

## Giochi della Chimica 2001

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Indicare la composizione della soluzione che può aver neutralizzato una miscela ottenuta da HCl (25,6 mL; 0,135 M) e NaOH acquosi (32,7 mL; 0,115 M), conoscendo il volume utilizzato (14,3 mL).

- A) NaOH 0,242 M  
 B) NaOH 0,0213 M  
 C) HCl 0,263 M  
 D) HCl 0,0213 M

#### 1. Soluzione

Le moli di HCl sono:  $n = M V = 0,135 \cdot 25,6 = 3,456$  mmol. Le moli di NaOH sono:  $0,115 \cdot 32,7 = 3,761$  mmol. Dalla reazione tra HCl e NaOH restano  $3,761 - 3,456 = 0,305$  mmol di NaOH. Queste sono neutralizzate da una pari quantità di HCl la cui molarità è:  $M = n/V = 0,305/14,3 = 0,0213$  M. (Risposta D)

2. Indicare la variazione di energia libera standard della reazione che avviene in una soluzione di  $\text{Sn}^{2+}$  titolata potenziometricamente con  $\text{Fe}^{3+}$ . Si considerino i seguenti valori dei potenziali standard di riduzione:

$E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,154$  V e  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771$  V.

- A) +59,5 kJ  
 B) +119 kJ  
 C) -59,5 kJ  
 D) -119 kJ

#### 2. Soluzione

Il  $\Delta G^\circ$  si ottiene dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E = -2 \cdot 96485 \cdot (0,771 - 0,154) = -119$  kJ. (Risposta D)

3. Per la reazione dell'esercizio precedente la K di equilibrio vale:

- A)  $2,64 \cdot 10^{10}$   
 B)  $6,99 \cdot 10^{20}$   
 C)  $2,84 \cdot 10^{21}$   
 D)  $2,64 \cdot 10^{-10}$

#### 3. Soluzione

La K di equilibrio si ottiene dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  da cui:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = 119000/(8,314 \cdot 298)$   
 $\ln K = 48,03$  quindi:  $K = e^{48,03} = 7,24 \cdot 10^{20}$ . (Risposta B)

4. Se si titola una soluzione di  $\text{Sn}^{2+}$  (20,0 mL; 0,100 M) con una soluzione di  $\text{Fe}^{3+}$  (5,00 mL; 0,200 M), usando un elettrodo a calomelano ( $E^\circ_{\text{SCE}} = 0,242$  V) come riferimento, la ddp della cella è:

- A) -0,111 V      B) -0,116 V      C) -0,088 V      D) +0,102 V

#### 4. Soluzione

Le moli di  $\text{Sn}^{2+}$  sono:  $n = M V = 0,1 \cdot 20 = 2,0$  mmol. Le moli di  $\text{Fe}^{3+}$  sono:  $0,2 \cdot 5,0 = 1,0$  mmol.

Dato che  $\text{Fe}^{3+}$  scambia un solo elettrone, fa reagire solo 0,5 mmol di  $\text{Sn}^{2+}$ .

Alla fine della reazione, le moli di  $\text{Sn}^{2+}$  sono 1,5 mmol e la concentrazione è:  $[\text{Sn}^{2+}] = 1,5/25 = 0,06$  M.

Le moli di  $\text{Sn}^{4+}$  sono 0,5 mmol e la concentrazione è:  $[\text{Sn}^{4+}] = 0,5/25 = 0,02$  M.

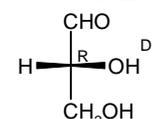
Il potenziale iniziale della semicella  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  è:  $E = E^\circ + (0,059/2) \log [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$  (0,02/0,06)

$E = 0,154 + (0,059/2) \log (0,02/0,06) = 0,140$  V. La ddp è:  $0,242 - 0,140 = +0,102$  V. (Risposta D)

5. Indicare nell'ordine le configurazioni del C-2 di D-gliceraldeide e acido L-2-idrossipropionico.

- A) R, R      B) R, S      C) S, S      D) S, R

#### 5. Soluzione



La nomenclatura D/L si riferisce alla posizione a destra o a sinistra del sostituente OH quando la molecola è disegnata in proiezione di Fischer. La nomenclatura R/S si riferisce, invece, al verso di rotazione di un immaginario volante realizzato con i primi tre sostituenti (secondo le regole di priorità CIP) quando il quarto è posto

lontano da chi guarda. In questo caso le due nomenclature coincidono: le configurazioni sono R, S. (Risposta B)

6. Indicare la coppia di atomi che può fornire spettri di risonanza magnetica nucleare.

- A)  $^{16}\text{O}$  e  $^{13}\text{C}$       B)  $^{12}\text{C}$  e  $^1\text{H}$       C)  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$       D)  $^{31}\text{P}$  e  $^{16}\text{O}$

### 6. Soluzione

I nuclei non attivi all'NMR sono quelli con spin nucleare uguale a zero, quindi quelli che hanno un numero pari sia di protoni che di neutroni. Nel nucleo, infatti, i protoni si accoppiano a due a due nei loro orbitali e i loro spin si annullano a vicenda. Lo stesso fanno i neutroni.

I nuclei non attivi all'NMR, quindi, sono  $^{16}\text{O}$  (8p, 8n) e  $^{12}\text{C}$  (6p, 6n).

I nuclei attivi sono  $^{13}\text{C}$  (6p, 7n),  $^1\text{H}$  (1p, 0n),  $^{31}\text{P}$  (15p, 16n). Il calcolo dei loro spin nucleari non è immediato, per capire come va eseguito consultate la dispensa Spettroscopia NMR. (Risposta C)

7. Indicare la massa di  $^{230}_{90}\text{Th}$  disintegrata dopo un milione di anni, su una quantità di partenza di 1,0000 kg, se il tempo di dimezzamento è  $8,3 \cdot 10^4$  anni:

- A) 999,76 g      B) 0,24000 g      C) 500,00 g      D) 449,88 g

### 7. Soluzione

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

Dopo un tempo di dimezzamento si ha:  $(A_0/A) = 2$  quindi  $k = \ln 2 / (8,3 \cdot 10^4) = 8,35 \cdot 10^{-6}$ .

Dall'equazione iniziale  $\ln(A_0/A) = kt$  si ha:  $\ln(A_0/A) = 8,35 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6$  da cui  $(A_0/A) = 4235$

$A = A_0/4235 = 1000/4235 = 0,24$  g. La quantità persa di Th è:  $1000 - 0,24 = 999,76$  g. (Risposta A)

8. Indicare la  $C_M$  di una soluzione di HCl conoscendo il suo volume (38,7 mL) sufficiente per titolare una soluzione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25,0 mL; 0,0697 M) in presenza di rosso metile.

- A) 0,180 M      B) 0,0225 M      C) 0,0900 M      D) 0,0450 M

### 8. Soluzione

Le moli di carbonato sono:  $n = M V = 0,0697 \cdot 25 = 1,74$  mmol. Queste richiedono il doppio di moli di HCl (3,49 mmol). La concentrazione di HCl è:  $M = n/V = 3,49/38,7 = 0,0900$  M. (Risposta C)

9. Indicare la formula di Lewis di uno degli ossidi formati dall'azoto: un gas rosso-bruno molto reattivo avente formula  $\text{NO}_2$ :

- A)  $:\ddot{\text{O}}=\dot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$       B)  $:\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$       C)  $:\ddot{\text{O}}-\dot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$       D)  $:\ddot{\text{O}}-\dot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$

### 9. Soluzione

Gli elettroni di valenza dell'azoto sono 5, quelli dell'ossigeno sono 6, quindi gli elettroni di valenza totali di  $\text{NO}_2$  sono  $5 + 6 + 6 = 17$ . Le molecole B e C sono errate perchè hanno 20 e 19 elettroni di valenza. Le molecole A e D hanno 17 elettroni, ma in D vi sono troppo pochi elettroni sull'azoto, 5, mentre in A gli elettroni di valenza sull'azoto sono 7. La molecola  $\text{NO}_2$  è reattiva perchè non ha l'ottetto sull'azoto ed è radicalica. Tutte le formule di Lewis, comunque, sono incomplete perchè mancano le cariche formali. (Risposta A)

10. La struttura di Lewis per lo ione  $\text{NO}_2^+$  è:

- A)  $:\ddot{\text{O}}-\overset{+}{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$       B)  $:\ddot{\text{O}}-\overset{+}{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$       C)  $:\ddot{\text{O}}=\overset{+}{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$       D)  $:\ddot{\text{O}}=\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$

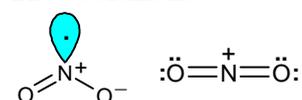
### 10. Soluzione

In  $\text{NO}_2^+$  gli elettroni totali di valenza sono  $17 - 1 = 16$ . Le molecole B e C sono errate perchè hanno 18 elettroni di valenza. Le molecole A e D hanno 16 elettroni, ma in A vi sono troppo pochi elettroni sull'azoto, 4, mentre in D tutti gli atomi hanno l'ottetto.  $\text{NO}_2^+$  è isoelettronica di  $\text{CO}_2$ . (Risposta D)

11. Secondo la teoria VSEPR,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_2^+$  sono, rispettivamente, specie:

- A) lineare – lineare      B) angolare – lineare      C) lineare – angolare      D) angolare – angolare

### 11. Soluzione



$\text{NO}_2$  è angolata perchè alloggia due coppie di legame sigma e un elettrone spaiato attorno all'azoto centrale e ha un angolo di legame di  $120^\circ$ .

$\text{NO}_2^+$  è lineare (come  $\text{CO}_2$ ) perchè N alloggia due coppie di elettroni di legame sigma e le pone a  $180^\circ$ . (Risposta B)

**12.** In una soluzione (100 mL) contenente il reattivo di Griess (soluzione acida di acido solfanilico e 1-naftilammina) è fatta gorgogliare aria (400 L a c.n.). Se allo spettrofotometro la soluzione mostra un'assorbanza di 0,245 e come riferimento si usa la retta di equazione  $A = 0,1972 C$  ( $A$  = assorbanza;  $C$  = mg/L di  $\text{NO}_2$ ), la concentrazione di  $\text{NO}_2$  (in  $\text{mg}/\text{m}^3$  di aria) risulta:

- A) 0,311  
B) 3,11  
C) 1,24  
D) 49,7

**12. Soluzione**

$\text{NO}_2$  in soluzione acida forma  $\text{HNO}_2$  e poi  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  che libera  $\text{NO}^+$ , ione nitrosonio, che forma un sale di diazonio con l'acido solfanilico che poi copula con la naftilammina formando un pigmento colorato.

La concentrazione di  $\text{NO}_2$  in soluzione è:  $C = A/0,1972 = 0,245/0,1972 = 1,24 \text{ mg/L}$  quindi  $0,124 \text{ mg}/100 \text{ mL}$ .

In un  $\text{m}^3$  di aria vi sono:  $0,124/0,4 = 0,311 \text{ mg}$  di  $\text{NO}_2$ . (Risposta A)

**13.** Il numero di cifre significative con cui si esprime il risultato di una misura:

- A) dipende dalle costanti coinvolte nei calcoli  
B) deve essere idoneo a indicare l'accuratezza con cui la misura è stata effettuata  
C) viene stabilito dall'operatore per convenzione  
D) deve essere idoneo a indicare la precisione con cui la misura è stata effettuata

**13. Soluzione**

L'accuratezza esprime la vicinanza delle misure al valore corretto e quindi non è legata al numero di cifre significative. La precisione esprime la vicinanza delle misure tra di loro e quindi più è grande, minore è l'incertezza e maggiore è il numero di cifre significative che la esprimono. (Risposta D)

**14.** I clorati sono composti largamente usati nell'industria dei fuochi d'artificio. Essi sono generalmente prodotti per elettrolisi di una soluzione acquosa di KCl. Nel processo, il  $\text{Cl}_2$  che si svolge all'anodo reagisce con gli ioni  $\text{OH}^-$  che si formano al catodo, secondo la reazione:

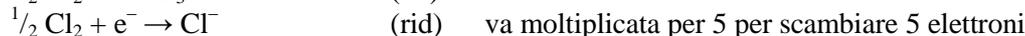


Indicare i coefficienti stechiometrici della reazione.

- A) 1, 4, 1, 1, 2  
B) 1, 6, 1, 1, 3  
C) 3, 6, 1, 5, 3  
D) 2, 6, 1, 3, 3

**14. Soluzione**

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



**15.** Indicare l'intensità di corrente (in A) necessaria per produrre una determinata massa di clorato di potassio (100 g;  $M_r = 122,5$ ) in un'ora, secondo il processo elettrolitico dell'esercizio precedente.

- A) 131 A  
B) 21,9 A  
C) 109 A  
D) 65,7 A

**15. Soluzione**

Le moli di  $\text{KClO}_3$  sono:  $100/122,5 = 0,816 \text{ mol}$ . Ogni molecola di clorato consuma 5 elettroni.

Le moli di elettroni sono:  $0,816 \cdot 5 = 4,08 \text{ mol}$ . La quantità di corrente è:  $96485 \cdot 4,08 = 3,94 \cdot 10^5 \text{ C}$ .

L'intensità di corrente è:  $C/s = 3,94 \cdot 10^5/3600 = 109 \text{ A}$ . (Risposta C)

16. Sapendo che per la reazione  $A + B \rightarrow P$  i valori delle costanti di velocità a due diverse temperature sono:  $k_1 = 5,740 \cdot 10^{-14} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 398,15 K e  $k_2 = 7,010 \cdot 10^{-9} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 498,15 K e che  $\Delta G_f = -9,140 \text{ kJ mol}^{-1}$ , determinare l'energia di attivazione della reazione inversa.

- A) 184,0 kJ mol<sup>-1</sup>  
 B) 202,2 kJ mol<sup>-1</sup>  
 C) 193,1 kJ mol<sup>-1</sup>  
 D) 55,30 kJ mol<sup>-1</sup>

### 16. Soluzione

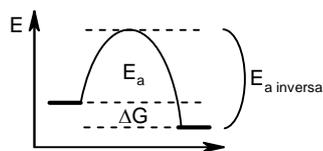
Dall'equazione di Arrhenius:  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  si ottiene:  $A = k e^{\frac{E_a}{RT}}$  da cui:  $k_1 e^{\frac{E_a}{RT_1}} = k_2 e^{\frac{E_a}{RT_2}}$

$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}}$  quindi:  $\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$  e ancora:  $\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}) = \ln \frac{k_1}{k_2}$  Sostituendo i dati si ottiene:

$\frac{E_a}{8,314}(\frac{1}{498,15} - \frac{1}{398,15}) = \ln \frac{4,74 \cdot 10^{-14}}{7,01 \cdot 10^{-9}}$

$(-6,064 \cdot 10^{-5}) E_a = -11,9$   $E_a = 196 \text{ kJ/mol.}$

$E_{a(\text{inversa})} = E_a - \Delta G = 196 + 9,14 = 205 \text{ kJ/mol.}$  (Risposta B)



17. Nella seguente reazione che si compie in due stadi  $E + S \rightarrow ES$   $ES \rightarrow E + P$  secondo Michaelis-Menten risulta:

- A)  $V_{\max} = K_2 [E S]$   
 B)  $V_o = (V_{\max} [S]) / (K_M + [S])$   
 C)  $V_o = (V_{\max} + [S]) / (K_M [S])$   
 D)  $V_{\max} = K_1 [E S] + K_2 [E_t]$

### 17. Soluzione

L'equazione di Michaelis Menten si ottiene in pochi passaggi nell'ipotesi dello stato stazionario, cioè ammettendo

che [ES] sia costante. Si ottiene:  $v_o = \frac{v_{\max} S}{K_M + S}$ . (Risposta B)

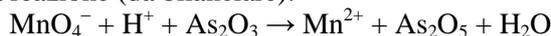
18. Un nuclide radioattivo del calcio decade per emissione di tre particelle  $\alpha$ . Il prodotto della disintegrazione decade ancora di tre particelle  $\alpha$ . Ne segue che l'elemento risultante viene a trovarsi nel gruppo:

- A) terzo  
 B) quarto  
 C) quinto  
 D) sesto

### 18. Soluzione

Le particelle alfa sono nuclei di elio, quindi contengono 2 protoni. Se l'elemento risultante ha perso 6 particelle alfa, si trova 12 posizioni prima del calcio:  $20 - 12 = 8$  (ossigeno) gruppo 16, il vecchio sesto. (Risposta D)

19. Se un campione di  $\text{As}_2\text{O}_3$  puro (0,200 g;  $M_r = 197,84$ ) è stato titolato con una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  (38,1 mL) in ambiente acido secondo la reazione (da bilanciare):

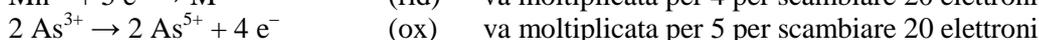
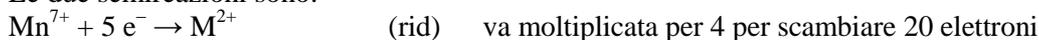


la molarità della soluzione di  $\text{KMnO}_4$  è:

- A) 0,106                      B) 0,0212                      C) 0,0265                      D) 0,0133

### 19. Soluzione

Le due semireazioni sono:



La reazione è quindi:  $4 \text{KMnO}_4 + 5 \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \dots$  Il rapporto stechiometrico tra i due reattivi è 4:5

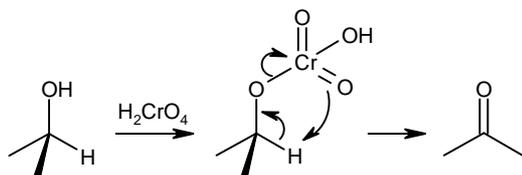
Le moli di  $\text{As}_2\text{O}_3$  sono:  $200/197,84 = 1,011 \text{ mmol}$ . Le moli di  $\text{KMnO}_4$  devono essere:  $1,011 \cdot (4/5) = 0,809 \text{ mmol}$

La molarità di  $\text{KMnO}_4$  è:  $n/V = 0,809/38,1 = 0,0212 \text{ M}$ . (Risposta B)

20. L'ossidazione di un alcool secondario porta a:

- A) un'aldeide
- B) un acido carbossilico
- C) un alcool terziario
- D) un chetone

20. Soluzione



L'ossidazione di un alcool secondario col reattivo di Jones (acido cromico in acetone) porta ad un chetone. La reazione inizia formando un estere dell'acido cromico che poi subisce una eliminazione. L'ossidazione non può proseguire perchè, in un alcool secondario, vi è un solo idrogeno legato al carbonio che regge l'OH. (Risposta D)

21. In gascromatografia la risoluzione tra due picchi adiacenti è legata anche alla lunghezza della colonna. Se la risoluzione  $R$  è uguale a 1,2 con una colonna lunga 10 m, per ottenere una risoluzione uguale a 2,4 la colonna dovrà essere lunga:

- A) 5 metri
- B) 20 metri
- C) 30 metri
- D) 40 metri

21. Soluzione

La risoluzione in gascromatografia è data dal rapporto tra la distanza di due picchi adiacenti e la semisomma delle loro larghezze alla base. La risoluzione è proporzionale alla radice quadrata del numero di piatti teorici che sono proporzionali alla lunghezza della colonna  $L$ . Quindi vale:  $R = k\sqrt{L}$ . Per avere una risoluzione doppia, la lunghezza della colonna deve quadruplicare. In questo caso deve essere di 40 m. (Risposta D)

22. Nel gennaio 1986 lo shuttle Challenger iniziò una missione che fallì tragicamente in quanto i gas di combustione uscirono da un giunto di uno dei razzi propellenti a combustibile solido e causarono un incendio che squarciò il serbatoio contenente:

- A) ligroina
- B) il carburante formato da olio di ricino bidistillato e metanolo in compartimenti separati
- C)  $H_2$  e  $O_2$  liquidi in compartimenti separati
- D) ammonio perclorato e alluminio

22. Soluzione

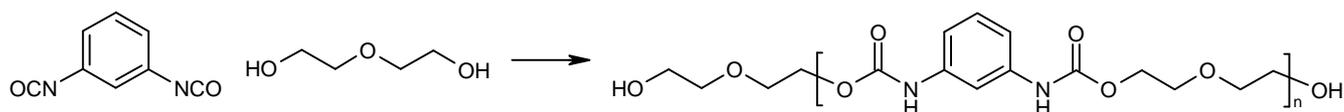
La ligroina (etere di petrolio), l'olio di ricino e il perclorato d'ammonio sono del tutto inadatti allo scopo. La sola combinazione sensata è costituita da  $H_2$  e  $O_2$  liquidi che reagendo formano vapor d'acqua e calore che possono fornire la spinta per il razzo. (Risposta C)

23. La reazione tra un diisocianato e un glicole dà luogo alla formazione di:

- A) policarbonato
- B) poliuretano
- C) poliestere
- D) poliammide

23. Soluzione

La sintesi del poliuretano più nota è con toluendiisocianato e polietilenglicole. (Risposta B)



24. Indicare, tra le seguenti, l'unica soluzione che ha le proprietà di un tampone:

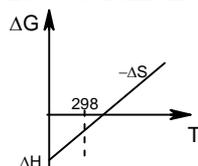
- A)  $CH_3COOH$  (50 mL; 0,10 M) + NaOH (50 mL; 0,10 M)
- B)  $CH_3COOH$  (50 mL; 0,10 M) + NaOH (50 mL; 0,050 M)
- C)  $CH_3COOH$  (50 mL; 0,050 M) + NaOH (50 mL; 0,10 M)
- D)  $CH_3COOH$  (50 mL; 0,050 M) + NaOH (50 mL; 0,050 M)

**24. Soluzione**

Una soluzione tampone contiene un acido debole e la sua base coniugata in quantità quasi uguali. Questo accade solo nella soluzione B nella quale si è aggiunta una quantità di NaOH pari alla metà dell'acido acetico e quindi la soluzione contiene HAc e  $\text{Ac}^-$  in uguale quantità, 0,025 M. (Risposta B)

**25.** Sapendo che la reazione di sintesi dell'ammoniaca  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$  è termodinamicamente spontanea a 298 K ma non a temperature più alte, indicare l'affermazione esatta a 298 K.

- A)  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sono tutte negative  
 B)  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sono tutte positive  
 C)  $\Delta G$  e  $\Delta H$  sono positive ma  $\Delta S$  è negativa  
 D)  $\Delta G$  e  $\Delta S$  sono negative e  $\Delta H$  è positiva

**25. Soluzione**

Qui a lato è rappresentata nel piano cartesiano la retta:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

A 298 K, dato che la reazione è favorevole, si ha  $\Delta G < 0$ .

Dato che a T maggiori la reazione è sfavorevole, la pendenza della retta è positiva, quindi  $\Delta S$  è negativo (sfavorevole) e  $\Delta H$  è negativo (favorevole, intercetta sull'asse y). (Risposta A)

**26.** Indicare la formula minima del composto organico A, costituito solo da C, H, e O se ha la seguente composizione percentuale in massa: C = 60,00% H = 4,48%.

- A)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$       B)  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$       C)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$       D)  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$

**26. Soluzione**

Le moli di C su 100 g sono:  $60/12 = 5$  mol. Le moli di H sono:  $4,48/1,008 = 4,44$  mol.

La % di ossigeno è:  $100 - 60 - 4,48 = 35,52\%$ . Le moli di O sono:  $35,52/16 = 2,22$ .

Dividendo questi valori per il minore si ha: C:  $5/2,22 = 2,25$  mol; H:  $4,44/2,22 = 2$  mol; O:  $2,22/2,22 = 1$  mol.

La formula provvisoria è  $\text{C}_{2,25}\text{H}_2\text{O}$ . Moltiplicando per 2 si ha  $\text{C}_{4,5}\text{H}_4\text{O}_2$ .

Moltiplicando per 4 si ha  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$  (numeri piccoli e interi).

(Risposta B)

**27.** Per determinare l'amminoacido N-terminale di una proteina la si tratta con il reattivo di:

- A) Grignard      B) Edman o con quello di Sanger      C) Fehling      D) Tollens

**27. Soluzione**

Il reattivo di Edman (fenilisotiocianato) reagisce col gruppo amminico dell'amminoacido N-terminale. Un veloce trattamento in ambiente acido può staccare l'amminoacido e liberare la catena proteica accorciata di una unità.

L'amminoacido N-terminale si stacca sotto forma di PTH-amminoacido cioè di feniltioindantoina dell'amminoacido e può essere subito riconosciuto tramite analisi cromatografica. Ripetendo la procedura si possono identificare uno alla volta i successivi amminoacidi e questo consente di determinare la sequenza di amminoacidi della proteina.

Il reattivo di Sanger (1-fluoro-2,4-dinitrobenzene) reagisce con i gruppi amminici della proteina (quello terminale e quelli in catena laterale nelle lisine) a cui lega nitrobenzene che colora di giallo il prodotto. L'idrolisi totale della proteina permette di identificare l'amminoacido N-terminale, il solo che è legato al nitrobenzene col suo gruppo amminico in alfa. (Risposta B)

**28.** Nell'industria petrolifera il processo di raffinazione consiste nel:

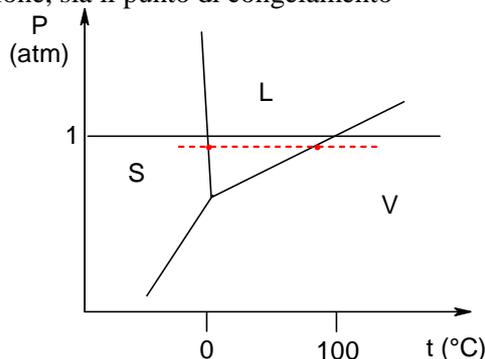
- A) frazionare il greggio  
 B) far aumentare il numero di ottano delle benzine  
 C) depurare una frazione petrolifera principalmente dai composti solforati e dagli alcheni  
 D) nobilitare greggi scadenti

**28. Soluzione**

La raffinazione del petrolio non consiste in un'unica operazione, ma è quell'insieme di operazioni che permettono di passare dal petrolio greggio ai vari tagli commerciali di idrocarburi. Quindi comprende la dissalazione, il frazionamento del greggio prima a pressione atmosferica e poi sotto vuoto (A), la desolforazione (C), il cracking (D) e il reforming (B). (Risposta A, B, C, D?)

29. L'acqua può esistere in tre differenti fasi: solida, liquida e vapore. Una diminuzione di pressione fa:

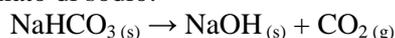
- A) diminuire il punto di ebollizione ed aumentare lievemente il punto di congelamento  
 B) aumentare lievemente il punto di ebollizione e diminuire il punto di congelamento  
 C) aumentare sia il punto di ebollizione, sia il punto di congelamento  
 D) diminuire sia il punto di ebollizione, sia il punto di congelamento



### 29. Soluzione

Ad una pressione inferiore ad 1 atm, l'intervallo di esistenza dell'acqua liquida si restringe (linea rossa): il punto di congelamento si sposta a T di poco maggiori, il punto di ebollizione si sposta a T minori. (Risposta A)

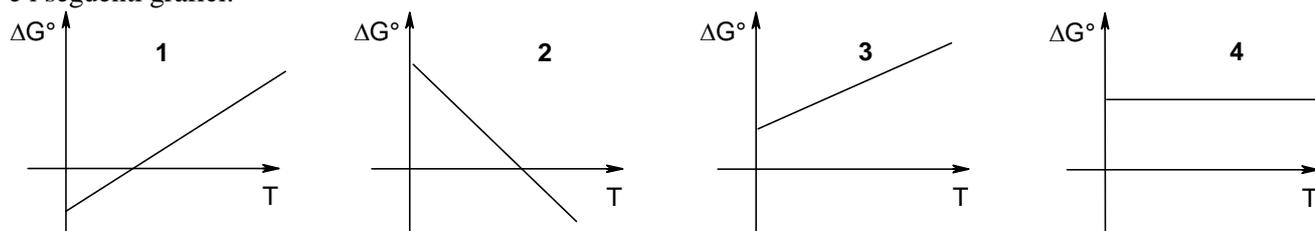
30. Per la decomposizione del bicarbonato di sodio:



si hanno i seguenti dati:  $\Delta G^\circ = 77,078 \text{ kJ}$ ;

$\Delta H_f^\circ(\text{NaHCO}_3) = -947,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{NaOH}) = -426,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

e i seguenti grafici:



Si conclude che al variare di T il  $\Delta G^\circ$  ha l'andamento:

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

### 30. Soluzione

In questa reazione, da una sostanza solida se ne libera una gassosa,  $\text{CO}_2$ , quindi l'entropia della reazione (il disordine molecolare) aumenta. Il solo grafico in cui l'entropia aumenta è il numero 2, infatti la pendenza ( $-\Delta S$ ) è negativa quindi  $\Delta S$  è maggiore di zero. (Risposta B)

Per esercizio, risolviamo il problema anche numericamente.

Per la legge di Hess:  $\Delta H_{\text{reazione}} = \Delta H_{\text{f prodotti}} - \Delta H_{\text{f reagenti}} = \Delta H_{\text{f CO}_2} + \Delta H_{\text{f NaOH}} - \Delta H_{\text{f NaHCO}_3}$

$\Delta H_{\text{reazione}} = -393,5 - 426,7 + 947,7 = +127,5 \text{ kJ/mol}$  (questo esclude il grafico 1).

Dalla relazione:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  si ottiene:  $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$  quindi:  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$

$\Delta S = (127,5 - 77,1)/298 = 169 \text{ J/mol}$ . Questo conferma che  $\Delta S$  è maggiore di zero (grafico 2).

31. Una soluzione di acqua ed etanolo, in equilibrio con la fase vapore a  $P = \text{cost}$ , ha varianza:

- A) 2  
 B) 1  
 C) 0  
 D) 1 o 2 a seconda del rapporto v/v acqua/etanolo

### 31. Soluzione

La varianza è data da:  $v = c - F + 2$  ( $c$  = componenti indipendenti,  $F$  = fasi,  $2$  = variabili termodinamiche).

I componenti indipendenti sono 2, acqua ed etanolo; le fasi sono 2, liquida e vapore, quindi:

$v = 2 - 2 + 2 = 2$ . Se, però, la pressione è fissata, resta una sola variabile indipendente.

(Risposta B)

32. Indicare la differenza di pH che, a 25 °C si osserva tra due soluzioni acquose di formiato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_2$  0,0100 M e 0,100 M; considerando  $K_{\text{aHCOOH}} = 2,10 \cdot 10^{-4}$  e  $K_{\text{bNH}_3} = 1,80 \cdot 10^{-5}$  a 25 °C):

- A) 1                                      B) 0 (il pH per le due soluzioni vale 6,47)  
C) 10                                      D) 0 (il pH per le due soluzioni vale 7,53)

### 32. Soluzione

La  $K_{\text{a}}$  dello ione ammonio è:  $K_{\text{a}} = K_{\text{w}}/K_{\text{b}} = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-10}$ . Il  $\text{p}K_{\text{a}}$  di  $\text{NH}_4^+$  è:  $-\log K_{\text{a}} = 9,26$ .

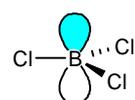
Il  $\text{p}K_{\text{a}}$  di  $\text{HCOOH}$  è:  $-\log K_{\text{a}} = -\log (2,1 \cdot 10^{-4}) = 3,68$ .

Il pH delle due soluzioni è identico ed è la media delle due  $\text{p}K_{\text{a}}$ :  $(9,26 + 3,68)/2 = 6,47$ . (Risposta B)

33. La molecola  $\text{BCl}_3$

- A) è fortemente polare            B) ha tre legami dativi            C) è poco polare            D) ha momento dipolare nullo

### 33. Soluzione



La molecola  $\text{BCl}_3$  è planare trigonale con il boro ibridato  $\text{sp}^2$ . I legami B–Cl sono polari, ma i tre dipoli si annullano a vicenda a causa della simmetria molecolare e quindi la molecola ha momento dipolare nullo. (Risposta D)

34. Se si fa reagire una soluzione acquosa di acetone (15 mL; 4,0 M) con iodio (0,050 mol) in  $\text{HCl}$  (15 mL; 1,0 M), e  $\text{H}_2\text{O}$  (70 mL) il tempo necessario perché il colore dello iodio sparisca è di 250 s. Calcolare la velocità media di reazione (supporre i volumi additivi).

- A)  $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$       B)  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$       C)  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$       D)  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

### 34. Soluzione

Il volume della soluzione è:  $15 + 15 + 70 = 100 \text{ mL}$ . La concentrazione iniziale di  $\text{I}_2$  è:  $0,050/0,1 = 0,5 \text{ M}$ .

La velocità media di reazione è:  $0,5/250 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$ . (Risposta C)

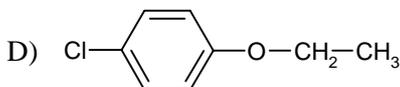
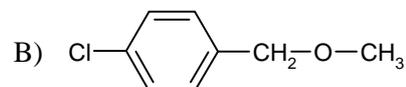
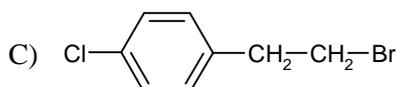
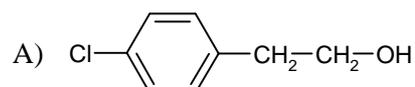
35. Diluendo una soluzione acquosa di un composto X (0,1 M), il valore del pH diminuisce. X può essere:

- A)  $\text{HCl}$                                       B)  $\text{CH}_3\text{COONa}$                                       C)  $\text{NaCl}$                                       D)  $\text{NH}_4\text{Cl}$

### 35. Soluzione

Se il pH diminuisce con la diluizione, la soluzione è basica, quindi è di  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . (Risposta B)

36. Un composto incognito presenta uno spettro di massa con uno ione molecolare costituito da due picchi le cui intensità sono nel rapporto di 3:1 e sono distanziati da due unità di massa. Lo stesso composto presenta uno spettro NMR in cui c'è un tripletto a 1,35 ppm, un quartetto a 3,90 ppm e segnali dovuti a protoni aromatici centrati rispettivamente a 6,68 ppm (2 picchi) e 7,10 ppm (2 picchi). Indicare come possibile uno dei seguenti composti.



### 36. Soluzione

I due picchi di intensità 3:1 nello spettro di massa indicano che la molecola contiene cloro (costituito da due isotopi  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$  in rapporto 3:1), ma non contiene bromo, costituito da due isotopi in rapporto 1:1 (C è esclusa).

Il tripletto e il quartetto a 1,35 ppm e a 3,90 ppm sono tipici di un  $\text{CH}_3$  e un  $\text{CH}_2$  legati tra loro quindi un gruppo etile. La sola molecola con un etile è la D. (Risposta D)

Il  $\text{CH}_3$  a 1,35 ppm è un tripletto perché è vicino a due idrogeni ( $\text{CH}_2$ ). Usando la tabella B per il calcolo degli spostamento NMR, l'assorbimento previsto è:  $0,9 (\text{CH}_3) + 0,2 (\text{O in beta}) = 1,1 \text{ ppm}$ .

Il  $\text{CH}_2$  a 3,90 ppm è un quartetto perché è vicino a tre idrogeni ( $\text{CH}_3$ ). L'assorbimento previsto è:  $1,3 (\text{CH}_2) + 2,5 (\text{legato a Ph-O}) = 3,8 \text{ ppm}$ .

I due doppietti aromatici sono tipici di un benzene para disostituito (ogni H è vicino ad un solo idrogeno).

L'assorbimento a 6,8 ppm è tipico di un benzene attivato, quindi ricco di elettroni per la risonanza con l'ossigeno.

L'altro doppietto si trova a 7,10 ppm, appena inferiore a quello di un normale benzene (7,3), quindi è solo leggermente attivato dal cloro che dona debolmente elettroni per risonanza alla posizione orto.

37. Se una pila è scarica, la reazione che l'alimenta ha una variazione di energia libera nulla perchè:

- A) reagenti e prodotti non si trasformano più gli uni negli altri  
 B) i reagenti non si trasformano più in prodotti  
 C) la reazione contiene solo prodotti  
 D) la reazione ha raggiunto l'equilibrio

### 37. Soluzione

Se una pila è scarica, la reazione ha raggiunto l'equilibrio ( $\Delta G = 0$ ) infatti:  $\Delta G = -nFAE_{\text{cella}}$ . (Risposta D)

38. Indicare il valore del pH della soluzione che si ottiene sciogliendo in acqua (100 mL)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1,00 g;  $M_r = 53,496$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ) e  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (1,00 g;  $M_r = 315,51$ ) a 25 °C.

- A) 8,95                      B) 8,55                      C) 11,5                      D) 9,23

### 38. Soluzione

Le moli di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sono:  $1,0/53,5 = 18,7$  mmol. Le moli di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sono:  $1,0/315,5 = 3,17$  mmol.

Queste neutralizzano in parte  $\text{NH}_4^+$  formando  $\text{NH}_3$ :  $3,17 \cdot 2 = 6,34$  mmol. Le moli rimaste di  $\text{NH}_4^+$  sono:

$18,7 - 6,34 = 12,36$  mmol.  $K_a = K_w/K_b = 10^{-14}/1,7 \cdot 10^{-5} = 5,88 \cdot 10^{-10}$   $\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(5,88 \cdot 10^{-10}) = 9,23$

Il pH della soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log(\text{acido/base}) = 9,23 - \log(12,36/6,34) = 8,94$ . (Risposta A)

39. Se alla soluzione precedente si aggiunge una soluzione di HCl (10,0 mL; 1,00 M), il pH diventa:

- A) 2,44                      B) 1,48                      C) 12,3                      D) 4,76

### 39. Soluzione

Le moli di HCl sono:  $n = M V = 1,0 \cdot 10 = 10$  mmol. Queste neutralizzano 6,34 mmol di  $\text{NH}_3$  e le moli rimaste di HCl sono  $10 - 6,34 = 3,66$  mmol. Il contributo di  $\text{NH}_4^+$  all'acidità della soluzione è ininfluente.

Il volume della soluzione è:  $10 + 100 = 110$  mL. La concentrazione di HCl è:

$M = n/V = 3,66/110 = 3,33 \cdot 10^{-2}$  M.  $\text{pH} = -\log C = -\log(3,33 \cdot 10^{-2}) = 1,48$ . (Risposta B)

40. Ad una temperatura T definita, la reazione:  $A \rightarrow \text{Prodotti}$  è del 1° ordine, con tempo di dimezzamento di 480 s. Alla stessa temperatura la reazione  $B \rightarrow \text{Prodotti}$  è del 2° ordine, con tempo di dimezzamento di 480 s. Indicare il valore del rapporto  $[A]/[B]$  dopo 1440 s, se le concentrazioni iniziali di A e B sono uguali:

- A)  $\ln 2$                       B) 2                      C) 1                      D)  $1/2$

### 40. Soluzione

Qui bisogna ricordare le leggi cinetiche delle reazioni di ordine 0, I, II.

Ordine zero:  $v = k$                        $A_0 - A = kt$                        $t_{1/2} = A_0/2k$

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

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

Nel 1° ordine:  $t_{1/2} = (\ln 2)/k$                        $k = (\ln 2)/t_{1/2} = \ln 2/480$

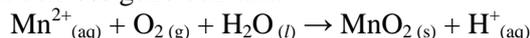
$\ln(A_0/A) = kt$                        $\ln(A_0/A) = (\ln 2/480) 1440 = 3 \ln 2 = \ln 8$                        $A_0/A = 8$                        $A = A_0/8$

Nel 2° ordine  $t_{1/2} = 1/kB_0$                        $k = 1/(B_0 t_{1/2}) = 1/480 B_0$

$1/B - 1/B_0 = kt$                        $1/B - 1/B_0 = (1/480 B_0) 1440 = 3/B_0$                        $1/B = 4/B_0$                        $B = B_0/4$

Dato che  $A_0 = B_0$ , si ricava:  $A/B = 4/8 = 1/2$ . (Risposta D)

41. Indicare i coefficienti stechiometrici della reazione che spiega l'ossidazione dello ione  $\text{Mn}^{2+}$ , presente in alcuni terreni, a ione  $\text{Mn}^{4+}$  ad opera dell'ossigeno dell'aria:



- A) 1, 1, 1, 1, 2                      B) 3, 1, 4, 3, 8                      C) 2, 1, 2, 2, 4                      D) 3, 3, 1, 3, 2

### 41. Soluzione

Le due semireazioni sono:

$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 2 e^-$                       (ox)                      va moltiplicata per 2 per scambiare 2 elettroni

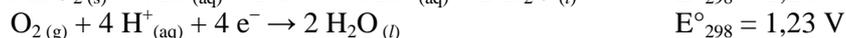
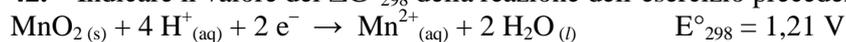
$\text{O}_2 + 4 e^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$                       (rid)                      scambia 4 elettroni

Moltiplicando per 2 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento:  $2 \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$ . (Risposta C)

42. Indicare il valore del  $\Delta G^{\circ}_{298}$  della reazione dell'esercizio precedente, sapendo che:

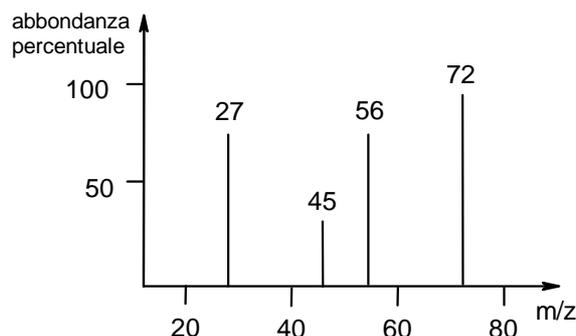


- A)  $-7,70 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 B)  $+241 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 C)  $-591 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 D)  $-230 \text{ kJ mol}^{-1}$

#### 42. Soluzione

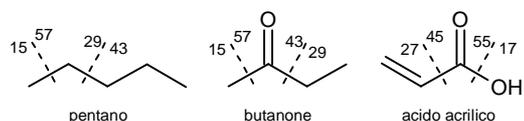
Il  $\Delta E^{\circ}$  vale:  $1,23 - 1,21 = 0,02 \text{ V}$ .  $\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} = -4 \cdot 96485 \cdot 0,02 = -7,72 \text{ kJ/mol}$ . (Risposta A)

43. Attribuire lo spettro di massa mostrato di seguito a uno dei composti elencati, sapendo che si tratta di un composto organico di notevole interesse industriale.



- A) pentano  
 B) acido piruvico  
 C) butanone  
 D) acido acrilico

#### 43. Soluzione



Pentano ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $M_r$  72), acido piruvico ( $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ ,  $M_r$  88);  
 butanone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ,  $M_r$  72); acido acrilico ( $\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ ,  
 $M_r$  72). La massa dello ione molecolare ( $M_r$  72) ci fa escludere  
 l'acido piruvico ( $M_r$  88).

La mancanza di un frammento di massa 15 ( $\text{CH}_3^+$ ) ci fa escludere anche il pentano e il butanone.

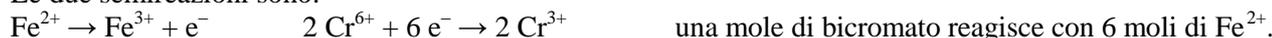
La presenza dei frammenti di massa 27 ( $\text{CH}_2\text{CH}^+$ ) e 45 ( $\text{COOH}^+$ ) confermano l'acido acrilico. (Risposta D)

44. Se un campione di un sale di ferro (0,4216 g), portato in soluzione, è titolato con una soluzione di bicromato di potassio (43,20 mL; 0,01690 M), la percentuale in massa di ferro nel campione è:

- A) 19,33 %  
 B) 38,65 %  
 C) 9,663 %  
 D) 57,97 %

#### 44. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Le moli di bicromato sono:  $n = M V = 0,0169 \cdot 43,2 = 0,73 \text{ mmol}$ . Le moli di Fe sono  $0,73 \cdot 6 = 4,38 \text{ mmol}$ .

La massa di Fe è:  $55,85 \cdot 0,00438 = 0,2447 \text{ g}$ . La % è:  $0,2447/0,4216 = 58\%$ .

(Risposta D)

45. Indicare le vibrazioni della  $\text{CO}_2$  attive nell'IR:

- A) 2 bending e 2 stretching degeneri  
 B) 2 bending degeneri e due stretching  
 C) 2 bending degeneri e 1 stretching  
 D) nessuna vibrazione può essere attiva nell'IR, poichè la molecola è apolare

#### 45. Soluzione

I segnali IR della  $\text{CO}_2$  sono dovuti allo stiramento asimmetrico dei legami  $\text{C}=\text{O}$  e due piegamenti degeneri del legame  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  sui piani  $xy$  e  $xz$ . (Risposta C)

46. La temperatura alla quale acqua liquida ( $1000 \text{ kg m}^{-3}$ ) e ghiaccio ( $917 \text{ kg m}^{-3}$ ), a  $P = 40,00 \text{ bar}$ , sono in equilibrio ( $\Delta H_{\text{fus}}(\text{acqua}) = 6,008 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $1,013 \text{ bar}$ ) è:

- A) 273,05 K      B) 272,43 K      C) 273,14 K      D) 272,86 K

#### 46. Soluzione

Per calcolare la pendenza delle curve di equilibrio di fase nel piano PT vale l'equazione di Clapeyron che deriva da:  $dG = SdT - VdP$  All'equilibrio tra le fasi:  $dG = 0$  quindi:  $VdP = SdT$   $dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H/T\Delta V$

Da cui  $dP = (\Delta H/\Delta V) dT/T$  Integrando si ha  $P_2 - P_1 = (\Delta H/\Delta V) \ln(T_2/T_1)$   $\ln(T_2/T_1) = (P_2 - P_1) \Delta V/\Delta H$

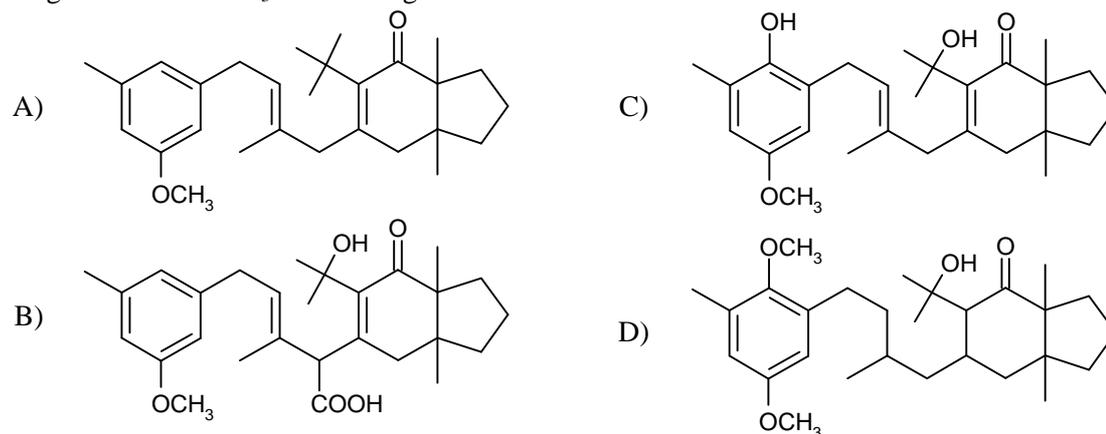
$P_2 = 40 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $P_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $P_2 - P_1 = 38,987 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

$V_{\text{acqua}} = m/d = 18/1 = 18 \text{ mL/mol}$ ;  $V_{\text{ghiaccio}} = 18/0,917 = 19,629 \text{ mL/mol}$ ;  $\Delta V = 18 - 19,629 = -1,629 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

Sostituendo i valori nell'equazione si ottiene:  $\ln(T_2/T_1) = 38,987 \cdot 10^5 (-1,629 \cdot 10^{-6}/6008) = -1,057 \cdot 10^{-3}$ .

Da cui:  $(T_2/T_1) = 0,9989$   $T_2 = 0,9989 \cdot T_1 = 0,9989 \cdot 273,15 = 272,86 \text{ K}$ . (Risposta D)

47. Indicare la struttura del cistalgerone, un composto otticamente attivo isolato da un'alga, sapendo che non reagisce con  $\text{NaHCO}_3$  mentre reagisce con anidride acetica e decolora una soluzione di bromo.



#### 47. Soluzione

Il cistalgerone non reagisce con  $\text{NaHCO}_3$  quindi non può contenere gruppi acidi come  $\text{COOH}$  (B è escluso).

Reagisce con anidrite acetica, quindi possiede gruppi alcolici per formare esteri (A è escluso).

Decolora una soluzione di  $\text{Br}_2$ , quindi ha doppi legami  $\text{C}=\text{C}$  non aromatici (D è escluso). (Risposta C)

48. Il pH di una soluzione ottenuta miscelando  $\text{HCNO}$  ( $200 \text{ mL}$ ;  $0,200 \text{ M}$ ;  $K_a = 1,60 \cdot 10^{-4}$  a  $25^\circ \text{C}$ ) e  $\text{NaOH}$  ( $80,0 \text{ mL}$ ;  $0,333 \text{ M}$ ) è:

- A) 4,10      B) 3,97      C) 3,62      D) 3,50

#### 48. Soluzione

Le moli di  $\text{HCNO}$  sono:  $n = M V = 0,2 \cdot 200 = 40 \text{ mmol}$ . Le moli di  $\text{NaOH}$  sono:  $0,333 \cdot 80 = 26,64 \text{ mmol}$ .

Queste reagiscono con  $\text{HCNO}$  formando  $26,64 \text{ mol}$  di  $\text{CNO}^-$ . Restano  $40 - 26,64 = 13,36 \text{ mol}$  di  $\text{HCNO}$ .

Il pH della soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log \text{HA}/\text{A}^- = 3,796 - \log(13,36/26,64) = 4,10$ . (Risposta A)

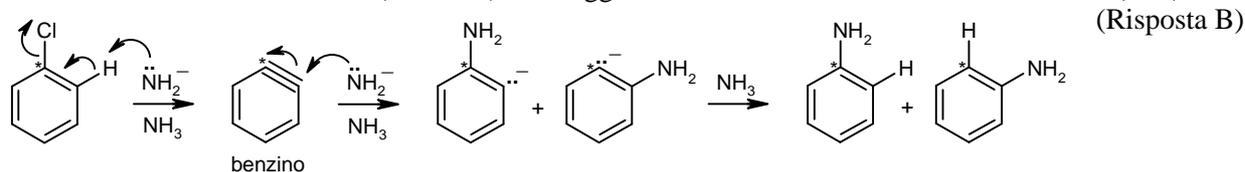
49. Quando il clorobenzene marcato con  $^{14}\text{C}$  al C legato all'alogeno viene fatto reagire con sodioamide, metà del composto ottenuto contiene l'amminogruppo legato al  $^{14}\text{C}$ , metà:

- A) all'atomo di C in para perchè come intermedio si forma il benzino  
 B) all'atomo di C in orto perchè come intermedio si forma il benzino  
 C) all'atomo di C in meta perchè come intermedio si forma il benzino  
 D) ai due atomi di C in orto ( $25\% + 25\%$ ) perchè come intermedio si forma il benzino

#### 49. Soluzione

La sodioamide  $\text{NH}_2^-$  è estremamente basica ( $\text{p}K_a 36$ ) e può dare eliminazione di  $\text{HCl}$  formando il benzino.

Questo può sommare  $\text{NH}_2^-$  indifferentemente sui due carboni del triplo legame. Il gruppo amminico si lega nel 50% delle molecole sul carbonio  $^{14}\text{C}$  (asterisco), che reggeva  $\text{Cl}$ , e nel restante 50% sul C adiacente (orto).

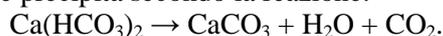


**50.** Nell'eliminazione per riscaldamento della durezza temporanea delle acque, vengono prodotti:

- A)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{CO}_2$
- B)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$
- C)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  e  $\text{CO}_2$
- D)  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CO}_2$

**50. Soluzione**

La durezza temporanea dell'acqua è dovuta ai bicarbonati di calcio e magnesio che possono essere eliminati per riscaldamento. Il bicarbonato di calcio si trasforma in carbonato di calcio ( $K_{ps} 3,8 \cdot 10^{-9}$ ) che è meno solubile dall'idrossido di calcio ( $K_{ps} 7,9 \cdot 10^{-6}$ ) e precipita secondo la reazione:



Il bicarbonato di magnesio, invece, si trasforma in idrossido di magnesio ( $K_{ps} 1,5 \cdot 10^{-11}$ ) che è meno solubile del carbonato di magnesio ( $K_{ps} 3,5 \cdot 10^{-8}$ ) e precipita secondo la reazione:



**51.** Una batteria atomica per orologi da parete usa come sorgente primaria di energia le particelle  $\beta$  provenienti da  $^{147}\text{Pm}$  il cui periodo di dimezzamento è 2,65 anni. Perciò si può calcolare che il tempo necessario perchè l'emissione di particelle  $\beta$  nella batteria si riduca al 10% del valore iniziale è:

- A) 8,8 anni
- B) 17,6 anni
- C) 26,4 anni
- D) 35,2 anni

**51. Soluzione**

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

Dopo un tempo di dimezzamento:  $A_0/A = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 2,65$   $k = 0,262$ .

Dall'equazione iniziale si ottiene:  $t = \ln(A_0/A) / k = \ln(100/10) / 0,262 = 8,8$  anni. (Risposta A)

**52.** La semicella **1** di una cella elettrochimica contiene un elettrodo di argento immerso in una soluzione di nitrato di argento 0,1 M. La semicella **2** contiene un elettrodo di argento immerso in una soluzione di nitrato di argento 0,01 M. Se si collegano le due semicelle con un ponte salino, e si collegano i due elettrodi di argento con un filo, si osserva che:

- A) gli elettroni percorrono il filo dalla semicella **1** alla **2** e gli ioni nitrato attraversano il setto poroso nella stessa direzione
- B) gli elettroni percorrono il filo dalla semicella **1** alla **2** e gli ioni nitrato attraversano il setto poroso in direzione opposta
- C) gli elettroni percorrono il filo dalla semicella **2** alla **1** e gli ioni nitrato attraversano il setto poroso nella stessa direzione
- D) gli elettroni percorrono il filo dalla semicella **2** alla **1** e gli ioni nitrato attraversano il setto poroso in direzione opposta

**52. Soluzione**

La concentrazione delle due soluzioni tende ad equilibrarsi, quindi  $\text{Ag}^+$  nella cella 1 (0,1 M) si riduce ad Ag metallico e consuma un elettrone. Gli elettroni, quindi, percorrono il filo dalla cella 2 alla 1 (risposte C e D).

Gli ioni nitrato abbandonano la cella 1 verso la 2 e quindi si muovono in direzione opposta. (Risposta D)

**53.** Una soluzione acquosa basica è titolata una prima volta con HCl (15 mL; 0,150 M) in presenza di fenoltaleina ed una seconda volta con HCl (18 mL; 0,150 M) in presenza di metilarancio. Le specie chimiche presenti in soluzione possono essere:

- A)  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$
- B)  $\text{HCO}_3^-$
- C)  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$
- D)  $\text{CO}_3^{2-}$

**53. Soluzione**

Le moli di HCl nella prima titolazione sono:  $n = M V = 0,15 \cdot 15 = 2,25$  mmol.

Le moli di HCl nella seconda titolazione sono:  $n = M V = 0,15 \cdot 18 = 2,7$  mmol.

Le moli extra neutralizzate nella seconda titolazione sono:  $2,7 - 2,25 = 0,45$  mmol

In soluzione vi sono quindi due sostanze: una base forte come  $\text{OH}^-$  che a pH 8 è completamente neutralizzata ( $2,25 - 0,45 = 1,8$  mmol). Una base bivalente come  $\text{CO}_3^{2-}$  (0,45 mmol) che a pH 8 è neutralizzata una volta e titolando fino a pH 4 è neutralizzata due volte. (Risposta C)

54. Indicare l'ibridazione dell'atomo di fosforo nella molecola di  $\text{PCl}_3$ .

- A)  $\text{sp}^3$                       B)  $\text{sp}^2$                       C)  $\text{spd}^2$                       D)  $\text{p}^3\text{d}$

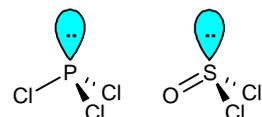
**54. Soluzione**

$\text{PCl}_3$  assomiglia a  $\text{NH}_3$ , quindi il fosforo è ibridato  $\text{sp}^3$  e la molecola è piramidale trigonale. (Risposta A)

55. Secondo la teoria VSEPR, tra i seguenti composti:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  hanno struttura triangolare planare:

- A)  $\text{COCl}_2$  e  $\text{SOCl}_2$   
 B)  $\text{PCl}_3$  e  $\text{BF}_3$   
 C)  $\text{SO}_3$  e  $\text{BF}_3$   
 D)  $\text{SO}_3$  e  $\text{PCl}_3$

**55. Soluzione**



Le molecole non planari sono  $\text{PCl}_3$  e  $\text{SOCl}_2$  (piramidali trigonali) (A, B, D sono escluse).

Le altre molecole sono planari:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  e  $\text{BF}_3$ . (Risposta C)

56. I feromoni sono messaggeri chimici che agiscono come attrattori sessuali. Molti di essi consistono in catene lineari contenenti:

- A) un gruppo funzionale, alcolico e/o epossidico e/o aldeidico  
 B) un anello steroideo o una funzione aminoacidica  
 C) un anello glucosidico o fruttosidico  
 D) una o più basi puriniche o pirimidiniche

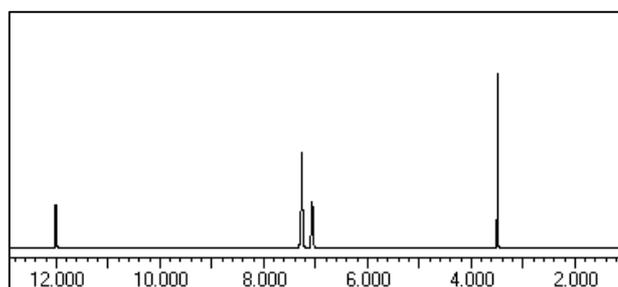
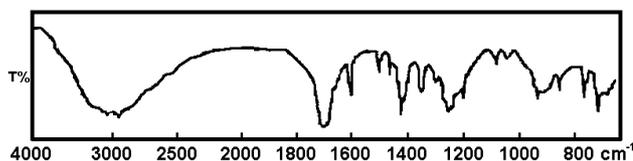
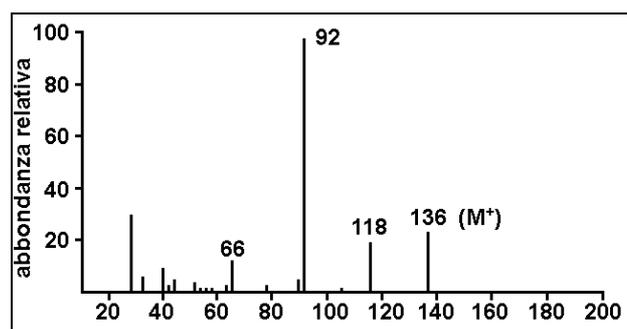
**56. Soluzione**

I feromoni sono molecole rilasciate nell'aria, quindi devono essere volatili. Non possono contenere amminoacidi (B), nè zuccheri (C), nè basi azotate (D).

In una molecola gassosa, invece, può esserci un gruppo alcolico, epossidico o aldeidico. (Risposta A)

57. Il composto monofunzionale A contiene ossigeno e presenta la seguente analisi elementare:

$\text{C} = 70,7\%$ ;  $\text{H} = 6,0\%$ . Sulla base di ciò e dell'analisi dei seguenti tre spettri (IR, Massa e  $^1\text{H-NMR}$ ) il composto incognito A può contenere:



- A) un gruppo metil estereo e un anello aromatico  
 B) un gruppo carbossilico e un anello aromatico  
 C) un fenolo e un  $\text{CH}_3$  su aromatico  
 D) un gruppo chetonico

**57. Soluzione**

Nello spettro IR si vede un picco largo e intenso intorno a  $3000\text{ cm}^{-1}$  tipico dello stiramento O-H degli acidi carbossilici. Questa attribuzione è confermata dal segnale intenso e sottile del carbonile  $\text{C}=\text{O}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Nello spettro NMR la presenza del carbossile è confermata dal segnale a 12 ppm. I due segnali a 7,1 e 7,3 ppm indicano la presenza di un anello aromatico non para (i due segnali sarebbero uguali). Questo è sufficiente per stabilire che la molecola contiene un carbossile e un anello aromatico. (Risposta B)

58. Il composto A dell'esercizio precedente, all'impatto elettronico:

- A) mostra un picco molecolare che è anche il *parent* (il 100%)  
 B) perde facilmente un CH<sub>3</sub>  
 C) perde facilmente CO<sub>2</sub>  
 D) forma facilmente uno ione tropilio (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>)

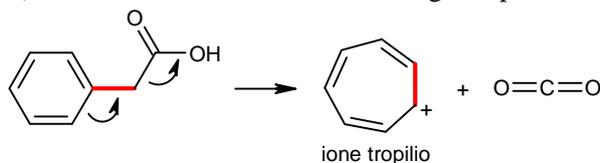
### 58. Soluzione

Il picco molecolare M<sup>+</sup> (m/z = 136) non è il picco più abbondante cioè il parent (m/z = 92) che viene preso come riferimento (100%) per misurare l'abbondanza relativa degli altri picchi.

Nello spettro manca il segnale con m/z = 15 del CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, quindi la molecola non perde facilmente un metile.

Il segnale della CO<sub>2</sub> con m/z = 44 o 45 è molto piccolo, quindi la molecola anche se decarbossila non produce questo catione.

Lo ione tropilio C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> (aromatico) si forma facilmente, infatti è il segnale più abbondante m/z = 92. (Risposta D)



59. Il composto incognito A dell'esercizio precedente può essere:

- A) Ph-CH<sub>2</sub>OH      B) Ph-CH<sub>2</sub>CHO      C) Ph-OCH<sub>2</sub>CHO      D) Ph-CH<sub>2</sub>COOH

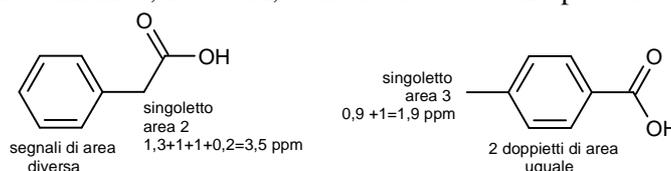
### 59. Soluzione

Il solo composto con anello benzenico e carbossile è D.

(Risposta D)

Per esercizio troviamo da soli la molecola incognita.

La massa molare 136, l'anello benzenico, il COOH, e un ulteriore carbonio possono suggerire due strutture:



Lo spettro di massa non aiuta molto a distinguere tra le due infatti entrambe formano lo ione tropilio come frammento più abbondante. Nemmeno lo spettro IR ci può aiutare perchè entrambe le molecole hanno gli stessi gruppi funzionali. Lo spettro NMR, invece, ci aiuta a decidere. I segnali a 7,1 e 7,3 ppm, potrebbero aiutarci perchè nella prima molecola ci sono 5 idrogeni sull'anello, mentre nella seconda ce ne sono solo 4, purtroppo non viene data l'area dei segnali, possiamo però escludere che si tratti di un benzene para disostituito che mostrerebbe due segnali di area uguale (potrebbe trattarsi dell'isomero orto o meta). Il segnale decisivo per l'attribuzione è quello del singoletto a 3,5 ppm. Se ne conoscessimo l'area sarebbe facile capire se si tratta di un CH<sub>3</sub> o di un CH<sub>2</sub>, ma conoscere il suo spostamento chimico è sufficiente.

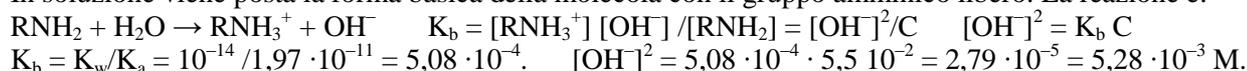
Nell'acido fenilacetico il CH<sub>2</sub> (assorbimento base di 1,3 ppm) è legato al benzene (+1 ppm) e al carbossile (+1 ppm C=O, +0,2 ppm beta OH), quindi l'assorbimento previsto è di 3,5 ppm in accordo con i dati del problema. Nell'acido 4 metilbenzoico, invece, l'assorbimento previsto del CH<sub>3</sub> è 0,9 ppm (assorbimento di base) + 1 ppm (legato al benzene), in totale 1,9 ppm: un valore troppo basso. La molecola del problema è l'acido fenilacetico.

60. Considerando che le costanti di dissociazione dell'acido 4-aminobutirrico nella forma diprotica sono K<sub>1</sub> = 9,16 · 10<sup>-5</sup> e K<sub>2</sub> = 1,97 · 10<sup>-11</sup>, calcolare la concentrazione molare di OH<sup>-</sup> in una soluzione 5,5 · 10<sup>-2</sup> M di 4-aminobutirrato sodico. (La soluzione può essere approssimata se la verifica lo consente).

- A) 5,3 · 10<sup>-3</sup>      B) 5,0 · 10<sup>-3</sup>      C) 10<sup>-2,65</sup>      D) 1,0 · 10<sup>-4</sup>

### 60. Soluzione

In soluzione viene posta la forma basica della molecola con il gruppo amminico libero. La reazione è:



Si osserva, però, che la concentrazione di OH<sup>-</sup> calcolata sopra è vicina alla concentrazione iniziale dell'ammina, quindi C deve calcolato con maggiore approssimazione: C = 5,5 · 10<sup>-2</sup> - 5,28 · 10<sup>-3</sup> = 4,97 · 10<sup>-2</sup> M.

Il calcolo corretto di OH<sup>-</sup> è quindi: [OH<sup>-</sup>]<sup>2</sup> = 5,08 · 10<sup>-4</sup> · 4,97 · 10<sup>-2</sup> = 2,526 · 10<sup>-5</sup> = 5,0 · 10<sup>-3</sup> M. (Risposta B)