

Giochi della Chimica 2002

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Nell'assorbimento atomico, il più diffuso sistema di atomizzazione è basato sull'uso della fiamma, nella quale avviene una serie di trasformazioni. Indicare quella non solo corretta ma che tiene anche conto delle necessità analitiche.

- A) evaporazione del solvente – fusione – vaporizzazione – atomizzazione
 B) evaporazione del solvente – vaporizzazione – atomizzazione – eccitazione
 C) evaporazione del solvente – vaporizzazione – atomizzazione – ionizzazione
 D) evaporazione del solvente – fusione – atomizzazione – eccitazione

1. Soluzione

La sequenza corretta è: evaporazione del solvente – fusione – vaporizzazione – atomizzazione. L'eccitazione non deve avvenire per opera della fiamma, ma della radiazione incidente. (Risposta A)

2. Una soluzione acquosa di un ossalato (25,00 mL) viene titolata con una di KMnO_4 (40,00 mL; 0,02345 M). Indicare la concentrazione dell'ossalato.

- A) 0,01500 M B) 0,01876 M C) 0,03752 M D) 0,09380 M

2. Soluzione

Le due semireazioni sono:

ossalato: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (2 \text{C}^{3+}) \rightarrow 2 \text{CO}_2 (2 \text{C}^{4+}) + 2 \text{e}^-$ (ox) va moltiplicata per 5 per scambiare 10 elettroni
 permanganato: $\text{MnO}_4^- (\text{Mn}^{7+}) + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ (rid) va moltiplicata per 2 per scambiare 10 elettroni

Quindi nella reazione si avrà: $5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{MnO}_4^- + \dots \rightarrow \dots$

Quindi deve valere: $n_{\text{ossalato}}/n_{\text{permanganato}} = 5/2$ quindi: $2 \cdot n_{\text{oss}} = 5 \cdot n_{\text{per}}$ cioè: $2 \cdot (25 \cdot M_{\text{oss}}) = 5 \cdot (40 \cdot 0,02345)$
 $M_{\text{oss}} = (200 \cdot 0,02345)/50 = 0,09380 \text{ M}$. (Risposta D)

3. Indicare il numero di aldosesi isomeri della serie L, in forma aperta.

- A) 16 B) 8 C) 32 D) 12

3. Soluzione

Gli aldosesi hanno 4 centri stereogenici, quindi i possibili isomeri sono $2^4 = 16$.
 8 isomeri sono della serie D e 8 della serie L. (Risposta B)

4. L'ordine di una reazione è:

- A) il numero di atomi, molecole o ioni che prendono parte all'atto elementare più veloce di una reazione
 B) la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti
 C) la molecolarità del primo stadio della reazione
 D) un numero determinabile solo sperimentalmente

4. Soluzione

L'ordine di reazione è un numero determinabile solo sperimentalmente e spesso coincide con il numero di specie che partecipano al passaggio lento della reazione. (Risposta D)

5. Indicare il valore di ΔG° della reazione acido-base in acqua di una soluzione di acido acetico (0,10 M; $\alpha = 0,013$) se la K_a dell'acido acetico, alla stessa temperatura, vale $1,8 \cdot 10^{-5}$.

- A) +27 kJ/mol B) -27 kJ/mol C) +352 J/mol D) -352 J/mol

5. Soluzione

Vale la relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ quindi: $\Delta G^\circ = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(1,8 \cdot 10^{-5}) = +27 \text{ kJ/mol}$. (Risposta A)

6. Una corrente di 5 A passa per 5 h 54 min 35 sec attraverso una soluzione di CuSO_4 . La massa di Cu che si deposita è pari a:

- A) 35 g B) 44 g C) 71 g D) 88 g

6. Soluzione

Ampere = Coulomb/s, quindi $C = A \cdot s = 5 \cdot (5 \cdot 3600 + 54 \cdot 60 + 35) = 106375 \text{ C}$. Le moli di elettroni sono:
 $n = 106375/96485 = 1,1 \text{ mol}$. Le moli di Cu sono metà: 0,55 mol. Massa di Cu: $0,55 \cdot 63,55 = 35 \text{ g}$. (Risposta A)

7. La costante di ripartizione K_D che compare nell'equazione fondamentale della gascromatografia: $K_D = k \beta$ è determinata solo da:

- A) natura dell'analita e fase stazionaria
- B) natura dell'analita e temperatura
- C) natura della fase stazionaria e temperatura
- D) natura dell'analita, fase stazionaria e temperatura

7. Soluzione

La costante di ripartizione dipende da: natura dell'analita, fase stazionaria e temperatura. (Risposta D)

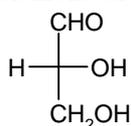
8. Se ad una soluzione acquosa di HCl (50 mL, con pH = 1,0) viene aggiunta una soluzione acquosa di CH_3COOH (50 mL; con pH = 2,9), il pH della soluzione risultante, considerando i volumi additivi, è:

- A) 1,0
- B) 3,9
- C) 1,3
- D) 1,9

8. Soluzione

L'acido acetico è un acido debole, dissociato circa all'1%. Se è aggiunto ad HCl a pH 1 la sua dissociazione diminuisce ancora, quindi è come se si aggiungesse acqua pura all'HCl. La concentrazione di HCl ($10^{-\text{pH}} = 10^{-1}$ M) al raddoppio del volume (50 + 50 mL) diventa la metà: $C = 0,1 / 2 = 0,05$ M. Il pH è $-\log 0,05 = 1,3$. (Risposta C)

9. Nella seguente rappresentazione, secondo la proiezione di Fisher della D-gliceraldeide:



- A) i gruppi orizzontali sono rivolti verso l'osservatore, quelli verticali sul retro
- B) i gruppi verticali sono rivolti verso l'osservatore, quelli orizzontali sul retro
- C) i gruppi alcolici sono rivolti verso l'osservatore
- D) il gruppo aldeidico e quello alcolico secondario sono rivolti verso l'osservatore

9. Soluzione

Nella proiezione di Fischer, la catena principale va disegnata verticale con il gruppo più ossidato in alto. I legami verticali sprofondano sotto il piano del foglio, i legami orizzontali sono rivolti verso l'osservatore. (Risposta A)

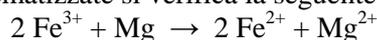
10. Il rapporto di riflusso in una distillazione è solitamente:

- A) compreso tra 1,2 e 2
- B) compreso tra 1,2 e 2 volte il rapporto di riflusso minimo
- C) compreso tra 2,2 e 3 volte il rapporto di riflusso minimo
- D) minore di 1

10. Soluzione

Nella distillazione il rapporto di riflusso è compreso tra 1,2 e 2 volte il rapporto di riflusso minimo. (Risposta B)

11. Indicare in quale delle pile qui schematizzate si verifica la seguente reazione redox:



- A) $\text{Mg} / \text{Mg}^{2+} // \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$
- B) $\text{Mg} / \text{Mg}^{2+} // \text{Fe}^{3+}; \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}$
- C) $\text{Mg} / \text{Mg}^{2+} // \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
- D) $\text{Mg} / \text{Mg}^{2+} // \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$

11. Soluzione

Nella pila $\text{Mg} / \text{Mg}^{2+} // \text{Fe}^{3+}; \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}$ vi sono i due elettrodi (Mg e Pt) e le due coppie redox. (Risposta B)

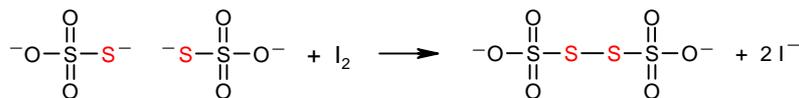
12. Lo ione tiosolfato è un comune riducente che nelle titolazioni iodometriche si ossida a ione:

- A) solfato B) solfito C) tetrionato D) solfuro

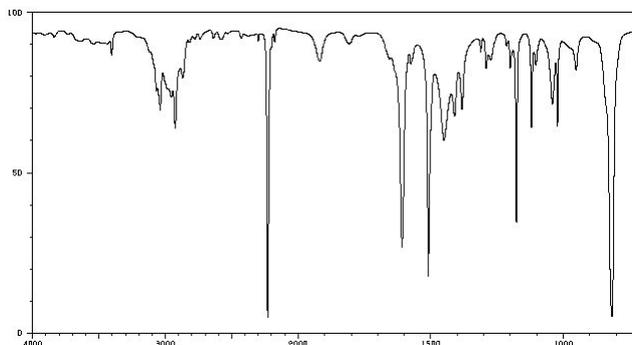
12. Soluzione

Il tiosolfato riduce lo iodio I_2 a ioduro e si ossida a tetrionato.

(Risposta C)



13. Lo spettro IR riportato in figura appartiene ad uno dei composti elencati. Indica quale.



- A) etilamina B) etanolo C) p-metilbenzoniitrile D) acido acetico

13. Soluzione

Lo spettro IR non può appartenere a un'ammina, a un'alcol o ad un acido perché questi hanno forti segnali di assorbimento intorno ai 3400 cm^{-1} che qui mancano del tutto. L'attribuzione dello spettro al p-metilbenzoniitrile è confermato dal forte segnale a 2200 cm^{-1} che è dovuto allo stretching del triplo legame CN, e dai due segnali a 1600 e 1500 cm^{-1} tipici dello stretching dei doppi legami dell'anello aromatico. (Risposta C)

14. Se un campione contenente CO_2 e NO_2 mostra all'analisi il 71,45% in massa di O, contiene:

- A) il 15% di C B) il 60% di CO_2 C) il 60% di NO_2 D) il 15% di N

14. Soluzione

In 100 g di campione le moli di O sono: $71,45/16 = 4,466$ mol di O. Le moli complessive di CO_2 e NO_2 sono la metà: $4,466/2 = 2,233$ mol. Chiamando x le moli di CO_2 , le moli di NO_2 sono $2,233 - x$.

La massa molare di CO_2 è: $12 + 32 = 44$ g/mol. La massa molare di NO_2 è: $14 + 32 = 46$ g/mol.

Il bilancio di massa è: $\text{massa}_{\text{CO}_2} + \text{massa}_{\text{NO}_2} = 100$ g. $x \cdot 44 + (2,233 - x) \cdot 46 = 100$

$44x - 46x + 102,72 = 100$ $2x = 2,72$ da cui: $x = 1,36$ mol (CO_2).

La massa di CO_2 è: $1,36 \cdot 44 = 60$ g (60%). La massa di C è: $1,36 \cdot 12 = 16,3$ g (16,3%). (Risposta B)

15. Se, in una reazione $A \rightarrow$ prodotti, partendo da una soluzione in cui $[A] = 0,500$ M, si trova dopo 30 min che $[A] = 0,400$ M e dopo 60 min che $[A] = 0,300$ M, si può affermare che la reazione è:

- A) di ordine zero
B) del 1° ordine
C) del 2° ordine
D) di ordine frazionario 1,5

15. 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: $v = kA$ $\ln(A_0/A) = kt$ $t_{1/2} = (\ln 2)/k$

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

Dopo 30 minuti ha reagito: $A_0 - A = 0,500 - 0,400 = 0,1$ M; dopo altri 30 minuti: $A_0 - A = 0,400 - 0,300 = 0,1$ M

La quantità che reagisce in 30 minuti è costante e non dipende dalla concentrazione di A, quindi la reazione

obbedisce ad una cinetica di ordine zero: dove $v = k$ e $(A_0 - A) = kt$.

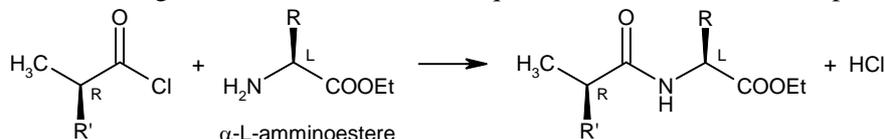
(Risposta A)

16. Facendo reagire un α -L-aminoestere con il cloruro di un acido chirale e otticamente puro, si ottiene:

- A) un unico composto
- B) una miscela di due enantiomeri
- C) una miscela di due diastereoisomeri
- D) una forma meso

16. Soluzione

I due centri stereogenici non vengono toccati dalla reazione, quindi si forma un unico composto. (Risposta A)



17. Un elettrauto deve usare H_2SO_4 concentrato per rifornire una batteria, ma sull'etichetta della bottiglia dell'acido, la concentrazione non si legge. Egli quindi:

- A) controlla il pH con una cartina universale e con il calcolo risale alla concentrazione
- B) butta l'acido e prende un'altra bottiglia
- C) utilizzando NaOH a titolo noto e un cilindro graduato prova a titolarne un'aliquota
- D) con un densimetro misura la densità e con l'uso di tabelle risale al titolo dell'acido

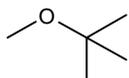
17. Soluzione

L'acido solforico puro ha una densità maggiore dell'acqua, quindi dalla densità della soluzione si può risalire alla concentrazione con un'operazione elementare (usando il densimetro) adatta ad un elettrauto. (Risposta D)

18. Il piombo tetraetile era usato per aumentare il potere antidetonante delle benzine. Attualmente, in sostituzione del piombo tetraetile è usato:

- A) MEK (metiletilchetone)
- B) MTBE (metilterbutiletere)
- C) MIBK (metilisobutilchetone)
- D) MeOH (metanolo)

18. Soluzione



Oggi spesso si usa il MTBE anche se con qualche polemica perchè non è innocuo. (Risposta B)

19. Supponiamo di introdurre in un recipiente chiuso, inizialmente vuoto, due quantità chimiche qualsiasi ma non equimolari di NH_3 e HCl gassosi. Sapendo che i due composti in parte reagiscono dando cloruro di ammonio solido, ne risulta un sistema:

- A) monovariante
- B) bivariante
- C) invariante
- D) trivariante

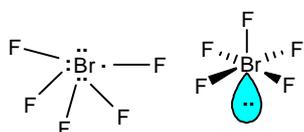
19. Soluzione

Nel sistema vi sono 3 componenti (NH_3 , HCl , NH_4Cl), 1 reazione che li lega, 2 fasi. Applicando la regola delle fasi: $\text{varianza} = C - R - F + 2$ si ottiene: $v = 3 - 1 - 2 + 2 = 2$ il sistema è bivariante. (Risposta B)

20. La molecola BrF_5 ha una forma geometrica di:

- A) bipiramide trigonale
- B) piramide trigonale
- C) piramide quadrata
- D) planare quadrata

20. Soluzione



Il bromo ha 7 elettroni di valenza. Con 5 elettroni lega i 5 atomi di fluoro, gli restano due elettroni che costituiscono una coppia di non legame. Le coppie da ospitare attorno al bromo sono 6: 5 coppie di legame e 1 di non legame e quindi assumono una disposizione ad ottaedro regolare. La coppia di non legame occupa una delle 6 posizioni equivalenti (per esempio verso il basso). Nelle 5 posizioni rimaste si legano

i 5 atomi di fluoro. La molecola ha una geometria di piramide a base quadrata.

(Risposta C)

21. Una soluzione acquosa di H_3PO_4 (25,00 mL) viene titolata con una soluzione acquosa di KOH (40,00 mL; 0,1234 M) usando come indicatore fenolftaleina e una normale buretta da 50 mL (divisioni 0,1 mL). La concentrazione dell'acido è:

- A) 65,81 mM
- B) 98,72 mM
- C) 197,4 mM
- D) 394,9 mM

21. Soluzione

Le reazioni sono: $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{(\text{pH } 2,1)} \text{H}_2\text{PO}_4^- \xrightarrow{(\text{pH } 7,2)} \text{HPO}_4^{2-} \xrightarrow{(\text{pH } 12,4)} \text{PO}_4^{3-}$

Dato che la fenolftaleina ha un viraggio intorno a pH 9, consente di titolare i primi due H^+ dell'acido fosforico.

Quindi: $2 \cdot n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{KOH}} \quad 2 \cdot 25 \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 40 \cdot 0,1234 \quad \text{da cui: } C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,09872 \text{ M.} \quad (\text{Risposta B})$

22. Per ossidare, a temperatura ambiente, una lamina di Al ad $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ è possibile usare:

- A) NaOH in soluzione acquosa 1 M
- B) HNO_3 in soluzione acquosa 2 M
- C) NH_3 in soluzione acquosa 1 M
- D) HCl in soluzione acquosa 1 M

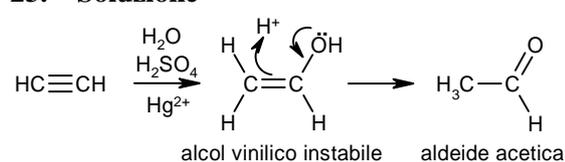
22. Soluzione

L'alluminio ha un potenziale ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$) per cui dovrebbe ossidarsi facilmente in acqua producendo H_2 , ma questo non accade perchè l'alluminio tende a passivarsi, cioè si ricopre di una patina di ossido o di idrossido che lo protegge da ulteriori ossidazioni. $\text{Al}(\text{OH})_3$ è un composto anfotero che si scioglie in ambiente molto acido (HCl 1 M non basta) o basico (oltre pH 12) quindi con NaOH 1M l'idrossido si scioglie e Al si ossida. (Risposta A)

23. Indicare il prodotto che si forma quando all'acetilene si addiziona acqua in presenza di H_2SO_4 e di un sale di mercurio(II).

- A) acetone
- B) aldeide acetica
- C) alcool vinilico
- D) acido ossalico

23. Soluzione



L'acetilene, reagendo con $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, forma un carbocatione molto instabile e quindi la reazione è troppo lenta e richiede un catalizzatore (Hg^{2+}). L'alcol vinilico che si forma per addizione di acqua al triplo legame è molto instabile e subito isomerizza per tautomeria cheto-enolica formando acetaldeide. (Risposta B)

24. Se un sapone viene disperso in acqua e quindi la dispersione colloidale viene neutralizzata con HCl, il precipitato che ne risulta può essere:

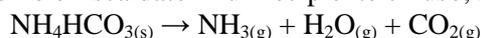
- A) NaCl
- B) benzoato di sodio
- C) acido benzoico
- D) acido stearico

24. Soluzione

Il sapone è formato da sali di acidi grassi. Se questi vengono neutralizzati si forma il corrispondente acido (per esempio acido stearico o acido oleico) che non è solubile in acqua e forma uno stato oleoso in superficie.

Raffreddando la soluzione, l'acido grasso solidifica ed è facile separarlo. (Risposta D)

25. Quando il bicarbonato di ammonio è riscaldato in un recipiente chiuso, si decompone secondo la reazione:



dando luogo ad un sistema:

- A) zerovariante
- B) monovariante
- C) bivariante
- D) trivariante

25. Soluzione

Dopo il riscaldamento il sale non è più presente, e i tre composti formati hanno una composizione fissata perchè vengono da un solo composto, quindi $C = 1$ (un solo composto), $R = 0$ (la reazione è terminata), $F = 1$ (fase gassosa), le variabili di stato non sono 2 (es: T e V) ma 1 (T, dato che il recipiente ha un volume fisso).

La varianza vale: $v = C - R - F + \text{VarSt}$ quindi: $v = 1 - 0 - 1 + 1 = 1$ (monovariante). (Risposta B)

26. Se all'acqua pura (2 L) si aggiungono Na_2O (5g) e SO_3 (4 g), si ottiene una miscela:

A) che contiene $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol di Na^+ B) neutra C) acida D) con pH 12,5

26. Soluzione

La massa molare di Na_2O è: $23 \cdot 2 + 16 = 62$ g/mol. Le moli di Na_2O sono: $5/62 = 0,08$ mol.

La massa molare di SO_3 è: $32 + 48 = 80$ g/mol. Le moli di SO_3 sono: $4/80 = 0,05$ mol.

La prima reazione è: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH}$ Le moli di NaOH sono: $2 \cdot 0,08$ mol in 2 L cioè 0,08 mol/L.

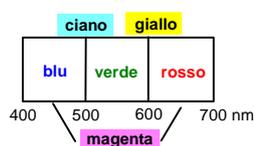
La seconda reazione è: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ Le moli di H_2SO_4 sono: 0,05 mol in 2 L cioè 0,025 mol/L.

Dato che H_2SO_4 ha 2 H^+ , neutralizza 2 OH^- , quindi 0,05 mol di NaOH . Ne restano $0,08 - 0,05 = 0,03$ mol/L.

Il pOH è: $-\log(3 \cdot 10^{-2}) = 1,5$ quindi: $\text{pH} = 14 - 1,5 = 12,5$. (Risposta D)

27. Facendo riferimento alla legge di Planck, un fotone con $E = 3,4 \cdot 10^{-19}$ J corrisponde a una luce:

A) rossa B) blu C) gialla D) bianca

27. Soluzione

La legge di Planck è: $E = h \nu = h c / \lambda$

da cui: $\lambda = hc/E = (6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8) / 3,4 \cdot 10^{-19} = 5,85 \cdot 10^{-7}$ m. (585 nm).

Una luce intorno a 600 nm eccita sia i coni del verde che quelli del rosso e il nostro occhio vede giallo. Una radiazione di 585 nm è ancora gialla. (Risposta C)

28. Quando un gas (3,00 L) che si trova a 0°C e 1 atm viene espanso a 0,30 atm e raffreddato a -2°C , il volume finale è pari a:

A) 9,93 L B) 3,37 L C) 5,00 L D) 4,45 L

28. Soluzione

Le moli del gas non variano con l'espansione. All'inizio sono: $n = PV/RT = (1 \cdot 3,0) / (0,0821 \cdot 273)$

Alla fine le moli sono: $n = PV/RT = (0,3 \cdot V) / (0,0821 \cdot 271)$ Uguagliando le moli si ha:

$0,3 V / (0,0821 \cdot 271) = 3 / (0,0821 \cdot 273)$ da cui: $V = 10 (271/273) = 9,93$ L. (Risposta A)

29. Individuare, tra i seguenti, il sale che forma la soluzione acquosa più basica.

A) Na_3PO_4 B) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ C) Na_2CO_3 D) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

29. Soluzione

Le soluzioni meno basiche sono B e D per la presenza degli ioni ammonio acidi. Restano da confrontare A e C.

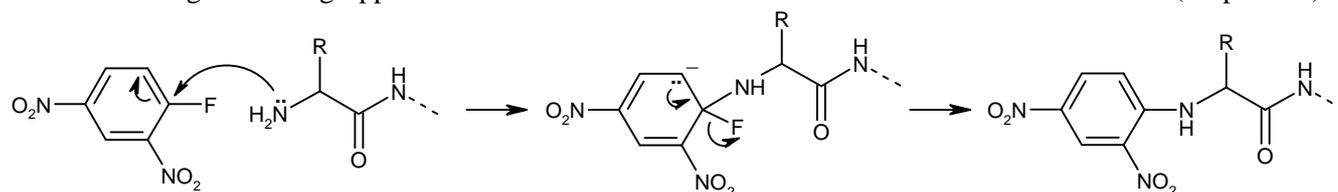
L'ultima pK_a dei due acidi è 12,4 (H_3PO_4) e 10,3 (H_2CO_3), quindi Na_3PO_4 è più basico. (Risposta A)

30. Indicare il reagente che non può essere usato per ottenere un derivato delle aldeidi e dei chetoni.

A) fenilidrazina B) 2,4-dinitrofenilidrazina
C) 2,4-dinitrofluorobenzene D) idrossilammina cloridrato

30. Soluzione

Aldeidi e chetoni, con fenilidrazina e 2,4-dinitrofenilidrazina, danno i fenilidrazoni. Con idrossilammina danno l'ossima. Il reagente errato è 2,4-dinitrofluorobenzene (reattivo di Sanger) che è usato per determinare l'amminoacido N-terminale nelle proteine. Non ha carattere nucleofilo quindi non può attaccare il carbonile, ma è elettrofilo e reagisce con i gruppi amminici. (Risposta C)



31. Gli enzimi:

- A) sono molecole organiche di natura non proteica, a base vitaminica, che provocano reazioni ossido-riduttive
 B) hanno una equazione cinetica di primo ordine che viene annullata dalla presenza di inibitori
 C) sono catalizzatori inorganici dotati di una parte organica costituita dal coenzima
 D) sono proteine globulari contenenti almeno una regione detta sito attivo a cui si lega il substrato

31. Soluzione

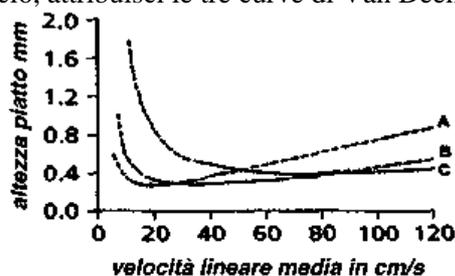
La maggior parte degli enzimi sono proteine globulari contenenti un sito attivo a cui si lega il substrato, ma esistono anche enzimi a base di RNA come i ribosomi che catalizzano la sintesi proteica. (Risposta D)

32. In uno spettro $^1\text{H-NMR}$, il chemical shift dei protoni, misurato in ppm:

- A) varia se si varia l'intensità del campo magnetico applicato
 B) è indipendente dall'intensità del campo applicato
 C) dipende dalla radiofrequenza utilizzata
 D) dipende dal numero di protoni che assorbono

32. Soluzione

Lo spostamento chimico assoluto è direttamente proporzionale al campo magnetico applicato, per questo si usa lo spostamento relativo ($\text{Hz}_{\text{spostamento}}/\text{MHz}_{\text{campo applicato}}$) in ppm che è indipendente dall'intensità del campo magnetico a cui lavora lo strumento. (Risposta B)

33. In un'analisi gascromatografica in gradiente, il gas carrier che mantiene una risoluzione ottimale costante è H_2 , seguito da He e da N_2 . Sapendo ciò, attribuisce le tre curve di Van Deemter (A, B e C) al gas relativo:

- A) idrogeno (A), azoto (B), elio (C)
 B) azoto (C), idrogeno (A), elio (B)
 C) elio (A), idrogeno (B), azoto (C)
 D) azoto (A), elio (B), idrogeno (C)

33. Soluzione

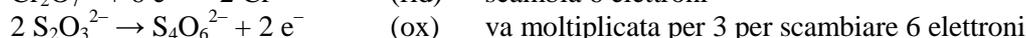
Il gas migliore è quello che consente di operare anche a velocità più alte mantenendo un'alta efficienza della colonna cioè un valore basso dell'altezza del piatto teorico. Il gas migliore, quindi è C, seguito da B e infine da A. Cioè H_2 (C), He (B), N_2 (A). (Risposta D)

34. Una soluzione acquosa di dicromato sodico (25,00 mL) si titola iodometricamente con tiosolfato (34,56 mL di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,02345 M). Pertanto, la concentrazione del dicromato è:

- A) 5,403 mM
 B) 10,81 mM
 C) 16,21 mM
 D) 32,42 mM

34. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 3 e sommando membro a membro si ha: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \dots \rightarrow \dots + \dots$

Il rapporto in moli è 1:6, quindi: $6 n_{\text{dic}} = n_{\text{tio}} \quad 6 \cdot (25 \cdot M_{\text{dic}}) = 34,56 \cdot 0,02345 \quad 150 M_{\text{dic}} = 0,8104$

Da cui: $M_{\text{dic}} = 5,403 \text{ mM}$. (Risposta A)

35. Nelle misure polarimetriche l'ampiezza dell'angolo α , di cui viene ruotato il piano della luce polarizzata che attraversa la soluzione di una sostanza otticamente attiva, dipende dalla:

- A) concentrazione della soluzione
- B) concentrazione e dallo spessore della soluzione
- C) concentrazione, dallo spessore e dalla temperatura della soluzione
- D) concentrazione, dallo spessore, dalla temperatura della soluzione e dalla lunghezza d'onda della luce usata

35. Soluzione

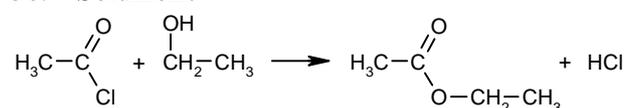
L'angolo α di rotazione del piano della luce polarizzata dipende dal tipo di sostanza, dalla concentrazione, dalla lunghezza del cammino ottico, dalla temperatura e dalla lunghezza d'onda. Vale la relazione: $\alpha = \alpha^\circ b C$

La misura si intende effettuata a 20 °C, con una lampada ai vapori di sodio. Il valore α° è l'angolo di rotazione specifico, cioè misurato con cammino ottico $b = 10$ cm e concentrazione $C = 1$ g/mL. (Risposta D)

36. Nella reazione di esterificazione di un alcol con il cloruro di un acido, si usa aggiungere anche piridina o un'ammina alifatica terziaria:

- A) per prevenire la disidratazione dell'alcol
- B) per neutralizzare il cloruro di idrogeno che si forma
- C) per formare un complesso con l'eccesso di alcol
- D) per attivare il cloruro dell'acido

36. Soluzione



Durante la reazione si libera HCl che, protonando l'alcol; lo rende meno nucleofilo. Per questo si aggiunge piridina o un'ammina terziaria che neutralizza l'acido cloridrico senza interferire nella reazione. (Risposta B)

37. Indicare il processo in cui viene liberata energia.

- A) $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)}$
- B) $\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Cl}_{(g)}$
- C) $\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$
- D) $\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$

37. Soluzione

A, B e D sono processi endotermici. In A si rompe un legame ionico (energia reticolare), in B si rompe un legame covalente (energia di legame), in D si strappa un elettrone ad un atomo (energia di ionizzazione). Solo in C si libera energia (affinità elettronica) quando il cloro acquista un elettrone. (Risposta C)

38. Calcolare il lavoro fatto da un volume di idrogeno (1 L), inizialmente a 0 °C e 101325 Pa, che si espande isotermicamente (fino a 2 L):

- A) 0,42 J
- B) 0,042 J
- C) 70 J
- D) 7,0 J

38. Soluzione

Il lavoro fatto W si calcola così: $dW = PdV = (nRT/V)dV$ integrando: $W = nRT \ln V_2/V_1$ Il valore di nRT si ottiene dalla: $nRT = PV = (101325 \cdot 10^{-3}) = 101,3$ quindi: $W = 101,3 \cdot \ln 2 = 70,3$ J. (Risposta C)

39. L'idrolisi enzimatica di un substrato S ha una costante di Michaelis-Menten $K_M = 35$ mM. Quando la concentrazione del substrato è 110 mM, la velocità di reazione è $1,15$ mM s^{-1} . La velocità massima dell'idrolisi è:

- A) $1,15$ mM s^{-1}
- B) $1,52$ mM s^{-1}
- C) $2,30$ mM s^{-1}
- D) $3,61$ mM s^{-1}

39. Soluzione

Dalla legge di Michaelis-Menten $v = \frac{v_{\max} S}{K_M + S}$ si ottiene: $v_{\max} = (v/S) (K_M + S)$ quindi:

$v_{\max} = (1,15/110) (35 + 110) = 1,52$ mM/s. (Risposta B)

40. Una soluzione colorata (2,0 mg/L) alla lunghezza d'onda di 525 nm ha una trasmittanza percentuale $T = 44,0\%$ e un'assorbanza $A = 0,356$. Raddoppiando la concentrazione della soluzione colorata (4,0 mg/L) i valori di T ed A assumeranno rispettivamente i valori:

- A) 22,0% e 0,658
- B) 19,4% e 0,712
- C) 88,0% e 0,056
- D) 22,0% e 0,712

40. Soluzione

Nella relazione di Beer: $A = \varepsilon b C$ l'assorbanza A è direttamente proporzionale alla concentrazione C .

Quindi, se C raddoppia, anche A raddoppia: $A = 0,356 \cdot 2 = 0,712$ (risposte B e D).

La relazione tra Assorbanza e Trasmittanza è: $A = -\log T$ quindi: $T = 10^{-A} = 10^{-0,712} = 19,4\%$. (Risposta B)

41. Ad una soluzione di acido formico (150 mL; 0,150 M; $pK_a = 3,30$) viene aggiunta prima una soluzione di NaOH (40,0 mL; 0,400 M) e poi una soluzione di HCl (10,0 mL; 0,400 M). Considerando additivi i volumi, il pH della soluzione risultante è:

- A) 3,18
- B) 3,24
- C) 3,36
- D) 4,20

41. Soluzione

10 mL 0,4 M di HCl neutralizzano 10 mL 0,4 M di NaOH. Restano 30 mL 0,4 M di NaOH che contengono $30 \cdot 0,4 = 12$ mmol di NaOH. Le moli di acido formico sono: $150 \cdot 0,15 = 22,5$ mmol. 12 mmol si trasformano in formiato per reazione con NaOH. Alla fine restano $22,5 - 12 = 10,5$ mmol di acido formico e 12 mmol di formiato. Si è formata una soluzione tampone: $pH = pK_a - \log HA/A^- = 3,3 - \log(10,5/12) = 3,36$. (Risposta C)

42. Se la solubilità del carbonato di calcio ($MM = 100,08 \text{ g mol}^{-1}$) in acqua a 0°C è 0,0012 g per 100 mL di acqua, la concentrazione degli ioni calcio in una soluzione satura di calcio carbonato in acqua è:

- A) $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- B) $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- C) $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- D) $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

42. Soluzione

In 1 L di acqua si sciolgono 0,012 g di CaCO_3 . Le moli di Ca^{2+} sono: $0,012/100,08 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. (Risposta A)

43. Gli acidi carbossilici sono:

- A) più acidi dell'acido carbonico ma meno dei fenoli
- B) gli acidi carbossilici sono più acidi dell'acido carbonico e dei fenoli
- C) gli acidi carbossilici sono più acidi dei fenoli ma meno dell'acido carbonico
- D) gli acidi carbossilici sono i composti organici più acidi

43. Soluzione

Il pK_a degli acidi carbossilici (acido acetico) è 4,7, quello del fenolo è 10, quello dell'acido carbonico 6,4.

Gli acidi carbossilici sono più acidi dell'acido carbonico e dei fenoli. (Risposta B)

44. Data la pila:



la forza elettromotrice è [$E^\circ_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Ag}} = +0,800 \text{ V}$]:

- A) 1,64 V
- B) -1,58 V
- C) -1,64 V
- D) 1,58 V

44. Soluzione

$$E_{\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \log 0,2 = 0,759 \text{ V.}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,763 + 0,059/2 \log 1,0 \cdot 10^{-2} = -0,822 \text{ V.}$$

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Zn}} = 0,759 + 0,822 = 1,58 \text{ V.}$$

(Risposta D)

45. Il piombo cristallizza con reticolo cubico a facce centrate e la sua densità è $11,4 \text{ g cm}^{-3}$. Se ne deduce che il lato della cella elementare è di:

- A) $4,94 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ B) $3,92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ C) $3,11 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ D) $1,96 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

45. 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 tra 8 cubi adiacenti). In totale, sui vertici c'è 1 atomo interno ($8 \cdot 1/8$).

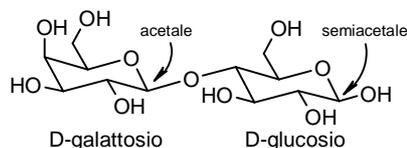
Nella cella vi sono anche 6 atomi al centro delle facce, ma solo $1/2$ di ogni atomo è interno al cubo (ogni atomo è condiviso tra due cubi adiacenti). In totale, sulle facce ci sono 3 atomi ($6 \cdot 1/2$). Quindi, gli atomi interni al cubo sono 4 (1 sui vertici + 3 sulle facce). La massa interna al cubo è: $4 \cdot 207,2/6,022 \cdot 10^{23} = 1,376 \cdot 10^{-21} \text{ g}$.

$l^3 = m/d = 1,376 \cdot 10^{-21}/11,4 = 1,207 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$. $l = (1,207 \cdot 10^{-22})^{1/3} = 4,94 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. (Risposta A)

46. Il lattosio è un disaccaride formato da D-glucosio e D-galattosio, legati con legame 1 β ,4-glicosidico. Perciò:

- A) il lattosio riduce il reattivo di Fehling B) il lattosio non riduce il reattivo di Fehling
C) il lattosio ha otto atomi di carbonio asimmetrici D) il lattosio non viene ossidato dal reattivo di Tollens

46. Soluzione



Il gruppo aldeidico del galattosio è impegnato nel legame acetalico con l'OH in posizione 4 del glucosio e quindi non può ridurre il reattivo di Fehling.

L'aldeide del glucosio, invece, è solo impegnata a chiudere l'anello semiacetalico e, quindi, è in equilibrio con l'aldeide aperta e può ridurre il reattivo di Fehling. (Risposta A)

47. Il calore di combustione (misurato in una bomba di Mahler) del pentano liquido ($M = 72,16 \text{ g/mol}$) a 298 K vale $45,8 \text{ kJ/g}$. Il ΔH° a quella temperatura è:

- A) $+3312 \text{ kJ/mol}$ B) -3312 kJ/mol C) $+3240 \text{ kJ/mol}$ D) -3240 kJ/mol

47. Soluzione

La reazione è: $\text{C}_5\text{H}_{12(l)} + 8 \text{ O}_{2(g)} \rightarrow 5 \text{ CO}_{2(g)} + 6 \text{ H}_2\text{O}_{(l)}$

La reazione nella bomba di Mahler avviene a V costante. Il calore molare liberato è: $45,8 \cdot 72,16 = 3304,9 \text{ kJ/mol}$.

Il ΔH , però, si riferisce alla reazione a pressione costante, nella quale il sistema subisce una diminuzione di volume dato che le molecole gassose passano da 8 a 5. Quindi: $\Delta V = nRT/P = (3 \cdot 0,0821 \cdot 298)/1 = 73,4 \text{ L}$.

Il lavoro subito dal sistema è: $P\Delta V = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 73,4 \cdot 10^{-3} = 7,435 \text{ kJ/mol}$

A pressione costante la reazione libera il calore che viene dalla combustione a $V = k$ più quello che viene dal lavoro di volume subito: $\Delta H = -3304,9 - 7,4 = -3312 \text{ kJ/mol}$. (Risposta B)

48. In una soluzione di acido debole a concentrazione estremamente bassa, quasi ideale:

- A) l'acido è pressoché indissociato B) il pH della soluzione aumenta
C) l'acido cede quantitativamente protoni all'acqua D) l'acido forma ioni H^+ e A^-

48. Soluzione

Se la concentrazione dell'acido debole è molto bassa, la sua influenza sul pH è minima, quindi l'acido può cedere protoni all'acqua in modo quantitativo e si trova completamente dissociato. (Risposta C)

49. Data la pila: $\text{Sn}^{2+}(0,40 \text{ M})/\text{Sn} // \text{Pb}/\text{Pb}^{2+}(0,50 \text{ M})$

$[E^\circ_{\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}; E^\circ_{\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}]$ all'equilibrio, cioè all'esaurimento della pila, si avrà:

- A) $E_{\text{Pb}} < E_{\text{Sn}}$ B) $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Sn}^{2+}]$ C) $K_c = 0,218$ D) $[\text{Pb}^{2+}] = 0,28 \text{ M}; [\text{Sn}^{2+}] = 0,62 \text{ M}$

49. Soluzione

All'esaurimento della pila si avrà $\Delta E = 0$, quindi $E_{\text{Pb}} = E_{\text{Sn}}$ (A errata).

Dato che i potenziali standard sono diversi ($E^\circ_{\text{Pb}} > E^\circ_{\text{Sn}}$), all'equilibrio deve essere $[\text{Pb}^{2+}] < [\text{Sn}^{2+}]$ (B errata).

La costante di equilibrio K_c (ad una certa T) è costante e non cambia raggiungendo l'equilibrio (C errata).

Resta solo D. Per esercizio calcoliamo i due valori sapendo che $[\text{Pb}^{2+}] + [\text{Sn}^{2+}] = 0,4 + 0,5 = 0,9 \text{ M}$. (Risposta D)

All'equilibrio si ha: $E_{\text{Pb}} = E_{\text{Sn}}$ quindi: $E^\circ_{\text{Pb}} + 0,059/2 \log[\text{Pb}^{2+}] = E^\circ_{\text{Sn}} + 0,059/2 \log[\text{Sn}^{2+}]$

Chiamando $[\text{Pb}^{2+}] = x$ si ha: $[\text{Sn}^{2+}] = 0,9 - x$ $-0,13 + 0,0295 \log x = -0,14 + 0,0295 \log(0,9 - x)$

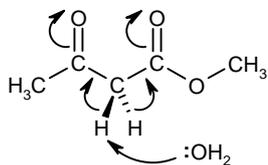
$0,01 = 0,0295 \log(0,9 - x) - 0,0295 \log x$ $0,339 = \log(0,9 - x)/x$ $(0,9 - x)/x = 10^{0,339} = 2,18$

$0,9 - x = 2,18x$ $3,18x = 0,9$ Da cui: $x = [\text{Pb}^{2+}] = 0,28 \text{ M}$ e $0,9 - x = [\text{Sn}^{2+}] = 0,62 \text{ M}$.

50. Trattando una molecola di acetilacetato di metile ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_3$) con acqua deuterata a pH 10, ($^2\text{H}_2\text{O}$), si osserva l'introduzione di deuterio al posto degli H più acidi. Quindi:

- A) nel metile estereo
 B) nel metilene
 C) nel metile acetilico
 D) nel metile estereo e nel metilene

50. Soluzione



Nell'estere acetacetico i due idrogeni del metilene sono in posizione alfa rispetto a due carbonili e quindi sono particolarmente acidi (pK_a 11) perchè la carica negativa che lasciano sul carbonio è stabilizzata per risonanza e può arrivare su entrambi gli ossigeni. Nella molecola vi è un altro alfa idrogeno sulla sinistra, ma questo è vicino ad un solo carbonile e la sua acidità è quella dei normali idrogeni in alfa dei chetoni (pK_a 20). Solo il metilene, quindi, scambia velocemente H^+ (e $^2\text{H}^+$) col solvente. (Risposta B)

51. Il volume finale occupato da una mole di gas perfetto inizialmente a 0°C e 1 atm, se gli viene fornita un'energia di 4184 J durante un'espansione isoterma reversibile è:

- A) 141,7 dm^3 B) 241,4 dm^3 C) 65,1 dm^3 D) 186,3 dm^3

51. Soluzione

Il volume iniziale del gas è: $V = nRT/P = (1 \cdot 0,0821 \cdot 273)/1 = 22,42$ L. In un'espansione isoterma, $\Delta U = 0$, quindi il lavoro compiuto è uguale al calore assorbito ($\Delta U = Q + W = 0$ $Q = -W$). Il lavoro compiuto è: $-dW = PdV = (nRT/V)dV$. Integrando: $-W = nRT \ln V_2/V_1$ Quindi: $Q = nRT \ln V_2/V_1$ Da cui: $\ln V_2/V_1 = Q/nRT = 4184/(1 \cdot 8,314 \cdot 273) = 1,843$ Quindi: $V_2/V_1 = e^{1,843} = 6,32$
 $V_2 = 6,32 \cdot V_1 = 6,32 \cdot 22,42 = 141,7$ L. (Risposta A)

52. Una soluzione di mioglobina di cuore bovino (2,11 g in 100 mL di acqua), ha una pressione osmotica di 3040 Pa, a 293 K. La massa molecolare della proteina è:

- A) 1690 Da B) 8450 Da C) 15700 Da D) 16900 Da

52. Soluzione

La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas: $P = (n/V) RT$ $3040/1,013 \cdot 10^5 = (n/0,1) \cdot 0,0821 \cdot 293$
 $n/0,1 = 0,0300/24,055$ Da cui: $n = 1,247 \cdot 10^{-4}$ mol. Quindi: $MM = 2,11/1,247 \cdot 10^{-4} = 16900$ Da. (Risposta D)

53. Indicare le sostanze che in soluzione acquosa danno soluzioni tampone:

- 1) idrogenoformato di potassio $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}, \text{COO}^-) \text{K}^+$; 2) tetraborato di sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$); 3) NaHCO_3 ;
 4) NaHS ; 5) (Na_2HPO_4).

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

53. Soluzione

Per formare una soluzione tampone ci deve essere un acido e la sua base coniugata oppure, se l'acido ha due H^+ da perdere, ci deve essere la forma dell'acido con un solo H^+ , questo tampona al pH semisomma delle due pK_a . Per esempio, una soluzione di NaHS si può pensare ottenuta mescolando quantità uguali dell'acido debole H_2S e della sua base coniugata S^{2-} .

Tutte le specie proposte formano soluzioni tampone fuorchè la 2 nella quale è presente la forma completamente deprotonata dell'acido tetraborico. (Risposta A)D?

54. Se raddoppia il diametro del tubo, la velocità di un fluido in regime permanente:

- A) raddoppia
 B) dimezza
 C) si riduce ad un quarto
 D) quadruplica

54. Soluzione

Se la portata è costante, scorre un volume costante di fluido ogni secondo, cioè deve valere: $V_1/s = V_2/s$

$(h_1 \pi r_1^2)/s = (h_2 \pi r_2^2)/s$ dato che $h/s = v$ si ha: $v_1 r_1^2 = v_2 r_2^2$ da cui: $v_2 = v_1 (r_1/r_2)^2$

Se il diametro raddoppia ($r_2 = 2 r_1$) si ha: $v_2 = v_1 (1/2)^2$ $v_2 = 1/4 v_1$. (Risposta C)

59. Il decadimento radioattivo del carbonio 14, con emissione di raggi β , avviene con una reazione del 1° ordine, con costante cinetica $k = 3,83 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. Un reperto archeologico contiene legno con un tenore di ^{14}C pari al 72% di quello tipico delle piante viventi. La sua età è di:

- A) 8279 anni
- B) 5961 anni
- C) 2720 anni
- D) 1181 anni

59. Soluzione

La legge cinetica del I ordine è: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $t = \ln(A_0/A)/k = \ln(100/72)/3,83 \cdot 10^{-12} = 8,577 \cdot 10^{10} \text{ s}$.
Quindi l'età in anni è: $8,577 \cdot 10^{10}/(3600 \cdot 24 \cdot 365) = 2720 \text{ anni}$. (Risposta C)

60. Nei segnali multipli degli spettri $^1\text{HNMR}$ l'area dei singoli picchi:

- A) è uguale nei tripletti
- B) è uguale nei doppietti
- C) dipende dal chemical-shift
- D) è uguale nei quadrupletti

60. Soluzione

1 singoletto
1 1 doppietto
1 2 1 tripletto
1 3 3 1 quartetto
1 4 6 4 1 quintetto

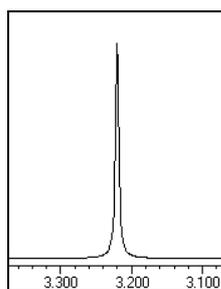
Negli spettri HNMR, l'area dei picchi nei multipletti si può predire con facilità usando il triangolo di Tartaglia.

Il singoletto è formato da un singolo picco di area 1.

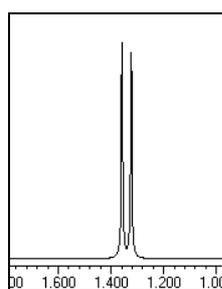
Il doppietto è formato da due picchi di area uguale 1:1.

Il tripletto è formato da tre picchi di area 1:2:1 ecc.

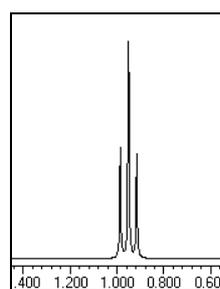
(Risposta B)



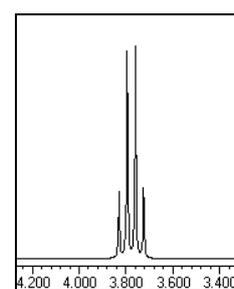
singoletto
area 1



doppietto
area 1:1



tripletto
area 1:2:1



quartetto
area 1:3:3:1

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato