

Giochi della Chimica 2002

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. In una reazione di equilibrio in fase gassosa, la K_{eq} è influenzata:

- A) solo dalla temperatura
 B) dalla temperatura e dalla pressione
 C) dalla temperatura e dalle pressioni parziali dei componenti
 D) dalla temperatura e dalla concentrazione dei componenti

1. Soluzione

La K_{eq} è influenzata solo da T dato che è legata al ΔG° ($\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$) e questo dipende da T:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

(Risposta A)

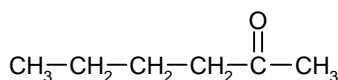
2. La quantità di NaOH che deve essere aggiunta ad un litro di una soluzione acquosa di acido borico (H_3BO_3 ; 0,010 M, acido monoprotico, $pK_a = 9,24$) per ottenere una soluzione tampone a $pH = 10,24$ è di:

- A) 11,0 mmol NaOH B) 18,0 mmol NaOH C) 9,09 mmol NaOH D) 4,50 mmol NaOH

2. Soluzione

Aggiungendo NaOH all'acido borico si forma una soluzione tampone in cui vale: $pH = pK_a - \log [HA]/[A^-]$
 da cui: $\log [HA]/[A^-] = pK_a - pH = 9,24 - 10,24 = -1$ Quindi: $[HA]/[A^-] = 10^{-1}$ $[A^-] = 10 [HA]$
 $[A^-] + [HA] = 10 [HA] + [HA] = 11 [HA]$. La quantità di acido borico va divisa in undici parti, 10 parti devono essere neutralizzate da NaOH. Quindi: $10/11 = 0,909$ mmol devono restare HA; 9,09 devono diventare A^- .
 Quindi si devono aggiungere 9,09 mmol di NaOH. (Risposta C)

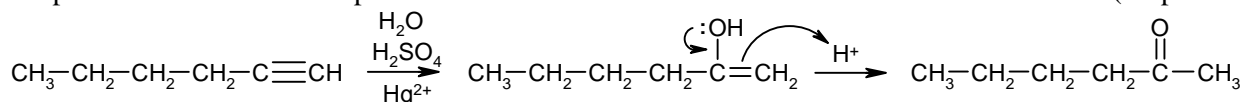
3. Indicare da quale alchino conviene partire se si vuole ottenere il 2-esanone per addizione di acqua in presenza di Hg^{2+} .



- A) 1-eptino B) 1-esino C) 2-esino D) 2-eptino

3. Soluzione

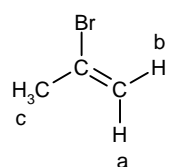
L'addizione di acqua agli alchini segue la regola di Markovnikov, quindi, partendo dall'1-esino, inizialmente, si forma l'alcol vinilico con l'OH sul carbonio 2. Dato che questo è instabile, subisce tautomeria cheto-enolica e forma rapidamente il suo isomero più stabile: 2-esanone. (Risposta B)



4. Lo spettro 1H -NMR del 2-bromopropene presenta:

- A) 1 segnale B) 2 segnali C) 3 segnali D) 4 segnali

4. Soluzione



Nel 2-bromopropene ci sono tre tipi di idrogeni diversi. I due idrogeni sul carbonio terminale del doppio legame, infatti, sono diversi tra loro perchè il doppio legame impedisce la libera rotazione. L'idrogeno (a) si trova in trans al bromo (e ne è maggiormente influenzato), l'idrogeno (b) si trova in cis al bromo. Nello spettro HNMR, quindi, ci sono 3 segnali. (Risposta C)

5. Quando una soluzione contenente il sale idrato puro di formula $NiSO_4 \cdot x H_2O$ (0,4872 g) è sottoposta ad elettrolisi, fino a completa deposizione di tutto il Ni, forma un deposito di 0,1018 g di Ni ($A_r = 58,71$). Il numero x di molecole di acqua di idratazione è:

- A) 1 B) 2 C) 6 D) 7

5. Soluzione

Le moli di Ni sono: $0,1018/58,71 = 1,734$ mmol. La massa molare del sale è: $487,2 / 1,734 = 281$ g/mol.

La massa molare di $NiSO_4$ è: $58,7 + 32 + 64 = 154,7$ g/mol. La differenza è acqua = $281 - 154,7 = 126,3$ g/mol

Il numero di molecole di acqua è: $126/18 = 7$. (Risposta D)

6. L'ordine di legame nella molecola CO è:

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

6. Soluzione

$\text{C} \equiv \text{O}:$ $:\text{N} \equiv \text{N}:$ Il CO è isoelettronico di N_2 , CN^- , NO^+ . Forma un triplo legame come N_2 , ma per questo su C e O
 $\text{C} \equiv \text{N}:$ $:\text{N} \equiv \text{O}:$ emergono rispettivamente una carica negativa e una positiva. (Risposta D)

7. Nella titolazione del Fe^{2+} con MnO_4^- in ambiente acido (pH = 2,3) il potenziale al punto di equivalenza è:

($E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ V}$)

- A) 1,14 V B) 1,21 V C) 1,37 V D) 1,39 V

7. Soluzione

Le due semireazioni sono: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $5 (\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-)$

E° del Mn a pH 2,3 si abbassa: $E_{\text{Mn}}^{\circ'} = E_{\text{Mn}}^\circ + (0,059/5) \log [\text{H}^+]^8 = 1,51 - (0,059/5) \cdot 8 \cdot 2,3 = 1,293 \text{ V}$

All'equilibrio i due potenziali sono uguali: $E_{\text{Mn}} = E_{\text{Fe}}$. Per Mn: $E_{\text{Mn}} = E_{\text{Mn}}^{\circ'} + (0,059/5) \log [\text{Mn}^{7+}]/[\text{Mn}^{2+}]$

Per Fe: $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^\circ + 0,059 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$.

Chiamiamo x il rapporto $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}^{7+}]$ all'equilibrio.

Si ottiene: $E_{\text{Mn}}^{\circ'} - (0,059/5) \log x = E_{\text{Fe}}^\circ + 0,059 \log x$ da cui: $E_{\text{Mn}}^{\circ'} - E_{\text{Fe}}^\circ = (6/5 \cdot 0,059) \log x$

da cui si ottiene: $\log x = (E_{\text{Mn}}^{\circ'} - E_{\text{Fe}}^\circ)/0,0708 = (1,293 - 0,771)/0,0708 = 7,37$.

Il potenziale del ferro all'equilibrio è: $E_{\text{Fe}} = 0,771 + 0,059 \cdot 7,37 = 1,21 \text{ V}$. (Risposta B)

8. Un sale ($m = 0,400 \text{ g}$) contenente l'anione MnO_4^- è portato in soluzione acquosa e diluito a 500 mL. La soluzione ottenuta è quindi confrontata con una soluzione standard ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) dello stesso sale. Con un colorimetro si è stabilito, che le due soluzioni hanno la stessa intensità di colore quando lo spessore della cella con la soluzione standard è di 5,5 cm e quello della cella con la soluzione campione è di 4,0 cm. Il contenuto di Mn ($A_r = 54,94$) nel campione espresso come percentuale m/m è:

- A) 11 % B) 14 % C) 19 % D) 38 %

8. Soluzione

Dalla legge di Beer: $A = \epsilon b C$ si ottiene $A_1 = \epsilon b_1 C_1$ e $A_2 = \epsilon b_2 C_2$

essendo $A_1/\epsilon = A_2/\epsilon$ si ottiene $b_1 C_1 = b_2 C_2$ quindi: $C_1 = b_2 C_2/b_1 = (5,5 \cdot 2 \cdot 10^{-3})/4,0 = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

In mezzo litro le moli sono: $2,75 \cdot 10^{-3}/2 = 1,375 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. La massa di Mn è: $1,375 \cdot 10^{-3} \cdot 54,94 = 7,55 \cdot 10^{-2} \text{ g}$.

La massa percentuale è: $7,55 \cdot 10^{-2}/0,400 = 19\%$. (Risposta C)

9. Tra i più comuni standard primari usati per verificare il titolo di una soluzione di EDTA figura:

- A) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 B) CaCl_2
 C) Zn o ZnO
 D) CaC_2O_4

9. Soluzione

Uno degli standard primari per l'EDTA è lo zinco metallico che va pesato, sciolto in acido nitrico e portato a pH 10 con ammoniaca. Come indicatore si usa nero eriocromo T. (Risposta C)

10. Una soluzione acquosa neutra contenente solfato di rame anidro puro è sottoposta ad elettrolisi fino a completa deposizione del rame ($m = 0,400 \text{ g}$) e poi proseguita per altri 7,00 minuti. Considerando costanti il volume della soluzione (100 mL), l'intensità di corrente (1,20 A) e il rendimento (100%), la quantità di gas sviluppati durante l'elettrolisi è di:

- A) 7,06 mmol B) 3,15 mmol C) 4,46 mmol D) 5,76 mmol

10. Soluzione

Nella prima fase il rame si riduce mentre l'ossigeno si ossida: $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$

Le moli di Cu sono: $0,4/63,55 = 6,29 \text{ mmol}$. Le moli di O_2 sono la metà: $6,29/2 = 3,15 \text{ mmol}$.

Nella seconda fase si ha l'elettrolisi dell'acqua: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2$ 4 moli di elettroni producono 3 moli di gas.

Gli Ampere sono Coulomb/s, quindi la corrente nella seconda fase è: $C = A \cdot s = 1,20 \cdot 7 \cdot 60 = 504 \text{ C}$.

Le moli di elettroni sono: $504/96485 = 5,22 \text{ mmol}$. Le moli di gas nella seconda fase sono: $5,22 \cdot 3/4 = 3,92 \text{ mmol}$.

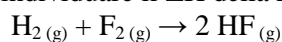
Le moli totali di gas sono $3,15 + 3,92 = 7,07 \text{ mmol}$. (Risposta A)

11. L'esochinasi cerebrale e la glucochinasi epatica catalizzano entrambe la conversione del glucosio in glucosio-6-fosfato, La prima ha una $K_M = 10^{-4}$ M e la seconda ha una $K_M = 10^{-2}$ M, quindi, si deduce che:
- la reazione avviene più velocemente se catalizzata dalla esochinasi
 - la reazione avviene più velocemente se catalizzata dalla glucochinasi
 - l'esochinasi ha affinità verso il glucosio 100 volte maggiore di quella della glucochinasi
 - la glucochinasi ha affinità verso il glucosio 100 volte maggiore di quella dell'esochinasi

11. Soluzione

La costante di Michaelis Menten è la concentrazione di substrato che produce le metà della velocità massima. Se K_M è più piccola, basta una minore concentrazione di substrato per arrivare a $v_{max}/2$: l'enzima lega in modo più efficiente il substrato, cioè ha una maggiore affinità per il substrato. L'affinità è inversamente proporzionale a K_M . L'esochinasi ha K_M 100 volte più piccola della glucochinasi, quindi ha affinità 100 volte maggiore. (Risposta C)

12. In base ai seguenti valori delle energie di legame di reagenti e prodotto: $H_2 = 430,95$ kJ mol⁻¹; $HF = 564,84$ kJ mol⁻¹; $F_2 = 138,07$ kJ mol⁻¹; individuare il ΔH della reazione:



- A) -837,00 kJ B) -560,66 kJ C) -133,86 kJ D) -169,70 kJ

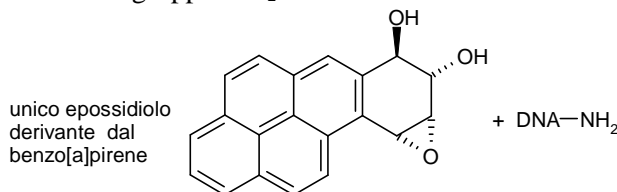
12. Soluzione

Il ΔH si ottiene considerando l'energia liberata dai legami formati meno quella assorbita dai legami rotti.

$$\Delta H = 2(-564,84) + 430,95 + 138,07 = -560,66 \text{ kJ.}$$

(Risposta B)

13. L'apertura di un anello epossidico spiega il modo con cui gli idrocarburi aromatici del fumo delle sigarette causano il cancro. Indicare il numero massimo di aminoalcoli isomeri che si possono formare nella reazione del composto in figura derivante dal benzo[a]pirene con un gruppo amminico del DNA. Trascura l'influenza degli ossidrili e immagina che reagisca un solo gruppo NH_2 del DNA

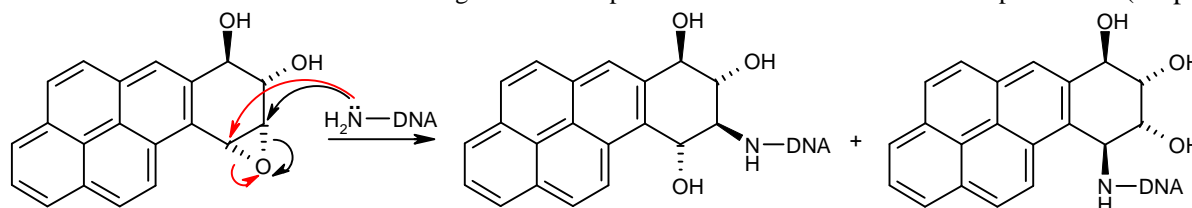


- due enantiomeri
- due isomeri
- quattro enantiomeri
- tre enantiomeri e un regioisomero

13. Soluzione

L'attacco all'eossido avviene dalla parte opposta a quella da cui esce il gruppo uscente, quindi da sopra il piano molecolare.

Si formano due diversi isomeri a seconda che venga attaccato il primo o il secondo dei carboni dell'eossido. (Risposta B)



14. Il clorato di potassio è usato come componente dei fuochi d'artificio e nella fabbricazione dei fiammiferi svedesi in quanto, a caldo:

- è facilmente ridotto dallo zolfo e costituisce una fonte di ossigeno per la combustione
- è facilmente disproporzionato a ione cloruro e perclorato (che dà l'ossido, esplosivo)
- la sua reazione di disproporzionamento a perclorato e cloruro è veloce, anche se endotermica
- forma KCl che colora la fiamma di blu

14. Soluzione

Il clorato di potassio, reagendo per sfregamento con lo zolfo, lo ossida e produce calore, ma non è in grado di accendere la fiamma. Il fiammifero viene sfregato su una superficie ruvida che contiene fosforo rosso che col calore diventa fosforo bianco che si incendia.

(Risposta A)

15. Se ad una soluzione contenente NH_3 e NH_4^+ in quantità equimolari (100 mL; 0,05 M; $\text{pK}_b = 4,74$) si aggiunge una soluzione di HCl (1,00 mL; 1,00 M), la variazione di pH della soluzione è:

- A) -0,017 B) +0,017 C) +0,18 D) -0,18

15. Soluzione

Le moli di HCl aggiunte sono: $1,0 \cdot 1,0 = 1,0$ mmol. Le moli di NH_3 e NH_4^+ sono: $100 \cdot 0,05 = 5$ mmol.

La reazione è: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ Le moli di NH_3 diventano $5 - 1 = 4$ mmol; le moli di NH_4^+ : $5 + 1 = 6$ mmol.

Il pH iniziale è: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{HA}/\text{A}^- = \text{pK}_a = 14 - 4,74 = 9,26$.

Il pH finale è: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{HA}/\text{A}^- = 9,26 - \log 6/4 = 9,08$ $\Delta\text{pH} = -\log 6/4 = -0,18$. (Risposta D)

16. Alla stessa temperatura:

- A) la tensione superficiale dell'acqua è superiore a quella della maggior parte dei liquidi, compreso l'Hg
 B) la tensione superficiale dell'acqua è inferiore a quella della maggior parte dei liquidi, compreso l'Hg
 C) la tensione superficiale dell'acqua è superiore a quella della maggior parte dei liquidi, ma non dell'Hg
 D) le gocce di mercurio resistono all'attrazione di gravità meno efficacemente di quelle dell'acqua

16. Soluzione

A causa dell'intensità del legame a idrogeno, la tensione superficiale dell'acqua è superiore a quella della maggior parte dei liquidi, ma non del mercurio in cui vi è il legame metallico. (Risposta C)

17. Quando un nuclide radioattivo emette una particella beta, dal nucleo si forma una nuova sostanza che:

- A) ha lo stesso numero atomico
 B) ha un'unità in più nella massa atomica
 C) ha un'unità in più nel numero atomico
 D) ha un'unità in meno nella massa atomica

17. Soluzione

Una particella beta consiste in un elettrone veloce emesso da un neutrone che così si trasforma in protone. Il nucleo, dopo un'emissione beta, mantiene lo stesso numero di nucleoni, ma ha un neutrone in meno e un protone in più, quindi si è trasformato in un'altra sostanza con numero atomico aumentato di un'unità. (Risposta C)

18. Indicare il processo nel quale la variazione di entropia è positiva:

- A) la trasformazione di acqua liquida in ghiaccio
 B) la cristallizzazione di saccarosio da una soluzione acquosa
 C) il raffreddamento di un gas a pressione costante
 D) la sublimazione dello iodio a temperatura ambiente

18. Soluzione

L'entropia aumenta quando aumenta il disordine molecolare, quindi sono errate le affermazioni A, B, C in cui l'acqua congela, il saccarosio cristallizza o un gas si raffredda a P costante e quindi diminuisce di volume.

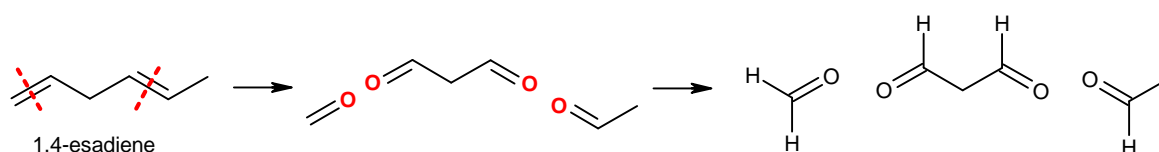
L'entropia aumenta quando lo iodio solido diventa vapore. (Risposta D)

19. L'ozonolisi dell'1,4-esadiene, seguita da trattamento con Zn e H^+ , fornisce:

- A) CH_3COOH , CO_2 , $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$
 B) CH_3CHO , OHCCH_2CHO , CO_2
 C) CH_3CHO , CH_2O , OHCCH_2CHO
 D) CH_3CHO , HCOOH , HOCCH_2CHO

19. Soluzione

L'ozonolisi taglia la molecola a livello dei doppi legami e inserisce atomi di ossigeno che formano aldeidi o chetoni. In questo caso si forma formaldeide, propandiale e acetaldeide. (Risposta C)



20. Della reazione:



sono noti i seguenti dati: CH_4 : $\Delta H_f^\circ = -74,85 \text{ kJ mol}^{-1}$; $S^\circ = 186,2 \text{ J K}^{-1}$;

C_2H_2 : $\Delta H_f^\circ = +226,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $S^\circ = 209,2 \text{ J K}^{-1}$; H_2 : $S^\circ = 130,6 \text{ J K}^{-1}$.

Considerando ΔH° e ΔS° indipendenti da T, la costante di equilibrio della reazione assume un valore unitario alla temperatura di:

- A) 337 K B) 1647 K C) 607 K D) 1963 K

20. Soluzione

Il ΔH della reazione, per la legge di Hess, vale: $\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ prodotti} - \Delta H_f^\circ \text{ reagenti} = 226,7 - 2(-74,85) = 376,4 \text{ kJ/mol}$

Il ΔS° della reazione vale: $\Delta S^\circ = S^\circ \text{ prodotti} - S^\circ \text{ reagenti} = 209,2 + 3 \cdot 130,6 - 2 \cdot 186,2 = 228,6 \text{ J/mol}$

Se $K_{\text{eq}} = 1$ allora: $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln 1 = 0$. Quindi da: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$ si ottiene: $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$

Quindi: $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 376400 / 228,6 = 1647 \text{ K}$. (Risposta B)

21. Una miscela costituita da quattro alcoli:

- a) butan-1-olo; b) butan-2-olo; c) 2-metilpropan-1-olo; d) 2-metilpropan-2-olo,

viene sottoposta ad analisi gascromatografica, in isoterma a 90°C , con una colonna polare. L'ordine previsto di eluizione degli alcoli è:

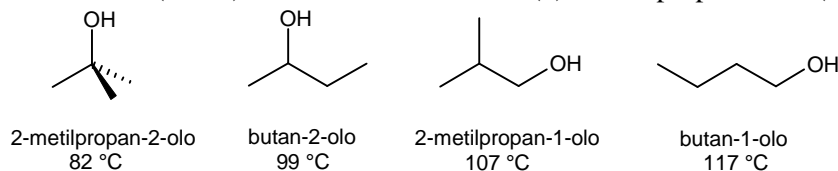
- A) a, b, c, d
B) a, d, c, b
C) d, c, b, a
D) d, b, c, a

21. Soluzione

Una colonna polare è adatta a separare sostanze polari. Gli alcoli sono polari e sono trattenuti in base al loro punto di ebollizione. L'alcol più alto bollente esce per ultimo. Il loro punto di ebollizione, a parità di peso molecolare, è governato dalla forza dei legami a idrogeno e, in misura minore, dall'intensità delle forze di van der Waals.

Gli alcoli primari (a) e (c) avendo l'OH sul carbonio terminale, possono fare legami a idrogeno più liberamente.

Tra butan-1-olo e 2-metilpropan-1-olo, il più altobollente è il primo perchè ha una catena lineare che può fare legami di van der Waals più intensi (i loro punti di ebollizione sono rispettivamente 117°C e 107°C). Poi viene l'alcol secondario (b) butan-2-olo (99°C) e infine l'alcol terziario (d) 2-metilpropan-2-olo (82°C). (Risposta D)



22. Un solido giallo, costituito da un singolo composto, è completamente insolubile in acqua calda, ma si scioglie completamente in HCl dil caldo per dare una soluzione rosso-arancio. Quando questa soluzione è raffreddata si forma un precipitato bianco che si ridiscioglie a caldo ma non si ridiscioglie se la soluzione viene diluita. Il composto può essere:

- A) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ B) CrCl_3 C) $\text{Co}(\text{OH})_2$ D) PbCrO_4

22. Soluzione

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ è rosso ruggine, CrCl_3 è viola, $\text{Co}(\text{OH})_2$ è rosa. Il solo composto giallo è PbCrO_4 , chiamato anche giallo piombo, è usato nella preparazione di pigmenti. (Risposta D)

23. Un campione di acqua contenente un soluto B ($M_r = 70,9$; $0,300 \text{ g}$ in 100 mL) viene sottoposto a due estrazioni successive con CCl_4 ($50,0 \text{ mL}$ per due volte). Se il coefficiente di ripartizione molare della sostanza B tra acqua e CCl_4 è $0,1$ alla temperatura di lavoro, la massa relativa del soluto B estratta è pari a:

- A) 97,2 % B) 91,0 % C) 100 % D) 95,4 %

23. Soluzione

Il coefficiente di ripartizione è: $C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{estratta}} = 0,1$ quindi: $C_{\text{estratta}} = 10 C_{\text{H}_2\text{O}}$.

Se chiamiamo x la frazione di moli rimaste in acqua, quelle estratte sono $1-x$. Alla prima estrazione si ha:

$C_{\text{estratta}} = 10 C_{\text{H}_2\text{O}}$ quindi: $(1-x)/50 = 10 \cdot x/100$ da cui: $100 - 100x = 500x$ $600x = 100$ $x = 1/6$

Ripetendo l'estrazione rimane la stessa frazione del residuo, quindi: $x \cdot x = (1/6)^2 = 0,0278$.

La frazione estratta è quindi: $1 - 0,0278 = 97,2\%$. (Risposta A)

24. La massa di alluminio prodotta sottoponendo ad elettrolisi, per 24,00 h, con una corrente costante di $1,000 \cdot 10^5$ A, l'ossido di alluminio sciolto in criolite fusa (Na_3AlF_6) è pari a:

- A) 2415 kg B) 806 kg C) 241,5 kg D) 89,5 kg

24. Soluzione

L'ossido di alluminio Al_2O_3 contiene Al^{3+} . Ogni atomo di Al richiede 3 elettroni: $\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al}$

Gli Ampere sono Coulomb/s, quindi: $C = A \cdot s = 10^5 \cdot 24 \cdot 3600 = 8,64 \cdot 10^9$ C. Le moli di elettroni sono:

$n = 8,64 \cdot 10^9 / 96485 = 8,95 \cdot 10^4$ mol di elettroni. Le moli di Al sono un terzo: $8,95 \cdot 10^4 / 3 = 2,98 \cdot 10^4$ mol.

La massa di Al è: $2,98 \cdot 10^4 \cdot 26,98 = 805,3$ kg. (Risposta B)

25. Lo ione complesso $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ha geometria:

- A) ottaedrica
B) piramidale quadrata
C) tetraedrica
D) piramidale trigonale

25. Soluzione

Lo Zn^{2+} ha configurazione elettronica $3d^{10}$, quindi non può essere stabilizzato dal campo cristallino perché l'energia guadagnata da una parte degli orbitali d è persa dagli altri. Lo zinco forma complessi tetraedrici od ottaedrici. In questo caso lega 4 molecole di NH_3 e la struttura del complesso è tetraedrica. (Risposta C)

26. L'analisi elementare di un composto organico ossigenato ha dato i seguenti risultati: C, 55,8%; H, 7,03%. Una sua massa definita ($m = 1,450$ g), vaporizzata (100°C ; $98,65$ kPa), occupa un volume di 530 cm^3 . La formula molecolare del composto è:

- A) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ B) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ C) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ D) $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$

26. Soluzione

Su 100 g le moli di carbonio sono: $55,8/12 = 4,65$ mol; le moli di H sono: $7,03/1,008 = 6,97$ mol; la massa di ossigeno è $100 - 55,8 - 7,03 = 37,17$ g; le moli di O sono: $37,17/16 = 2,32$ mol. Il composto è: $\text{C}_{4,65}\text{H}_{6,97}\text{O}_{2,32}$. Dividendo per il numero minore si ottiene la formula minima: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ massa molare: $12 \cdot 2 + 3 + 16 = 43$ g/mol. La temperatura è: $273 + 100 = 373$ K; la P è: $98650/1,013 \cdot 10^5 = 0,974$ atm. Dalla legge dei gas si ottengono le moli: $n = PV/RT = (0,974 \cdot 0,530)/(0,0821 \cdot 373) = 0,01686$ mol.

La massa molare è: $1,45/0,01689 = 85,9$ g/mol. La molecola è il doppio della minima: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$. (Risposta B)

27. Indicare l'unico idrossido che non è anfotero:

- A) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ B) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ C) $\text{Al}(\text{OH})_3$ D) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

27. Soluzione

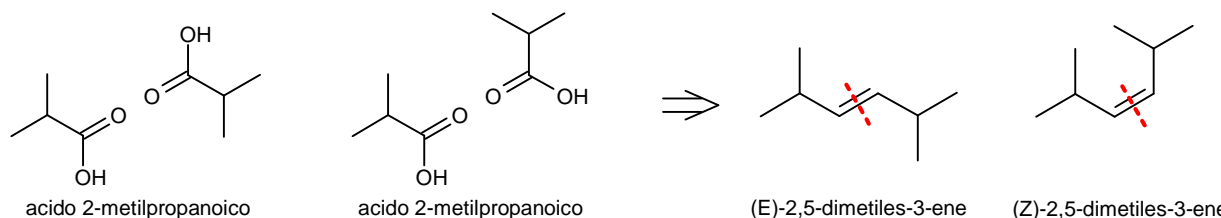
L'idrossido solo basico, non anfotero, è quello col metallo meno elettronegativo: $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Risposta D)

28. L'ossidazione con KMnO_4 , in ambiente acido per acido solforico, di una miscela di due alcheni diastereoisomeri a 8 atomi di carbonio, ha formato solo acido 2-metilpropanoico. Ciò permette di affermare che l'alchene è una miscela di:

- A) (E e Z) 2-ottene
B) (E e Z) 2,5-dimetil-3-esene
C) (E e Z) 4-ottene
D) (E e Z) 3,4-dimetil-3-esene

28. Soluzione

L'ossidazione con KMnO_4 in ambiente acido taglia la molecola dell'alchene a livello del doppio legame come l'ozonolisi. Avvicinando nei due modi possibili i frammenti di acido 2-metilpropanoico, e fondendo i loro carbonili, si ottengono gli isomeri E e Z del 2,5-dimetil-3-esene. (Risposta B)



29. Indicare se è possibile misurare la K_a di un acido debole monoprotico costruendone la curva di titolazione e misurando il pH:

- A) sì a inizio titolazione
- B) sì al punto finale
- C) sì a metà titolazione
- D) sì dopo il punto finale, aggiungendo un eccesso noto

29. Soluzione

Un acido debole, monoprotico, titolato con NaOH, forma una soluzione tampone perchè NaOH trasforma una parte dell'acido nella sua base coniugata. A metà titolazione HA e A^- sono presenti in uguale concentrazione e la curva pH / mL di NaOH mostra un andamento piatto a $pH = pK_a$. (Risposta C)

30. La struttura cristallina dell'alluminio è una cella cubica a facce centrate. Sapendo che la densità dell'alluminio è $2,7 \text{ g cm}^{-3}$, si può affermare che il lato della cella è lungo:

- A) 0,405 nm
- B) 0,101 nm
- C) 0,202 nm
- D) 0,810 nm

30. Soluzione

La densità è una proprietà intensiva e quindi vale anche per la cella elementare: $d = m/V = m_{\text{interna}}/l^3$.

In una cella cubica a facce centrate, vi sono 8 atomi sui vertici del cubo, ma solo $1/8$ di ogni atomo è interno al cubo (ogni atomo è condiviso da 8 cubi adiacenti). In totale, sui vertici, c'è 1 atomo interno ($8 \cdot 1/8$).

Nella cella vi sono anche 6 atomi al centro delle facce, ma solo $1/2$ di ogni atomo è interno al cubo (ogni atomo è condiviso da due cubi adiacenti). In totale, sulle facce ci sono 3 atomi ($6 \cdot 1/2$). Quindi, gli atomi interni al cubo sono 4 (1 sui vertici + 3 sulle facce). La massa interna al cubo è: $4 \cdot 27/6,022 \cdot 10^{23} = 1,793 \cdot 10^{-22} \text{ g}$.

$l^3 = m/d = 1,793 \cdot 10^{-22}/2,7 = 6,642 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$. $l = (6,642 \cdot 10^{-23})^{1/3} = 4,05 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (0,405 nm). (Risposta A)

31. Indicare il processo in cui l'aumento di entropia è collegabile, da un punto di vista statistico, a un maggior disordine sia spaziale sia energetico:

- A) espansione isoterma di un gas
- B) riscaldamento di un gas a pressione costante
- C) riscaldamento di un gas a volume costante
- D) riscaldamento di un solido

31. Soluzione

Nell'espansione isoterma, un gas aumenta di volume (e quindi aumenta il disordine spaziale), ma mantiene la stessa energia interna.

Nel riscaldamento a P costante, un gas aumenta di volume e anche di temperatura. (OK). (Risposta B)

Nel riscaldamento a V costante, un gas aumenta di temperatura, ma non di volume.

Nel riscaldamento di un solido vi è un aumento di temperatura, ma non di volume.

32. In un reattore nucleare l'energia nucleare viene utilizzata per produrre energia elettrica. Perché questo avvenga, la reazione nucleare deve essere controllata efficacemente. Il controllo può essere ottenuto:

- A) inserendo barre di Zn o Cd (che assorbono neutroni) tra le barre di uranio
- B) inserendo barre di B o Cd (che assorbono neutroni) tra le barre di uranio
- C) utilizzando barre di grafite o acqua pesante (che assorbono neutroni)
- D) inserendo barre di ^{238}U (che assorbono i neutroni termici) tra le barre di uranio

32. Soluzione

In un reattore nucleare devono esserci due tipi di controllo per far avvenire la reazione di fissione.

Il primo controllo è chiamato moderazione: i neutroni veloci prodotti dalla fissione dell' ^{235}U devono essere rallentati per diventare neutroni termici che possono continuare la reazione provocando la fissione di altro ^{235}U . La loro energia deve diminuire da 2 Mev a 1 eV cioè deve diminuire di due milioni di volte. Per questa operazione si usano dei moderatori a base di acqua pesante o di grafite che rallentano i neutroni senza assorbirli. Se i neutroni veloci non venissero rallentati sarebbero assorbiti anche dall' ^{238}U , per questo, in presenza di un buon moderatore si può usare uranio naturale, non arricchito: i neutroni termici sono assorbiti solo da ^{235}U e non da ^{238}U .

L'altro controllo serve per arrestare la reazione in caso di incidente o di manutenzione. Per questa operazione servono materiali che assorbono neutroni per impedire ulteriori fissioni. Si usano barre di ^{10}B o di Cd.

L'isotopo ^{10}B (20% del boro naturale) viene separato dal più abbondante isotopo ^{11}B (inadatto allo scopo) e usato per la reazione di cattura neutronica: $^{10}_5\text{B} + n \rightarrow ^{11}_5\text{B} \rightarrow ^4_2\alpha + ^7_3\text{Li}$. (Risposta B)

33. Un campione contenente persolfato di ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 0,7000 g; $M_r = 228,20$) impuro, viene sciolto in acqua, acidificato e trattato con un eccesso di KI. Lo iodio liberato è titolato con tiosolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 24,42 mL; 0,1023 M). Pertanto la purezza del campione è del:

- A) 40,72% B) 81,44% C) 20,36% D) 61,08%

33. Soluzione

Il persolfato contiene un legame O–O che richiede due elettroni per rompersi formando due ioni SO_4^{2-} . Lo iodio I_2 per formarsi da 2 KI scambia 2 elettroni. Due molecole di tiosolfato scambiano 2 elettroni per diventare tetrionato. Quindi le moli di persolfato sono metà di quelle di tiosolfato.

Le moli di tiosolfato sono: $n = M V = 0,1023 \cdot 24,42 = 2,5$ mmol, le moli di persolfato sono: $2,5/2 = 1,25$ mmol. La massa di persolfato è: $1,25 \cdot 228,2 = 0,285$ g. La purezza è: $0,285/0,7 = 40,72\%$. (Risposta A)

34. Indicare in che relazione sono le due strutture di seguito rappresentate:



- A) allotropi B) isomeri C) forme limite di risonanza D) forme dimorfe

34. Soluzione

Le due strutture mostrano la stessa molecola, con gli atomi disposti nello stesso modo, ma con gli elettroni distribuiti diversamente, quindi sono due forme limite di risonanza. (Risposta C)

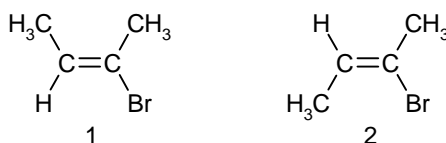
35. Commentare le seguenti affermazioni sul monossido di azoto (ossido nitrico, NO). “È prodotto anche dall’organismo umano, e ha un ruolo importante in biologia, nella regolazione della pressione del sangue, nel rilassamento muscolare e nella trasmissione nervosa”:

- A) non è vero, ma si trova in farmaci appropriati, oltre che nei gas di scarico delle auto
 B) è vero e ha ordine di legame 2,5
 C) è vero e ha ordine di legame 2
 D) non è vero, non è prodotto dall’organismo umano ed è paramagnetico come l’ O_2

35. Soluzione

In NO vi è un elettrone in meno rispetto ad O_2 . In O_2 vi sono tre legami e due elettroni in due orbitali π di antilegame, quindi O_2 ha ordine di legame $3 - 1 = 2$. Anche in NO vi sono tre legami, ma resta un solo elettrone in un orbitale π di antilegame, la molecola ha ordine di legame $3 - 1/2 = 2,5$ ed è paramagnetica avendo un elettrone spaiato. NO, inoltre, è un importante neurotrasmettitore e regola la pressione del sangue controllando il tono muscolare delle pareti arteriose. Alcuni farmaci salvavita come la nitroglicerina, agiscono liberando NO che entra rapidamente in circolo aprendo il lume delle coronarie. (Risposta B)

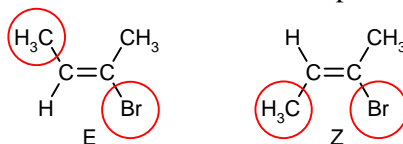
36. Indicare la configurazione secondo la nomenclatura attuale (E, Z) dei due isomeri geometrici del 2-bromo-2-butene



- A) il n° 1 è E, il n° 2 è Z
 B) il n° 1 è Z, il n° 2 è E
 C) è un caso anomalo in cui il n° 1 è E come il n° 2
 D) è un caso anomalo in cui i due isomeri sono convertibili nello Z per semplice rotazione

36. Soluzione

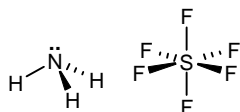
La E (entgegen = dalla parte contraria) corrisponde a trans, mentre Z (zusammen = insieme) corrisponde a cis. Questa nomenclatura, però, per evitare equivoci, è riferita al sostituente a maggior priorità (secondo le regole CIP) ai due capi del doppio legame. Sul C di sinistra questo è CH_3 , sul C di destra è Br. Nella molecola 1 i sostituenti pesanti sono da parti opposte (E), nella molecola 2 sono dalla stessa parte (Z). (Risposta A)



37. Dire se le molecole NH_3 e SF_6 hanno un momento dipolare diverso da zero:

- A) sì, entrambe
 B) NH_3 sì e SF_6 no
 C) no entrambe
 D) NH_3 no e SF_6 sì

37. Soluzione



NH_3 è polare perchè i dipoli dei legami polari N–H non si annullano tra loro dato che la molecola è piramidale (e inoltre ha un doppietto di non legame).

SF_6 è apolare perchè è ottaedrica e simmetrica.

(Risposta B)

38. Un campione di acqua di pozzo (1 L) contiene $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (78 mg; $M_r = 162,12$), $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (137 mg; $M_r = 146,36$) e CaCl_2 (32 mg; $M_r = 110,99$). Quindi, la durezza totale, espressa in gradi francesi, è:

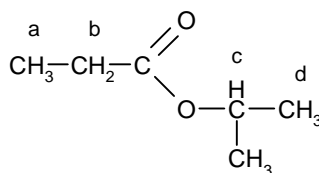
- A) 17 °F
 B) 2,8 °F
 C) 14 °F
 D) 7,7 °F

38. Soluzione

La durezza totale di un campione di acqua è la somma della durezza temporanea (dovuta ai bicarbonati di Ca e Mg che con l'ebollizione precipitano come carbonati) e di quella permanente dovuta agli altri sali di Ca e Mg come cloruri, solfati e nitrati. Un grado francese è una delle unità di misura della durezza dell'acqua, considera tutti i sali presenti di Ca e Mg come se fossero CaCO_3 e corrisponde a 10 mg/L (0,1 mmol/L) di CaCO_3 ($M_r = 100$). Le moli di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ sono: $78/162,12 = 0,481$ mmol/L; le moli di $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ sono: $137/146,36 = 0,936$ mmol/L; le moli di CaCl_2 sono: $32/110,99 = 0,288$ mmol/L. Le moli totali sono: $0,481 + 0,936 + 0,288 = 1,705$ mmol/L. Moltiplicando per 10 si ottengono i gradi francesi: 17 °F.

(Risposta A)

39. Indicare il tipo dei segnali che si osservano in uno spettro $^1\text{H-NMR}$ del propanoato di isopropile, registrato a 60 MHz in CDCl_3 :



- A) quartetto (a); tripetto (b); doppietto (c); septetto (d)
 B) tripetto (a); tripetto (b); septetto (c); doppietto (d)
 C) singoletto (a); tripetto (b); septetto (c); singoletto (d)
 D) tripetto (a); quartetto (b); septetto (c); doppietto (d)

39. Soluzione

La molteplicità del segnale HNMR è provocata dai diversi orientamenti di spin che possono avere gli idrogeni vicini a quello misurato, questi possono sommarsi o sottrarsi al campo magnetico applicato e quindi fanno aumentare o diminuire di qualche Herz la posizione del segnale. La molteplicità, cioè il numero di picchi in cui è scomposto il segnale, corrisponde al numero di idrogeni vicini + uno.

Il segnale del metile (a) è un tripetto perchè vi sono due idrogeni vicini ($2 + 1 = 3$).

Il segnale del CH_2 (b) è un quartetto perchè vi sono tre idrogeni vicini ($3 + 1 = 4$).

Il segnale del CH (c) è un septetto perchè vi sono sei idrogeni vicini ($6 + 1 = 7$).

Il segnale dei due CH_3 (d) è un doppietto perchè vi è un solo idrogeno vicino ($1 + 1 = 2$). (Risposta D)

40. Nel calcolo della ddp delle pile a concentrazione non compaiono i potenziali standard perché:

- A) sono uguali a zero
 B) anodo e catodo contengono la stessa coppia redox
 C) l'equazione di Nernst, per le pile a concentrazione, assume una forma diversa di quella usuale
 D) l'equilibrio chimico-fisico che il sistema tende a raggiungere è di tipo fisico

40. Soluzione

Nelle pile a concentrazione, anodo e catodo contengono la stessa coppia redox e quindi, nell'espressione della ΔE , la differenza tra i due potenziali standard E° (uguali) è zero e così non compaiono. (Risposta B)

41. In una cella elettrolitica contenente KI in forte eccesso è fatta passare una quantità di elettricità (15000 C) così che al catodo forma I_2 che quindi forma I_3^- la cui massa nel processo è pari a:

- A) 29,6 g B) 19,7 g C) 14,8 g D) 59,2 g

41. Soluzione

La semireazione è: $2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-$ Servono due elettroni per produrre una molecola di I_2 e quindi di I_3^- .

Dato che una mole di elettroni è 96485 C (1 F) le moli di elettroni usate sono: $15000/96485 = 0,155$ mol.

Le moli di I_3^- sono la metà: $0,155/2 = 0,0777$ mol. La massa è: $0,0777 \cdot (3 \cdot 126,9) = 29,6$ g. (Risposta A)

42. Indica, tra le seguenti specie chimiche, quelle che hanno la stessa forma geometrica:

1. CO_2 ; 2. SO_2 ; 3. O_3 ; 4. ClO_2^- ; 5. I_3^-

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

42. Soluzione

$O=C=O$ $O=S=O$ $O-O^+=O$ $O-\overset{\cdot}{Cl}=\overset{\cdot}{O}$ $I-I-I$ Le molecole 1 e 5 sono lineari.
Le molecole 2, 3, 4 sono angolate. (Risposta A)

43. La solubilità dell'acido benzoico in acqua è pari a 0,207 g a 10 °C e 0,426 g a 30 °C: Se ne deduce che il calore di soluzione per mole è circa:

- A) $418,4 \cdot 10^2$ J mol⁻¹ B) $2,092 \cdot 10^3$ J mol⁻¹ C) $4,184 \cdot 10^3$ J mol⁻¹ D) $2,51 \cdot 10^4$ J mol⁻¹

43. Soluzione

All'equilibrio $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ quindi $\Delta H = T\Delta S$.

L'entropia di mescolamento è: $\Delta S = -nR(x_A \ln x_A - x_B \ln x_B)$

La massa molare dell'acido benzoico C_6H_5COOH è: $7 \cdot 12 + 6 + 32 = 122$ g/mol.

Le moli di acido sciolte a 10 °C sono: $0,207/122 = 1,70$ mmol/L.

Le moli di acqua in 1 L sono: $1000/18 = 55,55$ mol/L.

La frazione molare di acido a 10 °C è: $0,0017/55,55 = 3,06 \cdot 10^{-5}$. La frazione molare di acqua è circa 1.

$\Delta S_{10} = -55,55 \cdot 8,314 (3,06 \cdot 10^{-5} \ln 3,06 \cdot 10^{-5} - 1 \ln 1) = 0,147$ J/K. $\Delta H_{10} = T\Delta S = 283 \cdot 0,147 = 41,6$ J.

Il calore molare a 10 °C è $\Delta H/n = 41,6/0,0017 = 2,45 \cdot 10^4$ J/mol.

(Risposta D)

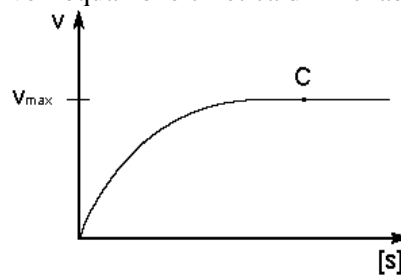
Per esercizio ripetiamo il calcolo a 30 °C. Le moli sciolte a 30 °C sono: $0,426/122 = 3,49$ mmol/L;

La frazione molare di acido a 30 °C è: $0,00349/55,55 = 6,28 \cdot 10^{-5}$;

$\Delta S_{30} = -55,55 \cdot 8,314 (6,28 \cdot 10^{-5} \ln 6,28 \cdot 10^{-5} - 1 \ln 1) = 0,28$ J/K. $\Delta H_{30} = T\Delta S = 303 \cdot 0,28 = 84,84$ J.

Il calore molare a 30 °C è $\Delta H/n = 84,84/0,00349 = 2,43 \cdot 10^4$ J/mol (valore confermato).

44. Nel punto C del grafico che descrive l'equazione cinetica di Michaelis-Menten:



- A) l'aumento della concentrazione del substrato non provoca un aumento della velocità di reazione perchè non c'è enzima libero
B) metà delle molecole dell'enzima sono saturate dal substrato
C) la velocità è pari alla metà di quella massima
D) solo una parte dell'enzima è legata al substrato

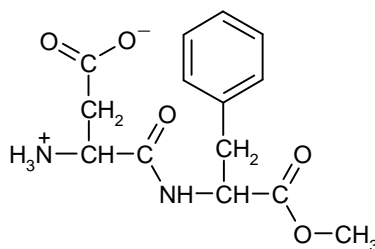
44. Soluzione

Quando $[S]$ è molto piccola, la curva è quasi una retta e la cinetica è di ordine 1: $v = \frac{v_{max} \cdot S}{K_M + S} \approx \frac{v_{max}}{K_M} S$

Quando $[S]$ è molto grande la curva si appiattisce, diventa una retta orizzontale e la cinetica è di ordine zero:

$v = \frac{v_{max} \cdot S}{K_M + S} \approx v_{max}$. Tutto l'enzima è saturato dal substrato e aumentando $[S]$, v non aumenta più. (Risposta A)

45. Il desiderio di ridurre le calorie ingerite o la necessità di sostituire il glucosio nella dieta ha portato alla sintesi di molti dolcificanti sostitutivi del saccarosio. Tra i più usati figura l'aspartame, la cui formula è qui riportata. Esso è un estere metilico di un dipeptide in cui:

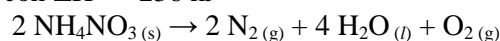


- A) l'acido glutammico è l'AA C-terminale
 B) la fenilalanina è l'AA N-terminale
 C) l'acido aspartico è l'AA N-terminale
 D) manca l'AA C-terminale

45. Soluzione

L'amminoacido sulla sinistra, N-terminale, è l'acido aspartico. L'amminoacido sulla destra, C-terminale, è la fenilalanina ed ha il carbossile esterificato dal metanolo. (Risposta C)

46. La seguente reazione procede con $\Delta H = -236 \text{ kJ}$



- A) è spontanea a tutte le temperature
 B) è spontanea solo ad alte temperature
 C) è spontanea solo a basse temperature
 D) comporta una diminuzione di entropia del sistema

46. Soluzione

Nella reazione, 2 molecole solide formano 3 molecole gassose e 4 liquide. L'entropia aumenta soprattutto a causa delle 3 molecole gassose formate. ΔH e ΔS sono entrambe favorevoli, perchè ΔH e $-\Delta S$ sono entrambi negativi, quindi la reazione è spontanea a tutte le temperature. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. (Risposta A)

47. Nella solubilizzazione endotermica di NH_4Cl in H_2O è preponderante, come forza motrice:

- A) il termine entalpico del ΔG di reazione
 B) il termine entropico del ΔG di reazione
 C) l'energia interna di NH_4Cl
 D) la debolezza dei legami ionici del sale rispetto ai legami degli ioni in soluzione

47. Soluzione

Se la molecola si scioglie con $\Delta H > 0$, significa che per rendere spontaneo il processo ($\Delta G < 0$) è determinante il termine entropico $-\Delta S$. Infatti deve essere $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. (Risposta B)

48. Nell'analisi gravimetrica, dopo la precipitazione, si procede alla fase di digestione per:

- A) eliminare l'eccesso di reattivo precipitante
 B) aumentare la superficie del precipitato e ridurre l'adsorbimento
 C) aumentare le dimensioni dei cristalli in modo da facilitare la filtrazione, diminuire la superficie del solido riducendo l'adsorbimento
 D) diminuire la solubilità del precipitato

48. Soluzione

Dopo la precipitazione, si cerca di far aumentare la dimensione dei cristalli in modo da facilitare la filtrazione, questo è utile anche perchè fa diminuire la superficie del solido riducendo l'adsorbimento. (Risposta C)

49. Nella titolazione della tiourea ($\text{NH}_2\text{-CS-NH}_2$; $m = 0,3045 \text{ g}$; $M_r = 76,12$) con AgNO_3 (48,62 mL; 0,1234 M) il rapporto molare di reazione espresso come $\text{mol}(\text{Ag}^+) / \text{mol}(\text{TU})$ è:

- A) 1 B) 1,5 C) 2 D) 2,5

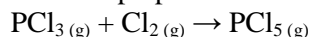
49. Soluzione

Le moli di AgNO_3 sono: $n = M \cdot V = 0,1234 \cdot 48,62 = 6,0 \text{ mmol}$.

Le moli di tiourea sono: $0,3045/76,12 = 4,0 \text{ mmol}$. Il rapporto molare è $6/4 = 1,5$.

(Risposta B)

50. Per aumentare la resa di pentacloruro di fosforo preparato attraverso la seguente reazione



- A) si può diminuire la pressione esterna
 B) aumentare la pressione esterna
 C) diminuire la concentrazione del cloro
 D) aggiungere un opportuno catalizzatore

50. Soluzione

Nella reazione due molecole gassose ne formano una, quindi la pressione tende a diminuire. Per la legge dell'equilibrio mobile, un aumento di pressione spinge la reazione a destra. (Risposta B)

51. Facendo reagire quantità equimolari di acido acetico e metilammina si ottiene:

- A) N-metilammide dell'acido acetico
 B) acetato di metilammonio
 C) estere metilico dell'acido acetico
 D) un tampone

51. Soluzione

L'acido acetico è un acido, la metilammina è una base e reagendo insieme in quantità equimolare formano il rispettivo sale. Se poi questo viene scaldato, espelle acqua e si forma l'ammide. (Risposta B)

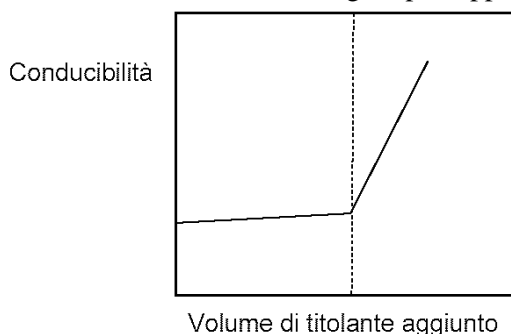
52. Nella produzione industriale fermentativa dell'acido citrico è necessario prestare particolare attenzione alla composizione chimica del terreno di coltura in quanto:

- A) il microrganismo è particolarmente sensibile alla concentrazione di glucosio
 B) il microrganismo è particolarmente sensibile all'azione tossica di alcuni metalli
 C) la concentrazione di alcuni ioni metallici condiziona la via metabolica coinvolta
 D) la concentrazione dei glicidi condiziona la via metabolica coinvolta

52. Soluzione

Nella prima reazione del ciclo di Krebs, l'acetyl-CoA si lega all'acido ossalacetico per formare acido citrico. Nella seconda reazione, l'acido citrico reagisce con l'enzima aconitasi che lo isomerizza ad acido isocitrico. Per questa azione, l'enzima aconitasi usa dei gruppi ferro-zolfo che però sono legati in modo instabile e vengono spesso sostituiti. Se il livello di ferro nell'ambiente di reazione è tenuto molto basso (ad es. aggiungendo EDTA) l'enzima aconitasi si inattiva e l'acido citrico si accumula nell'ambiente di reazione. (Risposta C)
 Per questa sua caratteristica l'enzima aconitasi ha anche una seconda funzione nella cellula ed è conosciuto come proteina 1 regolatrice del ferro. E' sensibile ai livelli di ferro e se questi si abbassano inibisce la sintesi di ferritina (per mobilitare il ferro accumulato) e favorisce la sintesi di transferrina (per catturare ferro dal sangue).

53. La curva di titolazione conduttometrica in figura può appartenere alla titolazione di:



- A) HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M
 B) CH₃COOH 0,1 M con NaOH 0,1 M
 C) AgNO₃ 0,1 M con KCl 0,1 M
 D) Ag₂SO₄ 0,1 M con BaCl₂ 0,1 M

53. Soluzione

Nella reazione (A), H⁺ (che diventa acqua con OH⁻) viene sostituito da Na⁺ che è meno mobile, quindi la conducibilità scende (invece qui aumenta leggermente). Infatti: $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.
 Anche nella reazione (D) la conducibilità scende perchè due ioni Ag⁺ vengono sostituiti da uno ione Ba²⁺.
 Nella reazione (B), la conducibilità aumenta in modo sensibile perchè all'acido acetico (quasi indissociato) si sostituiscono uno ione acetato Ac⁻ e uno ione Na⁺.
 Nella reazione (C) la conducibilità aumenta leggermente perchè lo ione Ag⁺ è sostituito dallo ione K⁺ (più mobile).
 Infatti: $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$. (Risposta C)

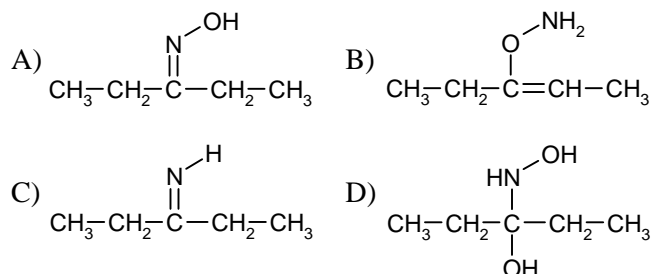
54. Indicare il sale che si scioglie in acqua senza dare una soluzione colorata:

- A) CrCl_3 B) FeCl_3 C) CoCl_2 D) ZnCl_2

54. Soluzione

Cromo, ferro e cobalto sono elementi di transizione e formano complessi colorati a causa del gap di energia che si forma tra i due tipi di orbitali d . La transizione di un elettrone tra i due livelli assorbe luce visibile. Lo Zn^{2+} ha gli orbitali d completamente occupati ($3d^{10}$) e non assorbe nel visibile: le sue soluzioni sono incolori. (Risposta D)

55. Nella reazione dell'idrossilammina (NH_2OH) con 3-pentanone in presenza di tracce di acido si forma uno dei seguenti composti:



55. Soluzione

L'azoto nucleofilo dell'idrossilammina attacca il carbonile del chetone formando inizialmente l'addotto (D), poi da questo viene espulsa acqua e si forma l'ossima (A). (Risposta A)

56. Nella titolazione di H_2SO_4 0,1 M con NaOH 0,1 M si vuol fermare la reazione al primo punto di equivalenza con un errore $E < 2\%$. La differenza di pK_a tra H_2SO_4 e HSO_4^- vale $\Delta\text{pK}_a \approx 5$. Quindi:

- A) si può usare come indicatore la tropeolina 00 (viraggio tra 1,4 e 2,8)
 B) occorre un conduttimetro, non si può usare un indicatore
 C) l'impresa è impossibile essendo le soluzioni troppo diluite
 D) l'impresa è impossibile perché la differenza di pK_a tra H_3O^+ e HSO_4^- è troppo piccola ($\Delta\text{pK}_a \approx 2$)

56. Soluzione

L'acido solforico è un acido molto forte che in acqua è completamente dissociato in H_3O^+ e HSO_4^- . Questi due acidi hanno pK_a molto vicini tra loro ($\Delta\text{pK}_a \approx 2$) e quindi non è possibile titolarli separatamente. (Risposta D)

57. L'amido solubile è un polisaccaride, che si ottiene da patate, grano e riso, che si usa come indicatore nelle titolazioni coinvolgenti lo iodio. L'amido infatti, con le sue catene di α -D-glucopiranosio con struttura elicoidale, forma un addotto blu-nero legandosi con:

- A) lo iodio (I_2)
 B) lo ione (I_5^-)
 C) lo ione (I_3^-)
 D) lo ione (I^-)

57. Soluzione

L'amilosio (la porzione solubile dell'amido) forma catene lineari elicoidali come quella mostrate nella figura seguente nella quale le molecole di glucosio si legano tra loro con legame alfa 1-4 formando catene di migliaia di unità. Ogni anello della spirale contiene 7 molecole di glucosio.

Lo iodio I_2 , in soluzione, in presenza di I^- , forma il noto complesso lineare I_3^- che ha un colore rosso bruno.

In molti libri è riportato che I_3^- si inserisce nella spirale dell'amilosio formando un complesso blu-nero.

La forma esatta di questo complesso si può determinare solo con la cristallografia a raggi X se si potessero ottenere cristalli di buona qualità, ma questo non è possibile perché le catene di amido non sono tutte uguali e hanno lunghezze diverse. La struttura della molecola si può ottenere anche con indagini NMR che mostrano la sequenza degli angoli diedri della catena. Oppure si può ottenere con tecniche computazionali.

In rete si trova l'immagine 3d del complesso amilosio-iodio mostrata qui sotto nella quale si vede che la spirale di amilosio si è molto compattata grazie ai legami con lo iodio. Lo iodio forma delle catene di poliioduro nelle quali più molecole di I_3^- si allineano al centro della catena a spirale di amilosio.

Quindi alla domanda del problema si può rispondere che lo iodio si lega sotto forma di I_3^- come è riportato su molti libri o di I_5^- come è riportato da altri libri, ma la vera struttura del poliioduro, probabilmente, è variabile e la domanda diventa inopportuna. (Risposta X)

