

## Giochi della Chimica 1996

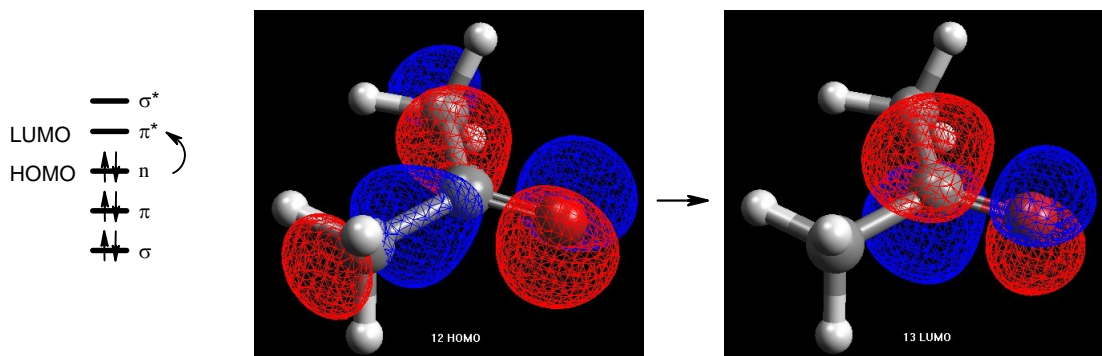
### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. L'acetone assorbe a 280, 187, 154 nm. Quale transizione elettronica è responsabile dell'assorbimento a 280 nm?

- A)  $n \rightarrow \pi^*$                       B)  $n \rightarrow \sigma^*$                       C)  $\pi \rightarrow \pi^*$                       D)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$

#### 1. Soluzione

La transizione a 280 nm è quella a lunghezza d'onda maggiore, quindi a frequenza ed energia minori. La transizione elettronica ad energia minore è quella tra l'orbitale pieno di più alta energia (HOMO) e l'orbitale vuoto di energia minore (LUMO). La transizione HOMO  $\rightarrow$  LUMO in questo caso è  $n \rightarrow \pi^*$  dato che l'ossigeno del carbonile ha orbitali di non legame pieni e orbitali pigrice vuoti di antilegame. (Risposta A)



2. Tra le seguenti sostanze:  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$  indicare quelle che in acqua si comportano da base.

- A)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$       B)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$   
 C)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$                       D)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$

#### 2. Soluzione

Tutte le sostanze elencate sono basiche ad eccezione dell'acido stearico  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ . La risposta che si avvicina di più è la B dove però manca  $\text{ClO}^-$ , l'anione dell'acido debole ipocloroso. (Risposta X?)

3. Indicare la coppia formata da soluzioni acquose aventi eguale punto di congelamento.

- A) saccarosio  $5,0 \cdot 10^{-3}$  m e glucosio  $1,0 \cdot 10^{-2}$  m      B) saccarosio  $1,0 \cdot 10^{-2}$  m e acido acetico  $1,0 \cdot 10^{-2}$  m  
 C) saccarosio e glucosio ambedue  $1,0 \cdot 10^{-2}$  m      D) cloruro di sodio e cloruro di calcio ambedue  $1,0 \cdot 10^{-2}$  m

#### 3. Soluzione

Soluzioni con uguale punto di congelamento hanno la stessa concentrazione di molecole o di ioni.

Le soluzioni A contengono molecole che non si dissociano e in concentrazioni diverse (A errata).

In B vi sono uguali concentrazioni di saccarosio (indissociato) e di acido acetico (si dissocia 1%) (B errata)

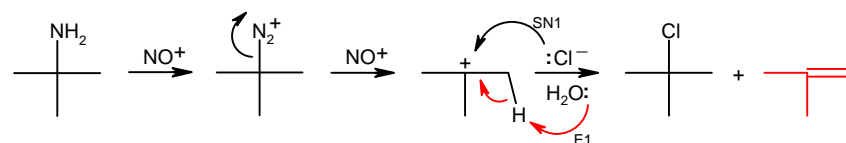
In C vi sono uguali concentrazioni di molecole che non si dissociano (C ok)

In D vi sono uguali concentrazioni di molecole che si dissociano producendo 2 e 3 ioni (D errata). (Risposta C)

4. Quale composto per trattamento con  $\text{NaNO}_2$  e  $\text{HCl}$  fornisce una miscela di un alcol e di un alchene?

- A)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_3$       B)  $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$       C)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$       D)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$

#### 4. Soluzione



La reazione di nitrosazione produce sali di diazonio solo con le ammine primarie (con quelle secondarie si formano N-nitrosammine). La sola ammina primaria è la terzbutilammina

(B). Questa, con  $\text{NaNO}_2$  e  $\text{HCl}$ , forma inizialmente il sale di terzbutildiazonio, instabile, che perde  $\text{N}_2$  e forma il carbocatione terzbutilico. Questo può dare reazioni  $\text{SN1}$  ed  $\text{E1}$ . Reagendo con  $\text{Cl}^-$  via  $\text{SN1}$  forma il cloruro di terzbutile, reagendo con  $\text{H}_2\text{O}$  via  $\text{E1}$  forma isobutene. In queste condizioni non si forma alcol terzbutilico, perchè cloruro di terzbutile e isobutene si sottraggono all'equilibrio dato che sono insolubili in acqua. (Risposta X?)

5. Indicare l'affermazione ERRATA tra le seguenti.

- A) l'RNA è costituito dalle basi azotate: adenina, guanina, citosina e uracile
- B) le basi contenute nel DNA sono: adenina, guanina, citosina e timina
- C) il contenuto totale di basi puriniche del DNA è uguale a quello delle basi pirimidiniche
- D) l'informazione necessaria alla sintesi proteica è immagazzinata nel DNA in forma di codice a triplette

### 5. Soluzione

Il problema si basa sulla somiglianza tra le due parole timina (base azotata del DNA) e tiamina (tiamina pirofosfato, o vitamina B1, è un coenzima della decarbossilazione ossidativa). (Risposta B)

6. Se un filo di argento ( $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) viene immerso a  $25^\circ\text{C}$  in una soluzione acquosa satura di carbonato di argento ( $K_{\text{ps}} = 8,1 \cdot 10^{-12}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), si ottiene una semicella ad Ag il cui potenziale è:

- A) 1,40 V
- B) 0,40 V
- C) 0,59 V
- D) 1,59 V

### 6. Soluzione

La dissociazione è:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$   $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = (2x)^2 x$   $K_{\text{ps}} = 4x^3$   
 da cui  $x = (K_{\text{ps}}/4)^{1/3} = (8,1 \cdot 10^{-12}/4)^{1/3} = 1,27 \cdot 10^{-4}$   $[\text{Ag}^+] = 2x = 2,53 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Il potenziale è:  $E = E^\circ + 0,059 \log [\text{Ag}^+] = 0,799 + 0,059 \log(2,53 \cdot 10^{-4}) = 0,59 \text{ V}$ . (Risposta C)

7. In un impianto chimico per la produzione di polietilene 10 kg di etilene devono essere compressi fino ad occupare il volume di 80 L (a  $T = 293 \text{ K}$ ). Il valore della pressione che l'etilene raggiunge nella compressione si calcola con la seguente equazione:

A)  $P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$

B)  $P = nRTV^{-1}$

C)  $P = P_0 V_0 V^{-1}$

D)  $P = P_0(1 + \alpha T)$

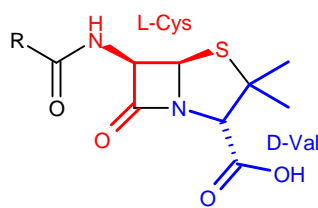
### 7. Soluzione

Dalla legge dei gas reali:  $P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$ . (Risposta A)

8. Individuare l'affermazione FALSA riguardante la penicillina G:

- A) è un antibiotico polipeptidico
- B) inibisce specificamente la reazione di transpeptidasi nella sintesi della parete cellulare batterica
- C) è efficace come antibiotico solo contro cellule in forte attività mitotica
- D) viene distrutta dalla penicillinasi, che conferisce resistenza ad un certo numero di batteri

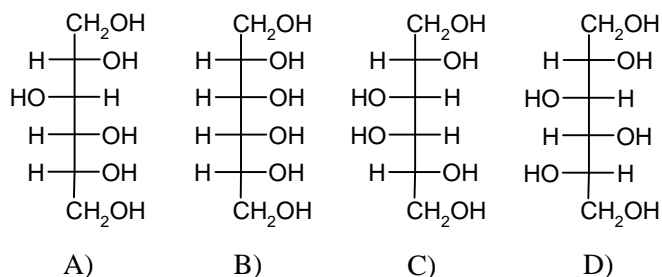
### 8. Soluzione



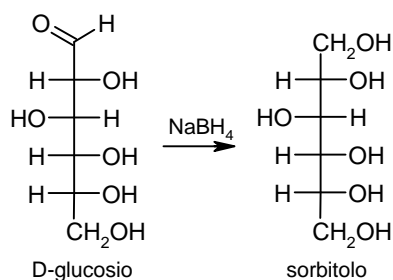
Quando un batterio si deve duplicare per mitosi, usa l'enzima transpeptidasi per staccare da un peptide, che termina con la sequenza D-Ala-DAla, la D-alanina terminale e legare l'altra D-Ala, tramite una catenella di glicine, ad una L-lisina di un'altra catena per formare il reticolo del peptidoglicano, un polimero a rete che costituisce la parete cellulare batterica. La penicillina G è un antibiotico che imita la struttura della sequenza D-Ala-D-Ala. Nella penicillina si individuano le strutture di due amminoacidi uniti da legame peptidico: L-cisteina (rossa) e D-valina (blu) che, inoltre forma-

no un anello beta-lattamico (ammide ciclica a quattro termini) molto reattivo. Se l'enzima, invece della normale sequenza DAla-D-Ala, taglia il legame ammidico dell'anello beta-lattamico della penicillina, la molecola non si spezza perchè le due metà sono unite anche dalla parte restante dell'anello. Il frammento tagliato non si allontana e ingombra il sito attivo dell'enzima che non può far entrare la glicina della catenella a cui legare la D-alanina (qui D-valina). La sintesi del peptidoglicano si blocca e il batterio non si può circondare di una parete cellulare integra e così rimane fragile, si gonfia d'acqua e scoppia. Le cellule batteriche, infatti, devono sopportare una grande pressione osmotica perchè contengono proteine, piccole molecole e ioni, mentre l'ambiente esterno è molto più diluito. I batteri che diventano resistenti alla penicillina producono un nuovo enzima beta-lattamasi (qui chiamato penicillinasi) che taglia l'anello beta-lattamico e poi si distacca dalla molecola. Tutte le affermazioni sono corrette ad eccezione della prima: la penicillina è un dipeptide, non un polipeptide. (Risposta A)

9. Il glucosio trattato con  $\text{NaBH}_4$  e poi con acqua dà un dolcificante artificiale detto sorbitolo, la cui struttura è:



### 9. Soluzione



La struttura degli OH del D-glucosio, partendo dal basso, è destra, destra, sinistra, destra e rimane invariata nel sorbitolo. (Risposta A)

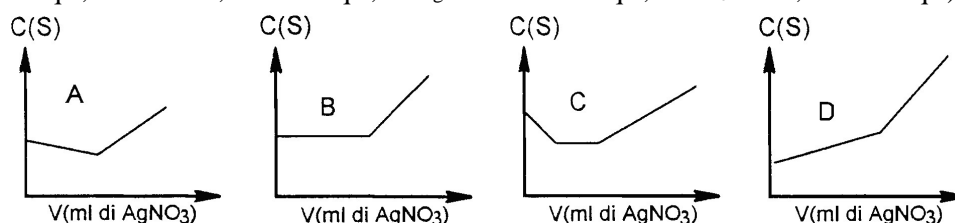
10. Alcuni scarafaggi per difendersi da ragni e topi possiedono in ghiandole separate composti idrochinonici e acqua ossigenata. Se minacciati, mescolano le secrezioni ghiandolari con enzimi che catalizzano una reazione in cui si sviluppa ossigeno e ossidano i composti idrochinonici a:

- A) composti fenolici irritanti                      B) composti semichinonici irritanti  
C) acidi aromatici                                      D) composti chinonici irritanti

### 10. Soluzione

Alcuni scarafaggi si difendono spruzzando semplicemente p-benzochinoni irritanti, altri spruzzano una miscela di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , idrochinone ed enzimi che colpiscono l'aggressore e formano chinoni irritanti con una reazione molto esotermica che produce temperature che superano i  $100^\circ\text{C}$ . (Risposta D)

11. Quale curva corrisponde alla titolazione conduttometrica di una soluzione di  $\text{NaBr}$  con  $\text{AgNO}_3$ ? ( $\Lambda^\circ_{\text{Na}^+} = 50 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ ;  $\Lambda^\circ_{\text{Br}^-} = 78,1 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ ;  $\Lambda^\circ_{\text{Ag}^+} = 62 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ ;  $\Lambda^\circ_{\text{NO}_3^-} = 71,4 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ )



### 11. Soluzione

La soluzione iniziale contiene  $\text{Na}^+$  ( $\Lambda^\circ 50$ ) e  $\text{Br}^-$  ( $\Lambda^\circ 78$ ). La titolazione aggiunge  $\text{Ag}^+$  ( $\Lambda^\circ 62$ ) e  $\text{NO}_3^-$  ( $\Lambda^\circ 71$ ). Prima del punto equivalente precipita  $\text{AgBr}$ , quindi in soluzione  $\text{Br}^-$  è sostituito da  $\text{NO}_3^-$  e questo fa diminuire la conducibilità:  $\Delta\Lambda^\circ = 71 - 78 = -7$ . La sola curva con una diminuzione nel primo tratto è nel grafico A. Dopo il punto equivalente la conducibilità aumenta per l'ingresso di  $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ . (Risposta A)

12. La solubilità di  $\text{MgF}_2$  in ambiente acido si calcola con la formula:

- A)  $s = \sqrt[3]{K_{ps} / 4}$       B)  $s = \sqrt[3]{K_{ps}}$       C)  $s = \sqrt[3]{(1 + [\text{H}^+] / K_a)^2 K_{ps} / 4}$       D)  $s = \sqrt[3]{K_{ps} (1 + [\text{H}^+] / K_a)}$

### 12. Soluzione

In ambiente acido si ha:  $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$   $K_a = [\text{H}^+][\text{F}^-] / [\text{HF}]$  da cui:  $[\text{HF}] = [\text{F}^-][\text{H}^+] / K_a$   
La reazione di dissociazione è:  $\text{MgF}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{F}^-$   $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$  dove:  $[\text{Mg}^{2+}] = s$  e  $[\text{F}^-] + [\text{HF}] = 2s$   
Quindi  $[\text{F}^-] = 2s - [\text{HF}]$  sostituendo HF si ha:  $[\text{F}^-] = 2s - [\text{F}^-][\text{H}^+] / K_a$  quindi:  $[\text{F}^-] (1 + [\text{H}^+] / K_a) = 2s$   
 $[\text{F}^-] = 2s / (1 + [\text{H}^+] / K_a)$  sostituendo nella:  $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$  si ottiene:  $K_{ps} = s [2s / (1 + [\text{H}^+] / K_a)]^2$   
 $K_{ps} = 4s^3 / (1 + [\text{H}^+] / K_a)^2$  da cui  $s = \sqrt[3]{(1 + [\text{H}^+] / K_a)^2 K_{ps} / 4}$  (Risposta C)

13. Si mescolano volumi uguali di soluzioni acquose di nitrato di argento (0,1 M) e di cloruro di sodio (0,2 M). Quando si raggiunge l'equilibrio, le concentrazioni degli ioni sono circa:

	[Na <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[Ag <sup>+</sup> ]
A)	0,1 M	0,05 M	0,05 M	0 M
B)	0,2 M	0,2 M	0,1 M	0,1 M
C)	0,1 M	0,1 M	0,05 M	0,05 M
D)	0,1 M	0,1 M	0,05 M	0 M

### 13. Soluzione

La reazione è:  $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

mol/L iniziali    0,05    0,05    0,1    0,1

mol/L finali        0        0,05    0,1    0,05        0,05 (sul fondo)

(Risposta A)

14. In un sistema isolato, avviene spontaneamente una reazione endotermica. Perciò:

- A) l'energia interna e l'energia libera del sistema diminuiscono
- B) l'energia interna e l'entropia del sistema diminuiscono
- C) l'energia interna del sistema diminuisce, l'entropia aumenta
- D) l'energia interna del sistema rimane costante, l'entropia aumenta

### 14. Soluzione

In un sistema isolato:  $Q = 0$  e  $W = 0$  quindi  $\Delta U = 0$ .

Dato che  $\Delta H > 0$  (reaz. endotermica) e  $\Delta G < 0$

(reaz. spontanea), si ha che:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  deve essere:  $-T\Delta S < 0$  quindi:  $\Delta S > 0$ . (Risposta D)

15. Il metodo più adatto per la determinazione analitica dell'acido fosforico presente in una nota bevanda analcolica alla concentrazione di circa 10 g/L è:

- A) spettrofotometria IR
- B) titolazione complessometrica diretta con EDTA 0,02013 M
- C) titolazione acido/base con NaOH 0,1031 M e indicatore metilarancio
- D) titolazione conduttometrica con NaOH 1,023 M

### 15. Soluzione

La massa molare di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  è:  $3 + 31 + 64 = 98$  g/mol. La concentrazione in moli/L è:  $10/98 = 0,102$  M.

La  $K_{a1}$  è:  $7,5 \cdot 10^{-3}$  quindi  $\text{p}K_{a1} = 2,12$ . La  $K_{a2}$  è:  $6,2 \cdot 10^{-8}$  quindi  $\text{p}K_{a2} = 7,2$ .

Il pH ideale a cui fermare la titolazione è:  $(2,12 + 7,2)/2 = 4,66$ . Il viraggio del metilarancio è intorno a pH 4, ma resta sempre un'incertezza perchè  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tra la prima e la seconda dissociazione non ha un salto di pH netto.

Se la titolazione è fatta con un piaccametro o per via conduttometrica, il punto di equivalenza è più facilmente individuabile. (Risposta D)

16. Un recipiente adiabatico è diviso da un setto in due camere di uguale volume che contengono ciascuna una mole di gas ideale nelle stesse condizioni di P e T. Tolto il setto i due gas si mescolano. A diffusione avvenuta l'entropia del miscuglio è variata di:

- A) 11,46 J/K
- B) 5,73 J/K
- C) 0,00 J/K
- D) 24,68 J/K

### 16. Soluzione

L'entropia di mescolamento è:  $\Delta S_m = -nR(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$  con  $n = 2$ ,  $R = 8,314$ ,  $x_a = x_b = 0,5$

$\Delta S_m = -2 \cdot R (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = 2 R \ln 2 = 11,53$  J/K.

(Risposta A)

17. In base alla pericolosità, un'apposita commissione CEE ha predisposto una classificazione delle sostanze chimiche in:

- A) otto classi, ciascuna contraddistinta da lettere (C, E, O, F, T, Xn, Xi, N) e da un simbolo grafico internazionale
- B) tre classi, ciascuna contraddistinta da lettere (Xn, Xi, C) e da un simbolo grafico internazionale
- C) sette classi, ciascuna contraddistinta da un numero e da tre lettere
- D) otto classi, ciascuna contraddistinta da un numero di una o due cifre e da un simbolo grafico

**17. Soluzione**

Il regolamento CEE è stato sostituito nel 2008 dal nuovo GHS (Globally Harmonized System of classification and labelling of chemicals) indicato anche come CLP (Classification, Labelling, Packaging).

Nelle vecchie norme CEE c'erano 8 classi di rischio indicate da pittogrammi su fondo arancione:

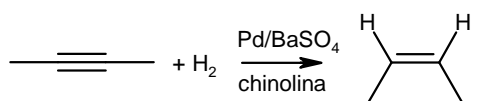
C (corrosivo), E (esplosivo), O (comburente), F (inflammabile), T (tossico), Xi (irritante), Xn (nocivo),

N (pericoloso per l'ambiente).

(Risposta A)

**18.** Il 2-butino per idrogenazione in presenza del catalizzatore di Lindlar (Pd/CaCO<sub>3</sub>/PbO) dà luogo alla formazione di:

- A) cis-2-butene      B) trans-2-butene      C) butano      D) 2-butanone

**18. Soluzione**

La riduzione degli alchini su catalizzatore avvelenato (tipicamente Pd/BaSO<sub>4</sub>/chinolina) non procede in due stadi fino ad alcano, ma si ferma allo stadio di alchene formando alcheni cis. Sono cis perchè l'attacco dei due atomi di idrogeno ai carboni del triplo legame

avviene dallo stesso lato sulla superficie del catalizzatore. Dal 2-butino si forma cis-2-butene.

(Risposta A)

**19.** Affinchè una molecola assorba una radiazione IR è necessario che essa:

- A) cambi il suo momento dipolare nella transizione  
 B) sia simmetrica con legami polari  
 C) sia asimmetrica o simmetrica con legami apolari  
 D) non cambi il suo momento dipolare nella transizione

**19. Soluzione**

Se, quando un legame oscilla, cambia il momento dipolare della molecola, la radiazione IR può tirare e poi spingere la carica elettrica del dipolo. Il legame oscilla alla stessa frequenza della radiazione.

(Risposta A)

**20.** Quale delle seguenti tecniche analitiche si deve utilizzare nella determinazione del rame presente in una lega di Al in concentrazioni dell'ordine di grandezza dei ppm?

- A) gravimetrica  
 B) conduttometrica  
 C) assorbimento atomico  
 D) titolazione potenziometrica differenziale

**20. Soluzione**

Con l'assorbimento atomico si possono individuare tracce di un metallo portate in soluzione.

(Risposta C)

**21.** La costante di autoprotolisi dell'acido acetico ( $\text{HAc} + \text{HAc} \rightarrow \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{Ac}^+$ ) vale  $K = 10^{-13}$ . Ciò significa che in questo solvente il punto di neutralità acido-base corrisponde a:

- A)  $[\text{Ac}^-] = [\text{HAc}]$   
 B)  $\text{pH} = 4,74$   
 C)  $[\text{Ac}^-] = [\text{H}_2\text{Ac}^+]$   
 D)  $\text{pH} = 6,5$

**21. Soluzione**

Nella reazione:  $\text{HAc} + \text{HAc} \rightarrow \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{Ac}^+$   $K = [\text{Ac}^-][\text{H}_2\text{Ac}^+] = 10^{-13}$  Alla neutralità  $[\text{Ac}^-] = [\text{H}_2\text{Ac}^+]$  quindi:  $[\text{H}_2\text{Ac}^+]^2 = 10^{-13}$   $[\text{H}_2\text{Ac}^+] = (10^{-13})^{1/2} = 10^{-6,5}$  da cui  $\text{pH} = -\log [\text{H}_2\text{Ac}^+] = 6,5$ . (Risposte CD?)

**22.** Per agevolare la conservazione di alcuni vini si aggiunge diossido di zolfo che, al pH del vino, esiste come ione bisolfito e:

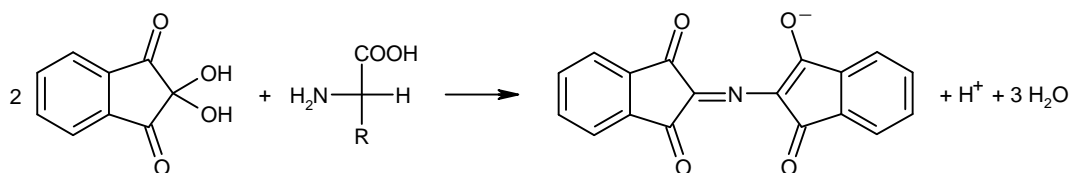
- A) impedisce la crescita di microrganismi  
 B) reagisce con le aldeidi formando alcoli ed SO<sub>3</sub>  
 C) reagisce con gli alcoli formando solfiti  
 D) ossida gli *orto*-difenoli a *orto*-chinoni

**22. Soluzione**

Il bisolfito HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> è un conservante nel vino perchè impedisce la crescita di microrganismi.

(Risposta A)

23. Per la determinazione qualitativa e quantitativa degli aminoacidi presenti in un campione si sfrutta la seguente reazione con la ninidrina:

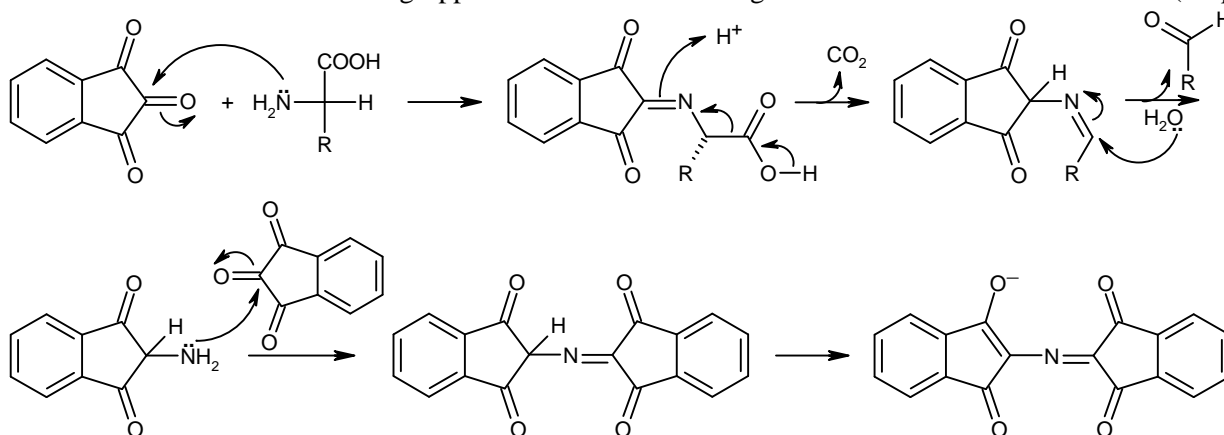


in cui sono stati omessi i prodotti:

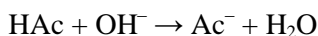
- A) RCOOH + CO
- B) RCHO + CO<sub>2</sub>
- C) RCOCOOH + CO
- D) HCOOCOR + CO

### 23. Soluzione

L'immina che si forma nel primo passaggio ha un carbossile con un doppio legame in posizione beta e quindi può decarbossilare per blando riscaldamento. L'immina che si ottiene è instabile e può idrolizzarsi liberando l'ammina e l'aldeide. In questi tre passaggi l'amminoacido si è smembrato in tre pezzi: ha perso CO<sub>2</sub> e la catena R legata al carbonio centrale come aldeide. Il gruppo amminico è rimasto legato all'anello della ninidrina. (Risposta B)



24. Nella seguente titolazione



si raggiunge il punto di neutralizzazione quando:

- A) il pH è 7
- B) tutto l'acido acetico ha reagito
- C) [Ac<sup>-</sup>] = [HAc]
- D) [OH<sup>-</sup>] = [HAc]

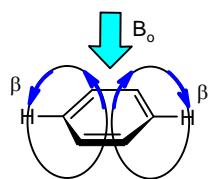
### 24. Soluzione

L'acido è stato neutralizzato quando le moli aggiunte di OH<sup>-</sup> eguagliano le moli iniziali di HAc. A questo punto, tutto l'acido acetico ha reagito e abbiamo una soluzione di acetato lievemente basica. (Risposta B)

25. All'analisi <sup>1</sup>H-NMR i protoni aromatici risultano deschermati per:

- A) effetto induttivo
- B) effetto di anisotropia
- C) effetto mesomero
- D) effetto di iperconiugazione

### 25. Soluzione



I protoni aromatici sono particolarmente deschermati (risuonano tra 6,5 e 8 ppm) grazie alla corrente di anello. Il campo magnetico applicato B<sub>0</sub> mette in rotazione gli elettroni nell'orbitale p-gireco di più bassa energia (quello che abbraccia tutti gli atomi dell'anello). La corrente di anello che si crea genera un campo magnetico indotto β contrario a quello applicato nel centro dell'anello, ma concorde nella periferia dove si trovano gli atomi di idrogeno. Questi sentono un campo magnetico più forte B<sub>0</sub>+β e quindi risuonano a frequenze più alte.

Questo particolare spostamento chimico è caratteristico dei composti aromatici e viene usato come dimostrazione sperimentale dell'aromaticità di un anello. (Risposta X?)

26. Quale delle seguenti affermazioni relative alla legge di Lambert e Beer o a grandezze che in essa appaiono è ERRATA?

- A) il coefficiente di estinzione molare varia al variare della  $\lambda$  alla quale si opera
- B) il coefficiente di estinzione varia al variare del tipo di sostanza che si analizza
- C) il coefficiente di estinzione è una grandezza adimensionale
- D) stabilisce una relazione lineare tra assorbanza e concentrazione

### 26. Soluzione

Le affermazioni sono tutte corrette ad eccezione di C. Ricordiamo che l'assorbanza è adimensionale:  $A = -\log T$   
 Quindi dalla legge di Beer:  $A = \epsilon l C$  si ottiene:  $\epsilon = A/l C \text{ cm}^{-1} \text{ L/mol}$ . (Risposta C)

27. L'energia libera standard di formazione a 298 K dell'acetilene è  $\Delta G^\circ = +211,7 \text{ kJ/mol}$ , quindi, si può affermare che in condizioni standard a 298 K:

- A) l'acetilene non esiste
- B) la decomposizione dell'acetilene è impedita da fattori cinetici
- C) l'acetilene è una sostanza termodinamicamente stabile
- D) la decomposizione dell'acetilene è impedita da fattori termodinamici

### 27. Soluzione

Se il  $\Delta G^\circ$  di formazione è positivo, l'acetilene è termodinamicamente instabile a 25 °C, ma, dato che esiste, significa che la sua decomposizione è impedita da fattori cinetici. (Risposta B)

28. Un materiale polimerico presenta resistenza a trazione di  $100 \text{ N/mm}^2$  corrispondente a:

- A)  $981 \text{ kg/mm}^2$
- B)  $100 \text{ M Pa}$
- C)  $100 \text{ kg/cm}^2$
- D)  $104 \text{ N/m}^2$

### 28. Soluzione

La resistenza alla compressione o alla trazione si esprime come Forza/Superficie ed è la pressione massima che un materiale sopporta. Nel S.I. la pressione si misura in Pascal:  $\text{Pa} = \text{N/m}^2$ . Dato che il  $\text{m}^2$  è  $10^6$  volte maggiore del  $\text{mm}^2$  [ $\text{m}^2 = (10^3 \text{ mm})^2 = 10^6 \text{ mm}^2$ ] si ottiene:  $100 \text{ N/mm}^2 = 100 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 100 \text{ M Pa}$ . (Risposta B)

29. Il nuclide  $^{131}\text{I}$  (iodio radioattivo  $\beta^-$  emittente) è stato tra i primi radionuclidi utilizzati nelle indagini cliniche sulla funzionalità epatica e polmonare. Sapendo che ha un tempo di dimezzamento di 8,08 giorni, calcolare la percentuale di  $^{131}\text{I}$  presente dopo un'ora e quindici minuti dall'inizio dell'indagine.

- A)  $> 99 \%$
- B)  $50 \%$
- C)  $68 \%$
- D)  $95 \%$

### 29. Soluzione

Il decadimento radioattivo segue la cinetica del 1° ordine:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A) / t$

Il tempo di dimezzamento in ore è:  $8,08 \cdot 24 = 193,92$  ore

Dopo un tempo di dimezzamento si ha:  $(A_0/A) = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / 193,92 = 3,574 \cdot 10^{-3}$

Sostituendo nell'equazione iniziale:  $\ln(A_0/A) = kt = 3,574 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25$   $\ln(A_0/A) = 4,47 \cdot 10^{-3}$

da cui:  $A_0/A = 1,00448$ .  $A = A_0 / 1,00448$   $A = 0,996 A_0$  cioè:  $^{131}\text{I}_{\text{residuo}} = 99,6\%$ . (Risposta A)

30. Una soluzione è stata ottenuta mescolando  $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$  di HCl e  $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$  di NaF e portando a volume in un matraccio tarato da 250 mL. Sapendo che  $K_{a \text{ HF}} = 7,5 \cdot 10^{-4}$  (a 298 K) il pH della soluzione è:

- A) 1,41
- B) 3,87
- C) 1,96
- D) 2,69

### 30. Soluzione

La reazione è:  $\text{HCl} + \text{NaF} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HF}$

mol/L iniziali            2            2

mol/L finali    2            2

La dissociazione di HF è:  $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$   $K_a = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] = [\text{H}^+]^2/C$  da cui  $[\text{H}^+] = (K_a C)^{1/2}$ .

$[\text{H}^+] = (7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 2)^{1/2} = 3,87 \cdot 10^{-2} \text{ M}$             pH = 1,41. (Risposta A)

31. Il pH di una soluzione  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M di acido cloroacetico ( $K_a = 1,00 \cdot 10^{-3}$ ) è:

- A) 4,21  
B) 3,21  
C) 3,79  
D) 4,00

### 31. Soluzione

La reazione dell'acido cloroacetico  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  è:  $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$   $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = [\text{H}^+]^2/[\text{HA}]$   
da cui:  $[\text{H}^+] = (K_a [\text{HA}])^{1/2}$  supponiamo, per semplicità, che l'acido sia dissociato al 50%:  $[\text{HA}] = C/2 = 0,5 \cdot 10^{-3}$   
 $[\text{H}^+] = (K_a [\text{HA}])^{1/2}$   $[\text{H}^+] = (1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 7,07 \cdot 10^{-4}$  M.  $\text{pH} = 3,15$ . (Risposta B)

32. I grafici dell'equazione di Lineweaver-Burk vengono usati spesso al posto di quelli di Michaelis-Menten perché:

- A) è più semplice fare la regressione ai minimi quadrati su una retta piuttosto che su un'iperbole  
B) l'equazione di L.B. è più semplice da interpretare dell'equazione di M.M.  
C) solo sull'equazione di L.B. è possibile studiare gli effetti di un inibitore  
D) una retta è sempre più significativa di un'iperbole

### 32. Soluzione

L'equazione di Lineweaver-Burk è anche chiamata equazione dei doppi reciproci perché al posto delle variabili  $v$  e  $S$  (velocità di reazione e concentrazione del substrato) usa  $1/v$  e  $1/S$  che trasformano la curva nel grafico da un ramo di iperbole (Michaelis-Menten) in una retta. Su questa è più facile fare la regressione ai minimi quadrati per ricavare la retta di lavoro dai dati sperimentali. (Risposta A)

33. La solubilità di  $\text{AgCN}$  ( $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-16}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), in una soluzione acquosa tamponata a  $\text{pH} = 2,0$ , è:

( $K_{a\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$  a  $25^\circ\text{C}$ )

- A)  $6,2 \cdot 10^{-9}$  mol/L  
B)  $4,4 \cdot 10^{-5}$  mol/L  
C)  $1,2 \cdot 10^{-4}$  mol/L  
D)  $4,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L

### 33. Soluzione

La dissociazione di  $\text{HCN}$  è:  $\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$   $K_a = [\text{H}^+][\text{CN}^-]/[\text{HCN}]$  da cui:  $[\text{CN}^-]/[\text{HCN}] = K_a/[\text{H}^+]$   
 $[\text{CN}^-]/[\text{HCN}] = 6,2 \cdot 10^{-10}/10^{-2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$  da cui:  $[\text{CN}^-] = 6,2 \cdot 10^{-8} [\text{HCN}]$

La dissociazione di  $\text{AgCN}$  è:  $\text{AgCN} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$   $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$  dove  $[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$   
 $[\text{Ag}^+] = 6,2 \cdot 10^{-8} [\text{HCN}] + [\text{HCN}]$   $[\text{Ag}^+] \approx [\text{HCN}]$  quindi:  $[\text{CN}^-] = 6,2 \cdot 10^{-8} [\text{Ag}^+]$

Sostituendo in:  $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$  si ha:  $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} [\text{Ag}^+]$  da cui:  $[\text{Ag}^+]^2 = 1,2 \cdot 10^{-16}/6,2 \cdot 10^{-8}$   
 $[\text{Ag}^+] = s = 4,4 \cdot 10^{-5}$  M. (Risposta B)

34. Indicare il pH di una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nella seguente pila che ha f.e.m. = 0,42 V a 298 K.

SHE /  $[\text{OH}^-] = 0,01$  M //  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $[\text{H}^+] = ?$  / SHE (SHE: Standard Hydrogen Electrode)

- A)  $\text{pH} = 2,02$       B)  $\text{pH} = 5,85$       C)  $\text{pH} = 4,88$       D)  $\text{pH} = 9,20$

### 34. Soluzione

Si tratta di una pila a concentrazione con due diverse concentrazioni di  $\text{H}^+$  nelle due semipile.

Il potenziale di una semipila ad  $\text{H}_2$  è:  $E = E^\circ + 0,059 \log [\text{H}^+]$  quindi:  $E = -0,059 \text{ pH}$

$\Delta E = E_{\text{acido}} - E_{\text{basico}}$   $\Delta E = -0,059 \text{ pH}_{\text{acido}} + 0,059 \text{ pH}_{\text{basico}}$   $\Delta E = 0,059 (\text{pH}_{\text{basico}} - \text{pH}_{\text{acido}})$  da cui:  
 $(\text{pH}_b - \text{pH}_a) = \Delta E/0,059 = 0,42/0,059 = 7,12$   $\text{pH}_a = \text{pH}_b - 7,12 = 12 - 7,12 = 4,88$ . (Risposta C)

35. La protezione catodica di un tubo di acciaio dalla corrosione può essere effettuata sfruttando:

- A) la riduzione catodica del Fe  
B) il collegamento del tubo con un metallo come Zn o Mg  
C) il collegamento del tubo con un metallo come Cu o Ag  
D) un processo di passivazione del tubo con formazione di fosfato di ferro

### 35. Soluzione

Collegando il tubo di acciaio con un elettrodo sacrificale di Mg si sfruttano gli elettroni liberati dal Mg per mantenere nello stato di ossidazione ridotto il ferro. (Risposta B)



36. Quale affermazione riguardante l'RNA messaggero (mRNA) è corretta?

- A) è costituito da circa 100 nucleotidi  
 B) nei batteri spesso è abbastanza lungo da codificare più di una catena polipeptidica  
 C) è metabolicamente stabile  
 D) anche se trascritto da geni virali non può codificare più di una proteina a partire dalla stessa sequenza nucleotidica

### 36. Soluzione

Il tRNA è costituito da circa 100 nucleotidi, ma l'mRNA è molto più lungo, la sua porzione codificante contiene tante triplette quanti sono gli amminoacidi della proteina che codifica, quindi contiene diverse centinaia di nucleotidi (A errata). Nei batteri spesso l'mRNA contiene le informazioni per più proteine coinvolte nello stesso processo metabolico (B corretta). Il mRNA viene degradato rapidamente: nei procarioti ancora prima che sia completamente formato, negli eucarioti entro qualche minuto dalla sua produzione nonostante abbia un cappuccio 5' che lo preserva dalla degradazione da parte dell'enzima RNasi (C errata). Ogni sequenza di nucleotidi codifica per una certa proteina perchè ad ogni tripletta corrisponde un preciso amminoacido (D errata). (Risposta B)

37. Una soluzione acquosa contiene uno dei seguenti ioni:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e per trattamento con:

- $\text{H}_2\text{S}$  dà un intorbidamento  
 --  $\text{NH}_3$  dà un precipitato  
 --  $\text{NaOH}$  dà un precipitato che si discioglie in eccesso di reattivo  
 --  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dà un precipitato solubile sia in  $\text{HCl}$  che in  $\text{NaOH}$ .

Lo ione presente è:

- A)  $\text{Na}^+$                       B)  $\text{Ca}^{2+}$                       C)  $\text{Al}^{3+}$                       D)  $\text{Zn}^{2+}$

### 37. Soluzione

$\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  non precipitano come solfuri in acqua con  $\text{H}_2\text{S}$  (A e B errate) mentre precipitano  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .  $\text{Zn}^{2+}$  non precipita come idrossido con  $\text{NH}_3(\text{aq})$  perchè forma un complesso solubile  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (D errata).  $\text{Al}^{3+}$  in soluzione ammoniacale precipita come idrossido  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . (Risposta C)

38. La costante acida dell'acido acetico in acqua è  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$  e  $\Delta G^\circ_{298} = +27,0 \text{ kJ/mol}$ . Preparando una soluzione acquosa 1,0 M di acido acetico dai reagenti puri si ottiene:

- A)  $\Delta G_{\text{reaz}} = 0$                       B)  $\Delta G_{\text{reaz}} > 0$                       C)  $\Delta G_{\text{reaz}} < 0$                       D)  $\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G^\circ_{\text{reaz}}$

### 38. Soluzione

Nella formazione di una soluzione di acido acetico intervengono due fattori:  $\Delta G_m$  (di mescolamento) e  $\Delta G_d$  (di dissociazione). Per calcolare  $\Delta G_m$  si può supporre  $\Delta H_m \approx 0$  e quindi  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \approx -T\Delta S_m$  dove:  $\Delta S_m = -nR(x_{\text{aq}} \ln x_{\text{aq}} + x_{\text{HA}} \ln x_{\text{HA}})$ . In un litro d'acqua vi sono circa 55 moli, in una soluzione 1,0 M di acido acetico vi sono circa 54 mol di acqua e 1 mol di acido acetico, quindi  $x_{\text{aq}} = 54/55$  e  $x_{\text{HA}} = 1/55$   
 $\Delta S_m = -55 \cdot 8,31 (54/55 \ln 54/55 + 1/55 \ln 1/55) = -8,31 (54 \ln 54/55 + \ln 1/55) = 41,55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $\Delta G_m = -T\Delta S_m = -298 \cdot 41,55 = -12382 \text{ J/mol}$

Per calcolare  $\Delta G_d$  (dissociazione) bisogna calcolare quanto acido acetico si dissocia.

La reazione è  $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$        $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$        $[\text{A}^-]^2 = K_a C = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1$        $[\text{A}^-] = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$\Delta G_d = [\text{A}^-] \Delta G^\circ = 4,24 \cdot 10^{-3} \cdot 27000 = +114,6 \text{ J/mol}$

$\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_m + \Delta G_d = -12382 + 114,6 = -12267 \text{ J/mol} < 0$ . (Risposta C)

39. In acido acetico glaciale l'acido solforico è un acido debole ed il metossido è una base forte. Nella titolazione di due equivalenti di acido solforico 0,1 M in acido acetico anidro con una soluzione 0,1 M di metossido in metanolo anidro, si raggiunge il 2° punto di equivalenza quando:

- A)  $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$       B)  $[\text{H}_2\text{Ac}^+] = [\text{Ac}^-]$       C)  $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)$       D)  $n(\text{CH}_3\text{O}^-) = n(\text{HSO}_4^-)$

### 39. Soluzione

Non è chiaro se  $n$  sono le moli introdotte o quelle presenti in un certo momento.

Il punto di equivalenza si raggiunge quando le moli introdotte di  $\text{CH}_3\text{O}^-$  sono il doppio di quelle presenti di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  all'inizio della titolazione:  $n(\text{CH}_3\text{O}^- \text{ introdotte}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ iniziali})$ . (Risposta X?)

40. Se si aumenta la temperatura di due reazioni, inizialmente caratterizzate da velocità di reazione diversa, si osserva un incremento della velocità di reazione:

- A) maggiore per la reazione più lenta      B) uguale per ambedue le reazioni  
C) maggiore per la reazione più veloce      D) solo per la reazione più lenta

#### 40. Soluzione

La velocità di reazione dipende da T secondo l'equazione di Arrhenius:  $k = A e^{-E/RT}$  da cui:  $k/A = e^{-E/RT}$   
Se immaginiamo di raddoppiare T si ottiene:  $k_1/A = e^{-E/2RT}$   $k_1/A = (e^{-E/RT})^{1/2}$  da cui:  $k_1/A = (k/A)^{1/2}$   
Dato che il rapporto  $k/A$  è minore di uno (A è la velocità massima) la radice di un numero minore di uno  $[(k/A)^{1/2}]$  è maggiore di quel numero cioè:  $k_1/A > (k/A)$  infatti  $1/10 = (1/100)^{1/2}$  e quindi  $1/10 > 1/100$   
Più piccolo è il numero di cui facciamo la radice e più questo aumenta:  $(1/100)^{1/2} \rightarrow 1/10$  (dieci volte maggiore)  $(1/10)^{1/2} \rightarrow 1/3,2$  (tre volte maggiore). Quindi raddoppiare T fa aumentare di più la velocità minore. (Risposta A)

41. Quale affermazione è vera relativamente alla velocità di bromurazione del butanone in ambiente basico?

- A) dipende dalla concentrazione dell'alogeno  
B) il passaggio lento è la formazione dell'enolato  
C) fornisce lo stesso prodotto della bromurazione in ambiente acido  
D) è del primo ordine

#### 41. Soluzione

La bromurazione del butan-2-one in ambiente basico avviene in due passaggi. Il primo, lento, forma l'enolato (B esatta) ed è del secondo ordine: dipende da  $[OH^-]$  e da [butan-2-one] (D errata). Il secondo passaggio, veloce, coinvolge l'alogeno  $Br_2$  e non influisce sulla velocità di reazione (A errata). In ambiente basico la bromurazione procede tre volte sul C-1 e alla fine espelle bromoformio per formare l'anione dell'acido propanoico, mentre in ambiente acido si avrebbe una sola bromurazione sul C-3 (C errata). (Risposta B)

42. Qual è la variazione di energia libera, per la reazione che avviene nella seguente pila a 298 K

$Cu/Cu^{2+} (1 M) // Ag^+ (1 M)/Ag$  sapendo che  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$  ed  $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 V$ .

- A)  $\Delta G = + 88,8 kJ$       B)  $\Delta G = -44,4 kJ$       C)  $\Delta G = + 44,4 kJ$       D)  $\Delta G = -88,8 kJ$

#### 42. Soluzione

La f.e.m. della pila è:  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Cu} = 0,80 - 0,34 = 0,46 V$ .

$\Delta G = -nF\Delta E$        $\Delta G = -2 \cdot 96485 \cdot 0,46 = -88,8 kJ/mol$  (Risposta D)

43. Un grammo di  $H_2$  reagisce con  $Cl_2$  in 30 minuti. La velocità media della reazione calcolata rispetto ad  $H_2$  è:

- A)  $2,8 \cdot 10^{-4} mol s^{-1}$       B)  $3,2 \cdot 10^{-4} mol s^{-1}$       C)  $5,6 \cdot 10^{-4} mol s^{-1}$       D)  $6,5 \cdot 10^{-4} mol s^{-1}$

#### 43. Soluzione

Le moli di  $H_2$  sono:  $1/2 = 0,5 mol$ . La velocità di reazione è:  $0,5/(3600/2) = 2,8 \cdot 10^{-4} mol/s$ . (Risposta A)

44. Quale fra i seguenti composti chimici si utilizza come copolimero per migliorare le proprietà antiurto di una resina sintetica?

- A) acrilonitrile      B) acido tereftalico      C) stirolo      D) butadiene

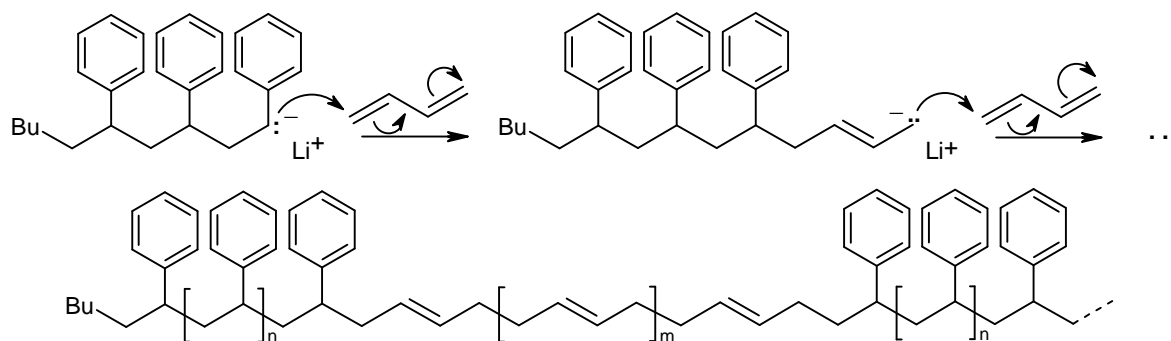
#### 44. Soluzione

L'acrilonitrile è il monomero della resina cianoacrilica (colla istantanea), che è formata da catene lineari ed è rigida (A errata).

L'acido tereftalico è usato insieme al glicole etilenico nella sintesi del PET polietilenglicoletereftalato, una plastica rigida usata per le bottiglie di acqua minerale (B errata).

Lo stirolo è il monomero del polistirene, una plastica rigida con catene lineari che è usata come polistirene espanso per imballaggi o per l'isolamento termico (C errata).

Resta solo il butadiene che è usato per la sintesi del copolimero stirolo-butadiene-stirolo SBS una resina termoplastica ed elastica usata per il fondo delle piste di atletica leggera. È un copolimero a blocchi che sfrutta il fatto che nella poliaddizione anionica il polimero in allungamento non dà reazioni spontanee di terminazione (polimero vivente), la reazione continua fino ad esaurimento del monomero e ricomincia aggiungendo nuovo monomero. Questo consente di alternare in modo controllato blocchi di due monomeri diversi come stirolo e butadiene. Il butadiene conserva nella catena un doppio legame che (in forma cis, con catalizzatori Ziegler Natta) fa piegare le catene a forma di spirale conferendo elasticità alla struttura.



Un altro esempio di copolimero col butadiene è la gomma stirene butadiene SBR usata per gli pneumatici. E' un copolimero termoindurente che assume una forma ben definita e grazie alla vulcanizzazione non può essere rifuso. La sua elasticità deriva anche qui dal doppio legame residuo cis del butadiene. (Risposta D)

45. La lampada a catodo cavo viene usata come sorgente per le tecniche in assorbimento atomico perché emette radiazioni elettromagnetiche che possono essere trasformate in uno spettro:

- A) policromatico a righe
- B) monocromatico a righe
- C) a righe nell'ultravioletto
- D) a bande nel visibile

#### 45. Soluzione

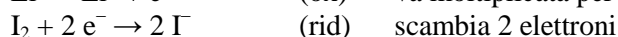
In una lampada a catodo cavo, la grande ddp applicata strappa elettroni al gas inerte contenuto nella lampada che forma dei cationi che sono attirati con violenza sul catodo. Il loro impatto estrae atomi di metallo dal catodo che vanno in fase gassosa dove sono urtati dagli ioni accelerati del gas inerte e si eccitano a loro volta emettendo radiazioni monocromatiche a diverse lunghezze d'onda: uno spettro policromatico a righe. (Risposta A)

46. Nei "pacemaker" cardiaci si usano pile ad elevata durata (8-10 anni) dove l'anodo è Li metallico, il catodo un complesso dello I<sub>2</sub> con PVPy (PoliVinilPiridina) collegati da un solvente aprotico apolare. La reazione redox della pila è:

- A)  $2 \text{Li}_{(s)} + \text{I}_{2(s)} \rightarrow 2 \text{LiI}_{(s)}$
- B)  $\text{Li}_{(s)} + \text{I}_{2(s)} \rightarrow \text{LiI}_{(s)} + \Gamma_{(solv)}$
- C)  $2 \text{Li}_{(s)} + 2 \Gamma_{(solv)} \rightarrow 2 \text{LiI}_{(s)}$
- D)  $\text{Li}^+_{(solv)} + \Gamma_{(solv)} \rightarrow \text{LiI}_{(s)}$

#### 46. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 2 e sommando membro a membro si ottiene:  $2 \text{Li} + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{LiI}$  (Risposta A)

47. L'idrogeno atomico penetra nell'acciaio e agisce da decarburante formando metano. Ciò significa che:

- A) si può usare per far funzionare i motori a scoppio
- B) arricchisce l'acciaio che si può usare come carburante
- C) diminuisce il tenore di carburi e quindi peggiora le proprietà meccaniche
- D) aumenta la stabilità dell'acciaio e le sue proprietà meccaniche

#### 47. Soluzione

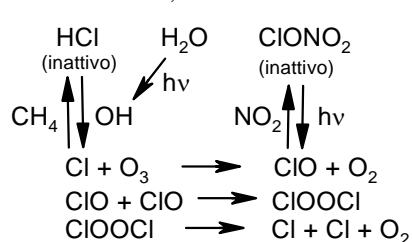
Diminuisce la quantità di carbonio nell'acciaio e questo ne altera le proprietà meccaniche. (Risposta C)

48. L'Ozone Depletion Power (ODP) è il parametro che classifica la diversa valutazione di pericolosità dei CFC e degli Halon nei confronti della fascia di ozono stratosferico. Ad esempio i valori di ODP di CF<sub>3</sub>Br, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> sono rispettivamente 10 - 1 - 0,8. Ciò dipende:

- A) dalla diversa velocità di diffusione nell'atmosfera
- B) dalla diversa velocità di reazione diretta con l'ozono
- C) dalla diversa velocità di degradazione nella troposfera
- D) dal numero di atomi di alogeno presenti in ogni molecola

**48. Soluzione**

Le molecole di CFC permangono per alcuni anni nella troposfera dove, però non si decompongono, e lentamente migrano nella stratosfera. Nella media stratosfera si decompongono quando sono colpite da luce ultravioletta UVC di 220 nm o meno liberando atomi di Cl e Br. Il bromo resta nella forma attiva radicalica come Br o come BrO, mentre il cloro si inattiva: Cl, reagendo con CH<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>O, si trasforma in HCl (inattivo), mentre ClO, reagendo con NO<sub>2</sub>, si trasforma in cloronitrato ClONO<sub>2</sub> (inattivo). Per questo il bromo è circa 40 o 50 volte più distruttivo verso l'ozono, ma la sua azione è meno importante perchè è molto meno abbondante del cloro.



Le forme inattive del cloro HCl e ClONO<sub>2</sub> si depositano sulla superficie dei cristalli di ghiaccio che si formano nella stratosfera del Polo Sud durante l'inverno antartico quando la temperatura raggiunge i -80 °C. Qui si decompongono con i primi raggi di sole della primavera antartica formando le specie radicaliche reattive Cl e ClO che iniziano le reazioni di distruzione dell'ozono. Ogni atomo di cloro può distruggere 10000 molecole di O<sub>3</sub>.

Nessuna risposta è corretta.

(Risposta X?)

**49.** Il Threshold Limit Value (TLV) in ppm per le sostanze pericolose viene distinto in TLV-(TW1), TLV-(3) e TLV-(STEL). Rispetto a tale classificazione quale delle seguenti affermazioni è ERRATA:

- A) il TLV-(TW1) si riferisce alla media ponderata nel tempo
- B) il TLV-(3) si riferisce alla concentrazione che non può essere superata neanche per brevi periodi
- C) il TLV-(STEL) è il limite di esposizione per brevi periodi
- D) la somma tra TLV-(TW1) e TLV-(STEL) è uguale al TLV-(3)

**49. Soluzione**

TLV-TWA: Time Weighted Average. E' il limite calcolato come media ponderata nelle 8 ore di lavoro e 40 ore settimanali. (? la sigla è errata).

TLV-STEL: Short Time Exposure Limit. E' il limite che si può tollerare per un periodo massimo di 15 minuti e non più di 4 volte al giorno. (C esatta)

TLV-C: Ceiling. E' il tetto massimo di esposizione che non deve mai essere superato nemmeno per un breve periodo. (? la sigla è errata).

La risposta D è palesemente errata.

(Risposta D)

**50.** Relativamente alle reazioni bimolecolari, quale delle seguenti affermazioni è FALSA:

- A) tutte le reazioni del secondo ordine sono bimolecolari nello stadio lento
- B) tutte le reazioni bimolecolari sono del secondo ordine
- C) sono necessarie due specie per formare il composto attivato nello stadio lento
- D) le due specie che formano il complesso attivato possono essere uguali

**50. Soluzione**

Tutte le reazioni bimolecolari *nello stadio lento* sono del secondo ordine.

(Risposta B)

**51.** La transizione  $\pi \rightarrow \pi^*$  di un soluto subisce uno spostamento verso valori più alti (Red Shift) di 10-20 nm passando dal solvente esano al solvente etanolo perché:

- A) per effetto delle forze di London, l'esano stabilizza lo stato normale più dello stato eccitato
- B) per solvatazione, l'etanolo stabilizza lo stato eccitato più dello stato normale
- C) per solvatazione, l'etanolo stabilizza lo stato normale più dello stato eccitato
- D) per effetto delle forze di Van der Waals, l'esano stabilizza più lo stato normale dello stato eccitato

**51. Soluzione**

Se la transizione  $\pi \rightarrow \pi^*$  si sposta a lunghezze d'onda più lunghe, significa che richiede una frequenza minore ( $\nu = c/\lambda$ ) e quindi un'energia minore. Le risposte A, C e D propongono che sia stabilizzato lo stato fondamentale (che ha gli elettroni nell'orbitale  $\pi$ ), ma se fosse così l'energia della transizione  $\pi \rightarrow \pi^*$  sarebbe maggiore. Per abbassare l'energia della transizione bisogna stabilizzare lo stato eccitato più di quello normale come nella risposta B.

(Risposta B)

**52.** Se si vuole ricavare lo spettro di assorbimento UV-VIS di una sostanza sciolta in acqua con uno spettrofotometro monoraggio, è necessario ritrarre il 100% di T ad ogni cambio di  $\lambda$ . Ciò è dovuto principalmente:

- A) all'instabilità della sorgente
- B) al diverso assorbimento del solvente al variare di  $\lambda$
- C) al diverso assorbimento della sostanza in esame al variare di  $\lambda$
- D) alla diversa emissione della sorgente al variare di  $\lambda$

**52. Soluzione**

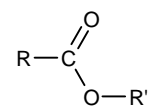
Al variare di  $\lambda$  cambiano sia l'assorbimento del solvente sia l'emissione della sorgente luminosa. In generale la variazione dell'emissione luminosa della sorgente è molto maggiore della variazione di assorbimento del solvente che dovrebbe essere trasparente nell'intervallo di lunghezze d'onda in esame. In questo caso il solvente è acqua, un solvente ideale perchè assorbe solo nel lontano UV ( $n \rightarrow \sigma^*$  e  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ). (Risposta D)

**53.** Il composto  $C_{25}H_{51}CO_2C_{28}H_{57}$  può essere:

- A) una cera
- B) un trigliceride
- C) uno steroide
- D) un grasso o un olio naturale

**53. Soluzione**

Le cere sono esteri di un acido grasso a lunga catena (in questo caso un C-26 saturo:  $C_{25}H_{51}COOH$ ) con un alcol a lunga catena (in questo caso un C-28 saturo:  $C_{28}H_{57}OH$ ). (Risposta A)



**54.** Una miscela costituita da  $CO$ ,  $N_2$  e  $H_2$  ha la seguente composizione in frazioni molari:

$$x_{CO} = 0,400; x_{H_2} = 0,300; x_{N_2} = 0,300.$$

Quale volume di aria (a  $20^\circ C$  e 1 bar) è richiesto per la combustione di  $10 \text{ m}^3$  (a  $20^\circ C$  e 1 bar) della miscela?

- A)  $8,75 \text{ m}^3$
- B)  $17,5 \text{ m}^3$
- C)  $35,0 \text{ m}^3$
- D)  $20,0 \text{ m}^3$

**54. Soluzione**

Anche se non è specificato, supponiamo che la combustione non coinvolga l'azoto  $N_2$  come invece accade nei motori a scoppio. Le reazioni sono:  $2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$  e  $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$

Le moli di  $O_2$  necessarie sono la metà delle moli presenti di  $CO$  e  $H_2$ . Dato che i gas sono nelle stesse condizioni di P e T, le moli sono proporzionali ai volumi. Il volume di  $CO$  e  $H_2$  è:  $10 \cdot (0,4 + 0,3) = 7,0 \text{ m}^3$ . Il volume di  $O_2$  necessario è la metà:  $7,0/2 = 3,5 \text{ m}^3$ . Se  $O_2$  è il 20% dell'aria, l'aria richiesta è  $3,5/0,2 = 17,5 \text{ m}^3$ . (Risposta B)

**55.** Scegliere il solvente più idoneo per l'analisi UV:

- A) acetone
- B) benzene
- C) alcol metilico
- D) ciclopentadiene

**55. Soluzione**

Il carbonile dell'acetone assorbe intorno a  $280 \text{ nm}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ), i doppi legami coniugati dell'anello benzenico assorbono intorno a  $255 \text{ nm}$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), i doppi legami coniugati assorbono intorno a  $220 \text{ nm}$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), quindi acetone, benzene e ciclobutadiene non sono trasparenti all'UV. Il solvente migliore è l'alcol metilico che assorbe solo nel lontano UV dato che dà transizioni  $n \rightarrow \pi^*$ . (Risposta C)

**56.** Quale delle seguenti espressioni è corretta?

- A) la  $K_p$  dipende dalla temperatura e dalla pressione
- B) la  $K_c$  dipende dalla temperatura e dalla pressione
- C) la  $K_c$  varia solo con le concentrazioni
- D) la  $K_p$  varia al variare delle pressioni parziali

**56. Soluzione**

Le risposte C e D sono palesemente errate perchè sappiamo che  $K_c$  e  $K_p$  dipendono da T (C e D errate).

La costante di equilibrio termodinamica  $K_{eq}$  dipende solo dalla temperatura, infatti dalla:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si ottiene:  $\ln K = -\Delta G^\circ / RT$  da cui:  $K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$  Dato che  $\Delta G^\circ$  e R sono costanti,  $K_{eq}$  dipende solo da T.

Il problema non specifica se  $K_p$  e  $K_c$  sono riferite a sistemi ideali oppure reali.

Per sistemi reali, si deve tenere conto dei coefficienti di attività che variano con la concentrazione, in soluzione, o con la pressione, nei gas. Quindi, nei sistemi reali, oltre che dalla temperatura,  $K_c$  dipende anche dalla concentrazione e  $K_p$  dipende anche dalla pressione (A e B esatte).

Ad esempio, per la reazione in soluzione:  $A + B \rightarrow C$  si ha:  $K_{eq} = \frac{f_A[A] f_B[B]}{f_C[C]} = \frac{f_A f_B}{f_C} \frac{[A][B]}{[C]} = \frac{f_A f_B}{f_C} K_c$

In sistemi ideali, i coefficienti di attività valgono 1 e quindi, in soluzione:  $K_{eq} = K_c$  in fase gassosa:  $K_{eq} = K_p$

Quindi, nei sistemi ideali,  $K_c$  e  $K_p$  dipendono solo da T (A e B errate).

Le cose non cambiano anche se trasformiamo la  $K_p$  in  $K_c$  per una reazione tra gas ideali:  $A + B \rightarrow C$  (dato che:  $M = n/V$  si ha  $P = n/V RT$   $P = M RT$ )

$$K_p = \frac{p_C}{p_A p_B} = \frac{[C]RT}{[A]RT [B]RT} = \frac{[C]}{[A][B]} \frac{1}{RT} = K_c / RT \quad K_c = K_p RT$$

Anche la  $K_c$  per una reazione in fase gassosa tra gas ideali dipende solo da T (A e B errate).

In tutti e due i casi, di sistemi ideali o reali,  $K_c$  e  $K_p$  si comportano nello stesso modo: o entrambe dipendono solo da T, o entrambe dipendono sia da T e che dalla concentrazione (o da P). (Risposta X?)

**57.** Dati i seguenti composti:  $CH_3C^*H_2CH_3$ ,  $CH_3C^*OOH$ ,  $CH_3C^*OCH_3$ ,  $CH_3CH_2O^*H$  e  $C^*_2H_2$  individuare la serie che contiene quelli aventi l'atomo asteriscato con geometria elettronica tetraedrica:

- A)  $CH_3C^*OOH$ ,  $CH_3C^*OCH_3$ ,  $CH_3CH_2O^*H$   
 B)  $CH_3C^*H_2CH_3$ ,  $CH_3CH_2O^*H$   
 C)  $CH_3C^*H_2CH_3$ ,  $C^*_2H_2$   
 D)  $CH_3C^*H_2CH_3$ ,  $CH_3C^*OCH_3$

**57. Soluzione**

In due molecole l'atomo asteriscato ha una geometria planare trigonale ( $sp^2$ ):  $CH_3C^*OOH$  (acido acetico) e  $CH_3C^*OCH_3$  (acetone). In una molecola la geometria è lineare ( $sp$ ):  $C^*_2H_2$  (acetilene).

Nelle restanti due molecole l'atomo asteriscato ha una geometria elettronica tetraedrica ( $sp^3$ ):  $CH_3C^*H_2CH_3$  (propano) e  $CH_3CH_2O^*H$  (etanolo). (Risposta B)

**58.** Per eliminare dalle acque di scarico i tensioattivi che sono sostanze molto solubili e biodegradabili lentamente e solo in parte, il trattamento più idoneo è:

- A) biodenitrificazione  
 B) fanghi attivi  
 C) coagulazione  
 D) complessazione con blu di metilene

**58. Soluzione**

Le risposte A e D sono errate. Il processo C di coagulazione consiste nel far precipitare le sostanze collodali (proteine, polisaccaridi, materiale organico di decomposizione) mediante l'aggiunta di sostanze coagulanti come sali di  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$ . La coagulazione non fa precipitare i tensioattivi (C errata). Questi sono eliminati dai batteri presenti nei fanghi attivi anche se il processo di digestione non è molto veloce. (Risposta B)

**59.** Quale delle seguenti tecniche analitiche si utilizza per individuare la presenza di zone di cristallinità nei polimeri?

- A) gascromatografia  
 B) elettrogravimetria  
 C) diffrattometria di raggi X  
 D) spettrofotometria IR

**59. Soluzione**

Le zone di cristallinità di un polimero sono zone in cui le sue catene sono allineate e ordinate. La diffrattometria di raggi X è una tecnica che individua la struttura tridimensionale delle macromolecole solo se queste hanno una struttura cristallina regolare. Quindi è adatta a determinare la struttura di macromolecole che formano cristalli regolari come proteine, acidi nucleici o polimeri. (Risposta C)

**60.** Fra i seguenti fattori, quali sono determinanti per le deviazioni della legge di Lambert Beer nell'uso di uno spettrofotometro doppio raggio:

- |                                  |                               |
|----------------------------------|-------------------------------|
| a) ampiezza della banda passante | b) luce diffusa               |
| c) ampiezza del campo spettrale  | d) variazioni di temperatura  |
| e) variazioni di pH              | f) instabilità della sorgente |
- A) b, c, d, e  
B) a, b, c, d, f  
C) a, b, d, e  
D) a, c, d, f

**60. Soluzione**

Negli spettrofotometri a doppio raggio, la lettura contemporanea del campione e del bianco annulla i problemi *f* di instabilità della sorgente (B e D errate).

In entrambe le risposte A e C troviamo i fattori: *b, d, e* Cioè: luce diffusa (il campione deve essere limpido), temperatura (al variare di T l'assorbanza può variare leggermente), pH (al variare del pH l'assorbanza può variare in modo sensibile). Per distinguere tra A e C restano solo i fattori *a* e *c*. La luce inviata al campione deve essere monocromatica, quindi è importante che l'ampiezza di banda passante *a* sia la più stretta possibile. (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato