fe^{3+} e a pH 10 per Mg^{2+} si ottengono gli stessi punti di equivalenza. (Risposta D)

27. L'elio non può esistere sotto forma di molecola biatomica He_2 perché:

- A) l'effetto legante di un orbitale $1s^2 \sigma$ sarebbe annullato da quello $1s^2 \sigma^*$
- B) l'effetto legante di un orbitale $1s^2 \sigma$ sarebbe troppo debole per atomi a basso numero atomico
- C) sarebbe nullo l'effetto legante netto (l'effetto stabilizzante degli orbitali di antilegame meno l'effetto destabilizzante degli orbitali di legame)
- D) l'elio è un gas nobile

27. Soluzione

Due atomi di elio, per formare la molecola He_2 , devono avvicinandosi e sovrapporre i loro orbitali atomici $1s$.

In questo modo si formano due orbitali molecolari σ , uno di legame e uno di antilegame che devono ospitare 4 elettroni: due elettroni occupano l'orbitale σ di legame e due elettroni occupano l'orbitale σ^* di antilegame.

L'abbassamento di energia, cioè l'effetto legante, dei due elettroni nell'orbitale σ è annullato dall'aumento di energia dei due elettroni nell'orbitale σ^* . Dato che il ΔH è zero, la molecola He_2 non si può formare perché il ΔS è sfavorevole ($\Delta S > 0$) visto che i due atomi sarebbero costretti a restare assieme. (Risposta A)

28. L'ordine di legame tra due atomi rappresenta il numero:

- A) netto di legami che si ottiene sottraendo il numero di orbitali di antilegame da quello degli orbitali di legame
- B) di elettroni che si ottiene sottraendo gli elettroni in orbitali di antilegame a quelli in orbitali di legame
- C) netto di elettroni in orbitali di antilegame, diviso per due
- D) netto di elettroni in orbitali di legame, diviso per due

28. Soluzione

L'ordine di legame tra due atomi è un numero dato dalla differenza, divisa per due, tra gli elettroni in orbitali di legame e quelli in orbitali di antilegame. Nella molecola O_2 , per esempio, gli elettroni in orbitali di legame sono 8: $(2s \sigma)^2 (2p \sigma)^2 (2p \pi)^2 (2p \pi)^2$; gli elettroni in orbitali di antilegame sono 4: $(2s \sigma^*)^2 (2p \pi^*)^1 (2p \pi^*)^1$.

L'ordine di legame è: $(8 - 4)/2 = 2$.

(Risposta X?)

29. Nell'equazione dei gas ideali, $PV = nRT$:

- A) P è la pressione, V è il volume, n è il numero di moli, R è una costante, T è la temperatura assoluta
- B) P è la pressione, V è il volume, n è una quantità di materia, R è una costante, T è la temperatura assoluta
- C) P sono atmosfere, V è il volume, n è una quantità di materia, R è una costante, T è la temperatura assoluta
- D) P è la pressione, V sono litri, n è il numero di moli, R è una costante, T è la temperatura assoluta

29. Soluzione

P è la pressione, V è il volume, n è la quantità di materia, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta. (Risposta B)

30. Il semplice raggiungimento della configurazione elettronica esterna stabile a otto elettroni nella trasformazione degli atomi di Na e Cl negli ioni Na^+ e Cl^- :

- A) giustifica da un punto di vista energetico la formazione del composto ionico NaCl
- B) giustifica la formazione del legame ionico di NaCl in quanto i due ioni già prima di legarsi hanno energia globale minore degli atomi da cui derivano
- C) non giustifica da un punto di vista energetico la formazione del composto ionico NaCl
- D) giustifica la formazione del legame ionico di NaCl in quanto ciascuno ione già prima di legarsi possiede minore energia dell'atomo da cui deriva

30. Soluzione

La formazione degli ioni Na^+ e Cl^- non giustifica di per sé la formazione del composto NaCl, in quanto il vero guadagno energetico si ottiene dalla formazione del reticolo cristallino ionico. (Risposta C)

31. Una soluzione acquosa che contiene due acidi viene titolata con NaOH (tutte le C = 0,1 M) usando opportuni indicatori acido/base. I due acidi possono essere titolati in modo distinto se le loro K_a differiscono per un ordine di grandezza maggiore di:

- A) 10 B) 100 C) 1000 D) 10000

31. Soluzione

Nella titolazione con NaOH dell'acido debole HA si ha: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$

A metà della titolazione si raggiunge il punto in cui $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ cioè $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 1$

in quel punto si ha: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log 1$ $\text{pH} = \text{pK}_a - 0$ $\text{pH} = \text{pK}_a$

Ad un pH più acido di una unità si ha: $\text{pH} = \text{pK}_a - 1$ $\text{pH} = \text{pK}_a - \log 10$ cioè $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 10$

Ad un pH più acido di due unità si ha: $\text{pH} = \text{pK}_a - 2$ $\text{pH} = \text{pK}_a - \log 100$ cioè $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 100$

Ad un pH più basico di una unità si ha: $\text{pH} = \text{pK}_a + 1$ $\text{pH} = \text{pK}_a - \log 1/10$ cioè $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 1/10$

Ad un pH più basico di due unità si ha: $\text{pH} = \text{pK}_a + 2$ $\text{pH} = \text{pK}_a - \log 1/100$ cioè $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 1/100$

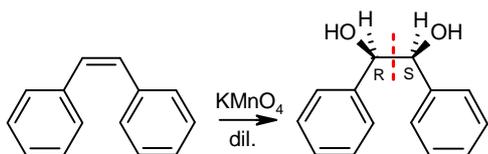
Il rapporto $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ passa da 100 a 1/100 passando da pH minori del pK_a di 2 unità fino a pH maggiori di 2 unità. Titolando HA, possiamo considerare conclusa la titolazione (99%) due unità di pH dopo il suo pK_a .

Se dobbiamo titolare, in successione, un altro acido nella stessa soluzione, la sua titolazione comincia due unità di pH prima del suo pK_a . La separazione minima tra i due pK_a deve essere quindi di 4 unità di pH, le due K_a devono differire almeno per un fattore 10^4 cioè 10000. (Risposta D)

32. In quale delle seguenti reazioni del cis-stilbene $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$ si ottiene un prodotto meso?

- A) addizione di Br_2 B) reazione con B_2H_6 e poi con H_2O_2 ed NaOH
C) addizione di KMnO_4 diluito acquoso freddo D) addizione di Cl_2 e H_2O

32. Soluzione



Un prodotto meso è una molecola con due centri stereogenici speculari che, quindi, è priva di attività ottica a causa di una simmetria interna. Dato che la molecola iniziale è cis, per conservare la simmetria, si deve fare una reazione che dia una cis-addizione di due gruppi uguali. L'addizione di Br_2 somma due atomi di bromo (uguali), ma è trans (A errata). L'idroborazione-ossidazione è cis, ma

somma due gruppi diversi (H e OH) (B errata). L'addizione di Cl_2 e H_2O somma due gruppi diversi (Cl e OH) ed è trans (D doppiamente errata).

L'addizione di KMnO_4 diluito, a freddo, è una cis addizione di due gruppi uguali (OH e OH). (Risposta C)

33. L'ordine di reazione di una reazione:

- A) è compreso tra 0 e 3, con numeri interi
B) è compreso tra 0 e 3, con numeri interi o frazionari
C) non può essere definito se non sperimentalmente
D) non può essere maggiore di 2, se non in rari casi

33. Soluzione

L'ordine di reazione è la somma degli esponenti ai quali si devono elevare le concentrazioni dei reagenti in un'equazione cinetica e si ricava sperimentalmente (C esatta). Di solito è un numero compreso tra 0 e 2 e può essere maggiore di due solo in rari casi (D esatta) inoltre l'indice può essere intero o frazionario (B esatta).

Solo la risposta A è errata. (Risposta X?)

34. L'etanolo viene fatto ingerire nei casi di avvelenamento causato dal glicole etilenico in quanto:

- A) trasforma il glicole in acido ossalico e lo rende meno tossico
B) agisce come inibitore competitivo
C) desolvata il glicole e lo rende meno tossico
D) rende velocissimo il metabolismo del glicole

34. Soluzione

L'etanolo viene metabolizzato ossidandolo prima ad acetaldeide e poi ad acido acetico. Le stesse due reazioni, applicate al glicole etilenico formano acido ossalico. Questo è velenoso, perchè legandosi al calcio, forma ossalato di calcio insolubile che blocca i reni e porta alla morte. In caso di avvelenamento da glicole etilenico, l'etanolo agisce da inibitore competitivo verso gli enzimi che trasformano il glicole in acido ossalico aiutando i reni ad espellere il glicole prima che diventi ossalato. (Risposta B)

35. Nei diagrammi di Francis si usano le coordinate T e $\Delta G^\circ/n_C$ perché il termine $\Delta G^\circ/n_C$ permette di:

- A) comparare la stabilità di diversi idrocarburi indipendentemente dalla lunghezza delle loro catene
- B) comparare l'energia dei legami CH in idrocarburi saturi sostituiti
- C) calcolare l'energia libera di ciascun atomo di un idrocarburo
- D) prevedere la reattività di ciascun atomo di carbonio alle diverse temperature

35. Soluzione

La coordinata $\Delta G^\circ/n_C$ mostra il ΔG° di formazione diviso per il numero di atomi di carbonio della molecola e quindi il diagramma T contro $\Delta G^\circ/n_C$ permette di confrontare la stabilità relativa dei diversi idrocarburi indipendentemente dalla loro lunghezza. (Risposta A)

36. L'acido solforico in soluzione acquosa NON può essere titolato correttamente in presenza di ioni Fe^{3+} di pari concentrazione perché:

- A) la K_{a1} di H_2SO_4 è molto più alta di quella di H_3O^+
- B) la K_{a2} di H_2SO_4 è simile a quella dello ione $Fe(III)$
- C) la precipitazione di $Fe(OH)_3$ interferisce col viraggio dell'indicatore A/B
- D) non sempre si può usare un piaccametro

36. Soluzione

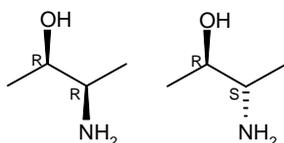
La K_{a2} di H_2SO_4 vale: $1,2 \cdot 10^{-2}$. La K_{ps} di $Fe(OH)_3$ vale: $6,3 \cdot 10^{-38}$

Dalla K_{ps} si deduce che la K_a della reazione $Fe^{3+} + 3 H_2O \rightarrow F(OH)_3 + 3 H^+$ è circa: $K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
Il Fe^{3+} ha le K_a troppo vicine a quella di HSO_4^- . (Risposta B)

37. Indicare quale delle seguenti affermazioni riguardanti i due amminoalcoli isomeri (2R,3R) e (2R,3S)-3-amino-2-butanolo è corretta:

- A) il primo può essere liquido il secondo solido a temperatura ambiente
- B) devono avere potere ottico rotatorio dello stesso valore assoluto ma di segno opposto
- C) devono avere la stessa solubilità in acqua ed in altri solventi
- D) possono essere distinti solo per interazione con una molecola o un intorno chirale

37. Soluzione



Le due molecole sono diastereoisomeri (stereoisomeri non speculari), quindi non sono enantiomeri (B errata).

Sono molto simili tra loro (entrambi sono solidi a T ambiente) (A errata), ma non sono identici chimicamente come due enantiomeri (C e D errate). (Risposta X?)

38. Come si depura l'acido cromico $[Cr(VI)]$ dai reflui delle vasche di cromatura? Per:

- A) neutralizzazione con alcali
- B) riduzione a cromo trivalente e precipitazione dell'idrossido di cromo(III)
- C) riduzione con solfito
- D) riduzione con sale di Mohr

38. Soluzione

Dato che il Cr^{6+} è tossico e molto inquinante, è opportuno ridurlo a Cr^{3+} e precipitarlo sfruttando la bassa solubilità di $Cr(OH)_3$ $K_{ps} = 6,7 \cdot 10^{-31}$. (Risposta B)

39. L'alcol denaturato è:

- A) una miscela al 50% di alcol e acqua
- B) un alcol particolarmente pregiato
- C) un alcol impuro imbevibile
- D) un alcol trattato con sostanze tossiche non separabili per distillazione

39. Soluzione

L'alcol denaturato è etanolo al 95% addizionato di una soluzione denaturante dello Stato che contiene un colorante e un mix di sostanze tossiche dall'odore sgradevole (come etilmetilchetone, piridina e tiofene) che hanno la funzione di renderlo riconoscibile e imbevibile e che non sono separabili per distillazione. (Risposta D)

40. La reazione di un olio con H_2SO_4 conc. Permette di definire:
- A) un indice del numero di legami π presenti nell'olio (grado termosolforico)
 - B) il numero di legami π (grado termosolforico)
 - C) se è di origine sintetica o naturale
 - D) se l'olio è di origine animale o vegetale

40. Soluzione

L'azione dell' H_2SO_4 concentrato in un olio è distruttiva e disidratante. In particolare H_2SO_4 disidrata la glicerina, e si somma ai doppi legami $\text{C}=\text{C}$ formando i corrispondenti solfati acidi cioè esteri dell'acido solforico.

Il saggio misura l'aumento di temperatura provocato dal trattamento di un campione standard e permette di classificare l'olio come olio d'oliva, di arachide o di colza in base all'incremento di T misurato che è proporzionale al numero di doppi legami presenti nelle catene degli acidi grassi. (Risposta A)

41. Il metodo dei minimi quadrati può essere applicato:

- A) solo alle rette
- B) a tutte le curve
- C) ad un gruppo di dati qualsiasi
- D) solo alle curve di titolazione (sigmoidi)

41. Soluzione

Il metodo dei minimi quadrati si applica più facilmente alle rette, ma può essere applicato a tutte le curve purchè se ne conosca l'equazione, come, per esempio, parabole o iperboli. (Risposta B)

42. Qual è il valore mediano dei seguenti dati? 5, 10, 4, 5, 9, 6, 5, 13, 7
- A) 5
 - B) 7
 - C) 6
 - D) 9

42. Soluzione

Il valore mediano è quel valore che in una serie di dati, ordinata in modo crescente, occupa la posizione centrale. Se il numero dei dati è pari, il valore mediano è la semisomma dei due valori centrali. La serie data va ordinata secondo valori crescenti e così si ottiene la nuova serie: 4, 5, 5, 5, 6, 7, 9, 10, 13

Dato che la serie ha 9 valori, la mediana è il valore che compare al quinto posto: 6. (Risposta C)

43. Una struttura dissipativa è una struttura:

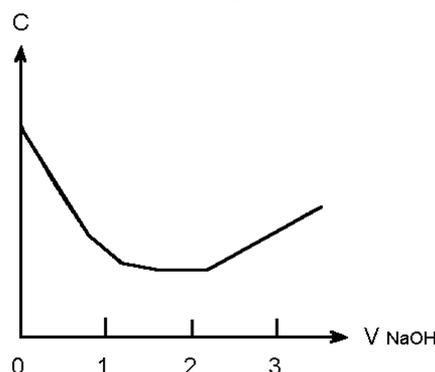
- A) industriale antieconomica
- B) entro cui avviene la dissipazione dell'energia dell'universo, e quindi con $\Delta S > 0$
- C) che disperde energia libera
- D) che si forma con $\Delta S_s < 0$, per meglio dissipare l'energia dell'universo ($\Delta S_u < 0$)

43. Soluzione

In un sistema lontano dall'equilibrio termodinamico, in cui si instaurano flussi di energia e materia, si possono formare localmente situazioni più ordinate in cui $\Delta S_s < 0$, chiamate strutture dissipative (come i moti convettivi in un liquido scaldato dal basso, il turbinare di un uragano o lo sviluppo di una forma di vita). Queste strutture si formano, però, a spese di un aumento complessivo del disordine dell'universo $\Delta S_u > 0$ perchè la seconda legge della termodinamica resta sempre valida. (Risposta X?)

44. Nella titolazione conduttimetrica di H_2SO_4 con NaOH che dà una curva come in figura, si hanno:

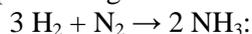
- A) due punti di equivalenza e due di viraggio
- B) due punti di equivalenza e uno di viraggio
- C) un punto di equivalenza e due di viraggio
- D) un punto di equivalenza e uno di viraggio



44. Soluzione

I punti di equivalenza corrispondono ai momenti della titolazione in cui un equivalente di base ha titolato un equivalente di acido. Dato che H_2SO_4 ha due H^+ acidi, servono due equivalenti di base per titolarli entrambi e quindi ci sono due punti di equivalenza. Dato però che le due K_a degli acidi che si devono titolare (H_3O^+ e HSO_4^-) sono troppo vicine, i due H^+ non possono essere titolati separatamente e quindi il primo punto di viraggio non si può vedere. Nella titolazione abbiamo due punti di equivalenza e un punto di viraggio. (Risposta B)

45. La reazione di sintesi dell'ammoniaca a partire dagli elementi:



- A) necessita di un catalizzatore per motivi termodinamici
- B) ha $\Delta S > 0$ perché avviene ad alta temperatura
- C) ha $\Delta H > 0$ perché è endotermica
- D) ha $\Delta S < 0$ perché avviene con diminuzione del numero di molecole di gas

45. Soluzione

I catalizzatori non si usano per motivi termodinamici, ma cinetici perché aumentano la velocità di reazione senza influire sulla K di equilibrio (A errata). Nella reazione il numero di molecole gassose passa da 4 a 2, quindi l'entropia diminuisce ($\Delta S < 0$) (B errata). Se l'entropia è sfavorevole, la reazione, per avvenire, deve avere un ΔH favorevole ($\Delta H < 0$) (C errata). (Risposta D)

46. Una soluzione acquosa di NaCl contiene 14 g di NaCl in 800 mL. Perciò la soluzione contiene:

- A) 0,3 moli di molecole di NaCl per litro di soluzione
- B) 0,3 moli di ioni ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) per litro di soluzione
- C) 0,6 moli di NaCl per litro di soluzione
- D) 0,3 moli di NaCl per litro di soluzione

46. Soluzione

La massa molare di NaCl è: $23 + 35,45 = 58,45$ g/mol. Le moli di NaCl sono: $14/58,45 = 0,24$ mol.

Le moli di NaCl in un litro sono: $0,24/0,8 = 0,3$ mol/L. In soluzione, NaCl è dissociato in ioni Na^+ e Cl^- , quindi si può anche dire che, in un litro di soluzione, abbiamo 0,3 mol di ioni Na^+ e 0,3 mol di ioni Cl^- . (Risposta BD?)

47. Un O-glicoside è un composto costituito da un aglicone legato a una molecola di:

- A) α -glucosio con legame semiacetalico
- B) β -glucosio con legame semiacetalico
- C) un saccaride con legame acetalico
- D) glucosio con legame acetalico

47. Soluzione

Un glicoside è composto da uno zucchero (o un disaccaride, o in generale un saccaride) legato con legame acetalico (quindi con l'ossigeno del carbonio anomero) ad un altro zucchero o ad una molecola non zuccherina (aglicone) che può essere un alcol o un'ammina. Quindi vi è un legame glicosidico nel maltosio, nel saccarosio e nel β -D-O-metilglucopiranoside. (Risposta C)

48. Qual è il calore necessario per portare, a pressione costante, 0,5 Kg di H_2O da 293 K alla temperatura di ebollizione, tenendo conto che il calore specifico dell' H_2O è $4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$?

- A) 167 kJ
- B) 1,67 kJ
- C) 1670 kJ
- D) 83,5 kJ

48. Soluzione

Il salto termico è $373 - 293 = 80$ K. Il calore è: $Q = m c \Delta T = 500 \cdot 4,184 \cdot 80 = 167,4$ kJ. (Risposta A)

49. Il mezzo refrigerante più idoneo per mantenere la temperatura di un bagno da laboratorio a -50 °C è una miscela di:

- A) ghiaccio + NaCl
- B) $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + glucosio
- C) $\text{CO}_2(\text{s}) + \text{CH}_3\text{OH}$
- D) ghiaccio + glucosio

49. Soluzione

Il metodo più semplice per ottenere temperature così basse è con un bagno di acetone (o etanolo, o metanolo) e ghiaccio secco ($\text{CO}_2(\text{s})$). Il bagno si mantiene alla temperatura di sublimazione della CO_2 : -80 °C. (Risposta C)

50. In un sistema ecologico stabile aperto, con evoluzione spontanea, avviene che:

- A) l'energia libera diminuisce
- B) l'entropia può diminuire
- C) energia ed entropia sono costanti
- D) comunque l'entropia aumenta

50. Soluzione

Se il sistema è stabile, significa che, mediamente, gli scambi di energia e materia con l'ambiente sono nulli, cioè ogni ingresso è bilanciato da un'uscita identica. Anche se localmente o occasionalmente energia ed entropia possono variare, mediamente sono costanti. (Risposta C)

51. Nei diagrammi di Francis l'incrocio di due curve indica esclusivamente:

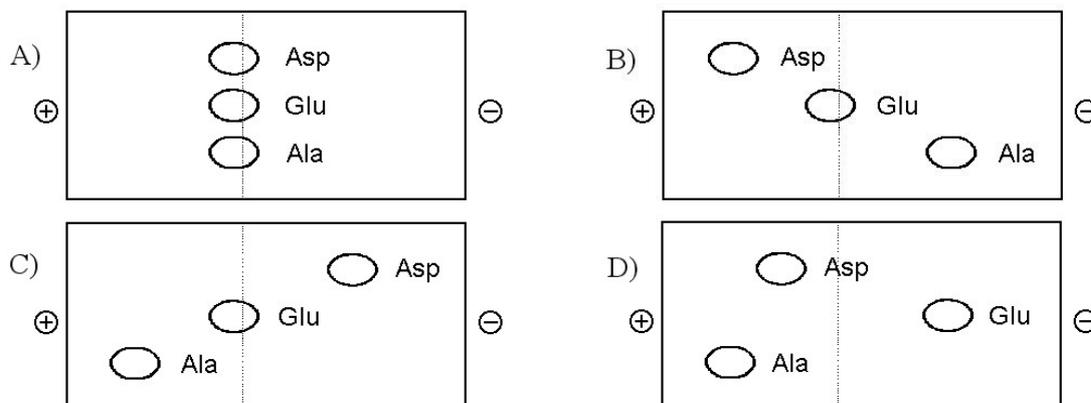
- A) $K = 1$, quindi $\alpha = 0,5$
- B) $K = 1$, quindi inizio della dissociazione dell'idrocarburo meno stabile a T maggiore
- C) $\Delta G^\circ/n_C = 0$, quindi $K_{\text{reaz}} = 1$
- D) $\Delta G^\circ/n_C = 0$, quindi una condizione di equilibrio

51. Soluzione

L'incrocio di due curve indica che la reazione di interconversione dei due idrocarburi avviene con $\Delta G^\circ/n_C = 0$ e quindi con $K_{\text{eq}} = 1$ dato che nella reazione il numero di carboni si conserva. Le curve degli alcani sono più ripide di quelle degli alcheni e le incrociano ad una certa T, quindi a temperature maggiori un alcano è meno stabile e si trasforma in alchene: il propano diventa propene e il butano forma 2 molecole di etilene. A temperature minori si ottengono prevalentemente alcani. (Risposta C)

52. Quale dei seguenti cromatogrammi rappresenta la separazione mediante elettroforesi a pH 3,25 di una miscela formata da Ala, Glu, Asp?

Dati:		pKCOOH	pKNH ₃ ⁺	pKR
Ala	alanina	2,3	9,7	=
Glu	acido glutammico	2,2	9,7	4,3
Asp	acido aspartico	2,1	9,8	3,9



52. Soluzione

I tre punti isoelettrici PI sono: Ala: $(2,3 + 9,7)/2 = 6,0$; Glu: $(2,2 + 4,3)/2 = 3,25$; Asp: $(2,1 + 3,9)/2 = 3,0$

L'elettroforesi è realizzata a pH 3,25, quindi:

Ala è positiva perchè il pH è più acido del suo PI.

Ala si muove verso il polo negativo.

Glu è neutro perchè il pH coincide col suo PI.

Glu rimane fermo.

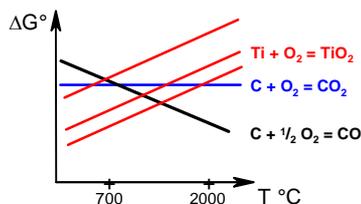
Asp è negativo perchè il pH è più basico del suo PI.

Asp si muove verso il polo positivo.

(Risposta B)

53. Dai diagrammi di Ellingham si può dedurre che, a qualsiasi temperatura, possono essere ridotti dal carbone tutti gli ossidi le cui linee $\Delta G^\circ/T$ sono più basse :

- A) di quelle di CO o di CO₂
- B) delle loro curve di formazione dagli elementi
- C) della curva di formazione di CO
- D) della curva di formazione di CO₂

53. Soluzione

La reazione di formazione degli ossidi metallici, ad es: $\text{Ti} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{TiO}_2$ consuma O_2 (un gas) quindi avviene con $\Delta S < 0$ (ΔS sfavorevole).

Il ΔG della reazione, all'aumentare di T , è sempre meno favorevole (ΔG aumenta).

Le rette ΔG° contro T dei metalli hanno pendenza positiva: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$.

La reazione di formazione di CO (gas) ($\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)}$) fa aumentare le moli gassose, quindi avviene con aumento di entropia $\Delta S > 0$ (ΔS favorevole).

Il ΔG della reazione, all'aumentare di T , è sempre più favorevole (ΔG diminuisce).

La retta ΔG° contro T di CO ha pendenza negativa (scende) e incrocia quelle di ossidazione dei metalli.

La reazione di formazione di CO_2 (gas) ($\text{C} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$) non cambia le moli gassose, quindi avviene con $\Delta S = 0$. La retta ΔG° contro T di CO_2 è orizzontale e incrocia quella di CO a 700°C

Le rette di formazione degli ossidi dei vari metalli hanno pendenza positiva (salgono con T) e incrociano quella di formazione di CO che ha pendenza negativa (scende con T). Quando la retta dell'ossido del metallo è più alta di quella di CO , il ΔG° di formazione di CO è più negativo (più favorevole) e quindi l'ossido del metallo si riduce a spese del carbonio che si ossida: ($\text{TiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{CO}$). Per ridurre i metalli, le linee $\Delta G^\circ/T$ degli ossidi metallici devono essere più alte di quelle di CO o di CO_2 . (Risposta X?)

54. Quale delle seguenti sostanze può ridurre, in ogni caso, un ossido (alla corretta T)?

- A) Na B) LiAlH_4 C) F_2 D) Li

54. Soluzione

Il metallo col potenziale più negativo di tutti gli altri è quello del litio $E^\circ = -3,05 \text{ V}$. (Risposta D)

55. Una qualsiasi macchina termica:

- A) converte calore in lavoro con un rendimento $\eta = \eta_{\text{max}}$
 B) converte calore in lavoro con un rendimento $\eta \leq \eta_{\text{max}}$
 C) è una macchina che opera secondo un ciclo di Carnot
 D) funziona in modo opposto ad un frigorifero

55. Soluzione

Anche un frigorifero è una macchina termica (D errata). Il ciclo di Carnot è un ciclo ideale, una macchina termica può operare seguendo cicli molto diversi (C errata). Il rendimento della macchina ideale che opera secondo un ciclo di Carnot è $\eta = \eta_{\text{max}}$. Una macchina termica reale ha un rendimento $\eta < \eta_{\text{max}}$. (Risposta B)

56. Ogni catalizzatore presente in un sistema chimico in reazione:

- A) partecipa alla formazione del complesso attivato che ne caratterizza il meccanismo
 B) non partecipa alla formazione del complesso attivato che ne caratterizza il meccanismo
 C) influisce sulla stechiometria del processo e porta alla formazione del complesso attivato che ne caratterizza il meccanismo
 D) influenza lo stato di equilibrio finale e porta alla formazione del complesso attivato che ne caratterizza il meccanismo

56. Soluzione

Un catalizzatore non cambia le stechiometria, nè l'equilibrio della reazione (C e D errate), ma cambia l'energia di attivazione e quindi la velocità di reazione perchè fornisce un meccanismo diverso alla reazione formando un diverso complesso attivato. (Risposta A)

57. Ogni enzima viene classificato dalla commissione enzimi (EC) della IUPAC con una sequenza di quattro numeri interi. Quale, fra le seguenti sequenze EC, NON è corretta?

- A) 3.10.3.1 B) 5.5.1.3 C) 8.3.1.1 D) 4.1.1.22

57. Soluzione

La IUPAC ha individuato sei classi principali di enzimi numerate da 1 a 6.

1: Ossidoreduttasi; 2: Transferasi; 3: Idrolasi; 4: Liasi; 5: Isomerasi; 6: Ligasi.

(La sequenza si può ricordare con la filastrocca: Oggi Traduco In Lingua Islamica Legale)

La sequenza di 4 numeri inizia con quello che indica la classe di appartenenza e deve essere un numero compreso tra 1 e 6, quindi 8 è errato. (Risposta C)

- 58.** Il rapporto n_C/n_H della carica di un cracking influisce sul rendimento di reazione?
- A) sì, sul rapporto idrocarburi saturi/insaturi
 B) no, tutto l'idrogeno in eccesso viene eliminato come H_2 (104 kcal/mol)
 C) no, il carbonio in eccesso viene eliminato come grafite e precipita sul catalizzatore
 D) sì, ma solo in presenza di un catalizzatore

58. Soluzione

Anche se il tipo di catalizzatore e la temperatura di esercizio possono in parte pilotare la reazione di cracking verso i prodotti desiderati, si ottengono comunque miscele di prodotti saturi e insaturi che dipendono dal rapporto tra carboni e idrogeni negli idrocarburi di partenza. (Risposta A)

- 59.** Quale procedimento è più efficace per determinare la sequenza di un peptide?
- A) il metodo di Edman
 B) il metodo di Sanger (DNFB)
 C) la reazione con cloruro di dansile
 D) l'idrolisi enzimatica

59. Soluzione

Il metodo di Edman che fa reagire il gruppo amminico terminale con dinitrofluorobenzene serve a marcare e poi a riconoscere l'amminoacido N-terminale e non è adatto a determinare la sequenza completa della proteina. Anche la reazione col cloruro di dansile può marcare l'amminoacido N-terminale, ma soprattutto è usata nell'analisi degli amminoacidi al posto della reazione con ninidrina. Gli amminoacidi ottenuti dall'idrolisi totale di un peptide vengono resi fluorescenti per reazione col cloruro di dansile e così possono essere identificati in una analisi HPLC.

L'idrolisi enzimatica è usata come trattamento iniziale per determinare la sequenza di una proteina, I peptidi che genera vengono poi sequenziati, per esempio, con il metodo di Edman.

L'enzima carbossipeptidasi, che stacca l'amminoacido C-terminale di un peptide, dato che è poco controllabile, consente di determinare la sequenza solo dei primi amminoacidi dal lato C-terminale.

Il metodo di Edman è uno dei più usati per la determinazione della sequenza di un peptide. Si avvale di due reazioni distinte: la prima, a pH neutro, lega al gruppo amminico N-terminale il reattivo fenilisotiocianato.

La seconda reazione, a pH acido, stacca l'amminoacido N-terminale sotto forma di feniltioidantoina cioè come PTH-aa che può essere separata e analizzata con HPLC.

Le proteine si possono sequenziare anche usando la spettrometria di massa. (Risposta A)

- 60.** L'energia libera è:
- A) solo in parte trasformabile in lavoro, per il 2° principio della termodinamica
 B) un'energia in parte disordinata perché contiene un termine entropico
 C) un'energia che nella reazione può essere trasformata per formare legami
 D) il lavoro utile di una reazione che si svolge in qualsiasi condizione

60. Soluzione

L'energia libera, per il 2° principio della termodinamica, è quella parte dell'energia totale che è libera di essere trasformata in lavoro utile (A errata).

L'entropia, per il 2° principio della termodinamica, è la parte disordinata dell'energia totale che non può essere trasformata in lavoro (B errata).

L'energia libera può trasformarsi tutta in lavoro utile, ma solo in condizioni ideali (D errata).

L'energia libera o ΔG agisce anche in chimica: una reazione chimica può avvenire solo se la trasformazione ha un $\Delta G < 0$ cioè se il bilancio tra energie di legame e disordine molecolare è favorevole. (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato