

Giochi della Chimica 2003

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Individuare, in base al valore della sua costante acida a 25 °C, l'indicatore di elezione per la titolazione di una soluzione acquosa basica di NH₃ (0,2 M) con HCl (0,2 M) alla stessa temperatura:

- A) $K_{in} = 10^{-7}$ B) $K_{in} = 10^{-5}$ C) $K_{in} = 10^{-2}$ D) $K_{in} = 10^{-3}$

1. Soluzione

La reazione che avviene è: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Durante la titolazione si forma il tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ che mantiene il pH intorno a 9. Verso la fine della titolazione si avrà un brusco calo di pH e, al punto equivalente, avremo solo NH_4Cl . La K_a di NH_4^+ si ottiene dalla K_b di NH_3 : $K_a = K_w/K_b = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-9}$

L' $[\text{H}^+]$ al punto equivalente è: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-9} \cdot 0,2} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Il pH è: $-\log(3,33 \cdot 10^{-5}) = 4,48$.

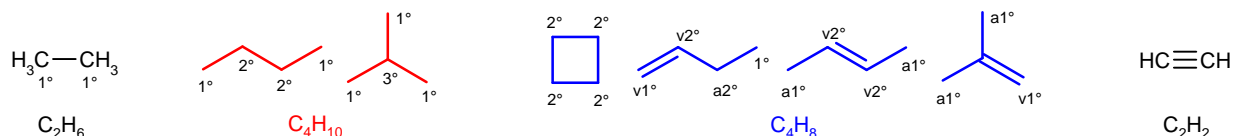
Per riconoscere il punto equivalente serve un indicatore che viri intorno a pH 4,5 ($K_{in} = 10^{-4,5}$). (Risposta B)

2. Indicare, tra i seguenti composti, quello che reagisce meglio con bromo gassoso:

- A) C_2H_6 B) C_4H_{10} C) C_4H_8 D) C_2H_2

2. Soluzione

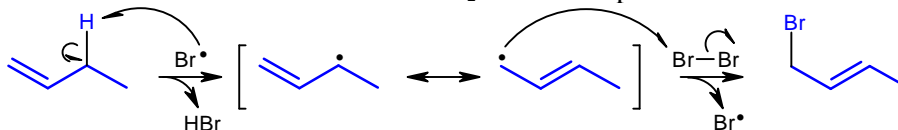
La domanda 2 è stata eliminata perchè la formula bruta non definisce in modo univoco la formula di struttura. Proviamo comunque a rispondere. Le possibili molecole con le formule date sono:



Gli idrocarburi reagiscono con Br_2 e luce per dare sostituzione radicalica. La reazione più veloce è quella che passa per il radicale più stabile. L'ordine di stabilità dei radicali è uguale a quello dei carbocationi:

metilico < vinilico < 1° < 2° < 3° < allilico < benzilico

Le molecole peggiori nel reagire con Br_2 sono C_2H_2 , acetilene, che può formare solo radicali su carboni sp, e C_2H_6 , etano, che può formare solo radicali primari. Poi viene C_4H_{10} (rosso) che, nella forma di 2-metilpropano, può formare un radicale terziario. La molecola migliore è C_4H_8 (blu) che, nella forma di 1-butene, o di 2-butene, può formare radicali allilici. Entrambe le molecole con Br_2 formano soprattutto 1-bromo-2-butene. (Risposta C)



3. L'inversione del saccarosio è catalizzata dall'aggiunta di:

- A) platino B) soluzione di Fehling C) acido cloridrico D) etanolo

3. Soluzione

L'inversione del saccarosio consiste nell'idrolisi del legame acetalico tra glucosio e fruttosio. Gli acetali sono stabili alle basi (non reagiscono con il reattivo di Fehling), mentre sono labili agli acidi. Il saccarosio con HCl e H_2O si rompe sul legame acetalico e libera glucosio ($[\alpha] = +52^\circ$) e fruttosio ($[\alpha] = -92^\circ$) che producono una soluzione levogira ($+52 - 92 = -40^\circ$) nella quale il verso di rotazione della luce polarizzata è invertito rispetto a quello della soluzione di partenza di saccarosio che ha un potere rotatorio $[\alpha] = +56^\circ$. (Risposta C)

4. Individuare il valore della variazione di energia libera ΔG che si ha facendo espandere una mole di azoto da 10,00 L a 100,00 L, a 25°C.

- A) 478 J B) -4,78 J C) -5702 J D) 5702 J

4. Soluzione

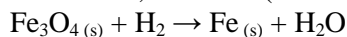
Ricordiamo che vale: $dG = VdP - SdT$ Lungo l'isoterma si ha: $dT = 0$ quindi resta solo: $dG = VdP$

Se la pressione diminuisce si ha: $dP < 0$ e quindi $dG < 0$ (le risposte A e D sono errate)

Sostituendo V si ottiene: $dG = (nRT/P) dP$ che integrato diventa: $\Delta G = nRT \ln(P_2/P_1) = nRT \ln(V_1/V_2)$

Quindi: $\Delta G = 1 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 10/100 = -5704 \text{ J}$. (Risposta C)

5. Indicare la pressione parziale di H_2 nella reazione, a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (da bilanciare):



se la pressione totale è $1,50\text{ atm}$ e $K_p = 5,30 \cdot 10^{-6}$.

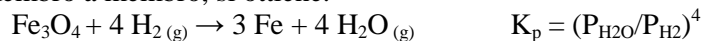
- A) $1,26\text{ atm}$ B) $1,43\text{ atm}$ C) $0,80\text{ atm}$ D) $1,00\text{ atm}$

5. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 4 e sommando membro a membro, si ottiene:



da cui: $P_{H_2O}/P_{H_2} = K_p^{1/4} = (5,3 \cdot 10^6)^{1/4} = 0,048$ quindi: $P_{H_2O} = 0,048 P_{H_2}$ Chiamando x la P_{H_2} , si ha:
 $P_{H_2O} = 1,5 - x = 0,048 x$ da cui: $x = 1,5/1,048 = 1,43\text{ atm}$. (Risposta B)

6. La costante cinetica di reazione:

- A) dipende dalla concentrazione dei reagenti
 B) dipende dall'ordine di reazione
 C) dipende dall'energia di attivazione
 D) non dipende dalla temperatura

6. Soluzione

La costante cinetica k dipende dall'energia di attivazione E_a e da T : $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$. (Risposta C)

7. Un campione del lenzuolo funebre di una mummia presenta una radioattività, dovuta al ^{14}C , di $8,9$ disintegrazioni per minuto per grammo di carbonio del tessuto. Il corrispondente valore in un organismo vivente è di $15,2$ disintegrazioni $\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$. La semivita di ^{14}C è di $5,73 \cdot 10^3$ anni. Indicare l'età del tessuto.

- A) 2950 anni B) 4020 anni C) 4420 anni D) 5340 anni

7. 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 si ha: $A_0/A = 2$ quindi: $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 5730 = 1,21 \cdot 10^{-4}$.

L'età del tessuto è: $t = \ln(A_0/A) / k = \ln(15,2/8,9) / 1,21 \cdot 10^{-4} = 4420$ anni. (Risposta C)

8. Sapendo che a $0\text{ }^\circ\text{C}$ la tensione di vapore dell' H_2O è di $4,62\text{ mm Hg}$ e che il ΔH di evaporazione è $2255,17\text{ J/g}$, la tensione di vapore a $80\text{ }^\circ\text{C}$ è di:

- A) 301 mm Hg B) 760 mm Hg C) $0,35\text{ atm}$ D) $0,48\text{ atm}$

8. Soluzione

Ricordando l'equazione di Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ sostituendo ΔS si ha: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ nel passaggio di stato

liquido-gas, $V_{\text{gas}} \gg V_{\text{liq}}$ quindi $\Delta V \approx V_{\text{gas}}$ che, per una mole, vale: $V = RT/P$ sostituendo si ottiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H P}{T RT} \quad \text{da cui, separando le variabili:} \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H dT}{R T^2} \quad \text{che, integrando, diventa:} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Sostituendo i dati del problema si ottiene: $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{(2255,17 \cdot 18)}{8,314} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{353} \right) = 4,053$

Da cui: $P_2 = 57,58 P_1 = 57,58 \cdot 4,62 = 266\text{ mm Hg}$, cioè: $266/760 = 0,35\text{ atm}$. (Risposta C)

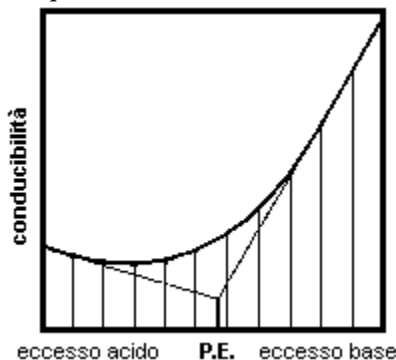
9. Due isomeri geometrici sono:

- A) enantiomeri
 B) diastereoisomeri
 C) tautomeri
 D) conformeri

9. Soluzione

Gli isomeri geometrici sono stereoisomeri non attivi sulla luce polarizzata, quindi stereoisomeri trasparenti o diastereoisomeri (come diapositive = positive trasparenti). (Risposta B)

10. Il grafico in figura mostra il punto di equivalenza in una titolazione conduttometrica.



Più precisamente esso si riferisce al caso di:

- A) acido debole e base forte
- B) acido forte e base forte
- C) acido debole e base debole
- D) un acido polibacico

10. Soluzione

La titolazione in figura si riferisce ad un acido forte con una base forte.

Se si titolasse un acido debole come HAc, questo si presenterebbe così: 99% HAc, 1% Ac^- e 1% H^+ . Durante la titolazione con NaOH, HAc si trasforma in Ac^- e Na^+ , quindi la conducibilità aumenterebbe lentamente (mentre nel grafico qui sopra diminuisce). Dopo il punto equivalente la conducibilità aumenta in ogni caso perchè, con NaOH, aumentano gli Na^+ , ma soprattutto gli OH^- , che hanno conducibilità maggiore. (Risposta B)

11. La costante di stabilità del complesso $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ è $K_{st} = 10^{21}$ mentre il prodotto di solubilità di AgBr è $K_{ps} = 3,5 \cdot 10^{-13}$. La quantità di KBr che bisogna aggiungere ad una soluzione acquosa di $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (250 mL; 0,5 M) per provocarne l'intorbidamento è:

- A) $7 \cdot 10^{-6}$ mol
- B) $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol
- C) 0,83 mg
- D) 0,21 mg

11. Soluzione

Formazione del complesso: $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $K_{st} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2 [\text{Ag}^+]} = 0,5/(2x)^2 x = 0,5/4x^3$
 $x^3 = 0,125/K_{st} = 0,125/10^{21}$ da cui: $x = [\text{Ag}^+] = 5,0 \cdot 10^{-8}$ M. Per AgBr si ha: $K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$
 da cui: $[\text{Br}^-] = K_{ps}/[\text{Ag}^+] = 3,5 \cdot 10^{-13}/5,0 \cdot 10^{-8} = 7,0 \cdot 10^{-6}$ M. In 250 mL: $7,0 \cdot 10^{-6}/4 = 1,75 \cdot 10^{-6}$ mol.
 La massa molare di KBr è: $39,1 + 79,9 = 119$ g/mol. La massa è: $1,75 \cdot 10^{-6} \cdot 119 = 0,21$ mg. (Risposta D)

12. Nella distillazione continua frazionata, la portata molare del vapore che passa da stadio a stadio:

- A) resta costante attraverso tutti gli stadi
- B) aumenta procedendo dallo stadio di testa a quello di coda
- C) aumenta procedendo dallo stadio di coda a quello di testa
- D) diminuisce dallo stadio di coda a quello di alimentazione, quindi aumenta procedendo verso lo stadio di testa.

12. Soluzione

Aumenta procedendo dallo stadio di coda a quello di testa.

(Risposta C)

13. Nella estrazione liquido-liquido in controcorrente con solventi immiscibili, l'inclinazione della retta di lavoro dipende:

- A) dal rapporto tra le portate dei solventi
- B) dalla portata del solvente estrattore
- C) dalla temperatura di esercizio
- D) dalla composizione della fase estratta

13. Soluzione

L'inclinazione della retta di lavoro dipende al rapporto tra le portate dei solventi.

(Risposta A)

14. Il coefficiente di pellicola dello scambio termico:

- A) indica la portata del fluido a T più elevata
- B) rappresenta la resistenza unitaria allo scambio
- C) rappresenta la superficie unitaria di scambio termico
- D) indica la quantità di calore scambiata per una superficie e ΔT unitari

14. Soluzione

Il coefficiente di pellicola indica la quantità di calore scambiata per una superficie e ΔT unitari. (Risposta D)

15. La conoscenza del coefficiente di temperatura $(\delta E/\delta T)_p$ di una pila può servire a calcolare:

- A) la fem della pila stessa
- B) il ΔS della reazione che avviene durante il funzionamento della pila
- C) la durata della pila
- D) la temperatura alla quale la pila funziona meglio

15. Soluzione

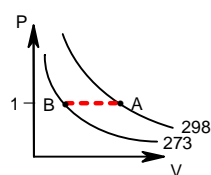
Dalla relazione: $dG = VdP - SdT$ se $dP = 0$ si ha: $dG = -SdT$ quindi $dG/dT = -\Delta S$

Dato che $\Delta G = -n F E_{\text{cella}}$ si ha: $n F dE_{\text{cella}}/dT = \Delta S$. (Risposta B)

16. L'entropia molare standard S°_{298} di N_2 è $191,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Perciò l'entropia assoluta di N_2 a c.n. è:

- A) identica
- B) $188,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- C) $179,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- D) $194,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

16. Soluzione



Il calore scambiato nella trasformazione $A_{298} \rightarrow B_{273}$ (c.n.) a $P = 1 \text{ atm}$ è: $Q = n c_p \Delta T$

dove $n = 1$ e $c_p = c_v + R = (3/2 R + R) + R = 7/2 R$

$dS = dQ/T = c_p dT/T$ integrando si ottiene: $\Delta S = c_p \ln T_B/T_A = 7/2 \cdot 8,314 \cdot \ln (273/298)$

$\Delta S = -2,55 \text{ J}$ quindi $S^\circ_{273} = 191,5 - 2,55 = 188,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. (Risposta B)

17. La cromatura di una superficie di 20 cm^2 è stata sciolta in acido e la soluzione ottenuta, dopo aggiustamento del pH, è stata trattata con EDTA (35 mL; 0,0175 M). L'eccesso di EDTA è stato retrotitolato con un sale di Cu^{2+} (30,4 mL; 0,0075 M), quindi, la quantità media di Cr su ogni cm^2 di superficie risulta:

- A) 31,85 mg
- B) 1,00 mg
- C) 20,00 mg
- D) 11,85 mg

17. Soluzione

L'eccesso di EDTA coincide con le moli di titolante Cu^{2+} : $n = M \cdot V = 0,0075 \cdot 30,4 = 0,228 \text{ mmol}$.

Le moli di Cr^{2+} coincidono con quelle di EDTA usato: $n = (M \cdot V) - 0,228 = 0,0175 \cdot 35 - 0,228 = 0,3845 \text{ mmol}$.

La massa di cromo su cm^2 è: $(0,3845 \cdot 52)/20 = 1,00 \text{ mg}$. (Risposta B)

18. Dopo aver esaminato i seguenti enunciati individua quelli veri:

- 1) l'energia interna di un gas perfetto è funzione della T e della P
- 2) l'entropia è in un certo senso una misura dell'età dell'universo
- 3) l'entropia di ogni sistema termodinamico può solo aumentare
- 4) l'entropia assoluta di una specie chimica non è nota
- 5) l'entropia è una misura della distanza di un sistema isolato dall'equilibrio

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

18. Soluzione

1) è errata: l'energia interna dipende da T, ma non da P (U è costante lungo l'isoterma)

2) è esatta perchè l'entropia dell'universo aumenta sempre

3) è errata: l'entropia di un sistema può anche diminuire a spese di un aumento maggiore nell'ambiente.

4) è errata: l'entropia assoluta è legata al numero di microstati possibili per un determinato macrostato

5) è esatta: l'equilibrio di una reazione è legato a $\Delta G = 0$ che deriva da: $\Delta S_{\text{universo}} = 0$

$(\Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sis}}$ da cui: $-\Delta G/T = -\Delta H/T + \Delta S$ cioè: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). (Risposta D)

19. La seguente pila: $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} (0,1\text{M}) // \text{KCN} (0,5\text{M}) / \text{H}_2 (2 \text{ atm}) / \text{Pt}$
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{inst}} = 10^{-16}$.

- A) ha entrambi gli elettrodi di 2^a specie B) è una pila di concentrazione
 C) ha fem = 187 mV D) ha fem = 102 mV

19. Soluzione

La reazione di dissociazione è: $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4 \text{CN}^-$ $K_{\text{inst}} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{CN}^-]^4 / [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = x \cdot (4x)^4 / C$
 $256 x^5 = K_{\text{inst}} C$ da cui: $x = [\text{Zn}^{2+}] = \sqrt[5]{K_{\text{inst}} C / 256} = \sqrt[5]{10^{-16} \cdot 0,1 / 256} = 1,313 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Potenziale della prima semicella: $E = E^\circ + 0,059/2 \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,059/2 \log(1,313 \cdot 10^{-4}) = -0,874 \text{ V}$

Reazione di KCN: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$ da cui: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{(10^{-14} / 4,9 \cdot 10^{-10}) 0,5} = 3,194 \cdot 10^{-3}$
 $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 3,194 \cdot 10^{-3} = 3,13 \cdot 10^{-12} \text{ M}$. La seconda reazione è: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Potenziale della seconda semicella: $E = E^\circ + 0,059/2 \log [\text{H}^+]^2/2 = 0,0 + 0,059/2 \log(3,13 \cdot 10^{-12})^2/2 = -0,687 \text{ V}$
 $\Delta E = E_2 - E_1 = -0,687 + 0,874 = 0,187 \text{ V}$ (187 mV). (Risposta C)

20. Indicare la variazione che si verifica quando si comprimono 5 mol di O_2 da 1 atm a 10 atm, a 25 °C:

- A) $\Delta G < 0$ B) $\Delta U < 0$ C) $\Delta S = 11,5 \text{ J/K}$ D) $\Delta G = 28510 \text{ J}$

20. Soluzione

Dato che: $dG = VdP - SdT$ Un aumento di pressione dP porta un aumento di energia di Gibbs dG (A errata).

In una trasformazione isoterma U è costante (B errata).

All'aumentare della pressione, diminuisce S perchè diminuisce il volume e diminuiscono i microstati (C errata).

Resta solo D. Per esercizio calcoliamo ΔG dalla relazione: $dG = VdP - SdT$ con $dT = 0$ si ha: $dG = VdP$
 $dG = (nRT/P)dP$ integrando: $\Delta G = nRT \ln P_2/P_1 = 5 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \ln(10/1) = 28510 \text{ J}$. (Risposta D)

21. La miscela di Zimmermann è costituita da H_2SO_4 , MnSO_4 e H_3PO_4 e viene usata per titolare il Fe^{2+} con MnO_4^- . Completa in modo corretto.

- A) H_3PO_4 aumenta l'acidità dell'ambiente rendendo il KMnO_4 più ossidante
 B) MnSO_4 abbassa il potenziale di riduzione del KMnO_4 al di sotto dell' E° del cloro
 C) H_2SO_4 alza il potenziale di riduzione dell' MnO_4^- al di sopra di 1,51 V
 D) la miscela viene usata esclusivamente in assenza di cloruri

21. Soluzione

Il potenziale del KMnO_4 (1,51 V) è appena superiore a quello del Cl_2 (1,36 V), quindi c'è il rischio che MnO_4^- ossidi i cloruri a Cl_2 . L'aggiunta di Mn^{2+} abbassa il potenziale della coppia $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ al di sotto dell' E° del cloro, ma lasciandola comunque in grado di ridurre il Fe^{3+} a Fe^{2+} (0,77 V). (Risposta B)

22. L'atomizzazione col fornetto di grafite, relativamente all'atomizzazione a fiamma, permette di:

- A) eseguire analisi più rapide
 B) raggiungere limiti di rivelabilità più bassi
 C) raggiungere un elevato intervallo di linearità
 D) usare con maggiore tranquillità lampade multielemento

22. Soluzione

Col fornetto di grafite si raggiungono limiti di rilevabilità più bassi rispetto alla fiamma dato che si opera in atmosfera inerte e si possono evitare le ossidazioni e la formazione di ossidi refrattari. (Risposta B)

23. Il potenziale chimico di un composto B rappresenta:

- A) il potenziale standard di B misurato in V (E°)
 B) la capacità che ha B di produrre lavoro utile a P costante
 C) la capacità che ha B di produrre lavoro utile a T costante
 D) la variazione di energia libera quando si aggiunge una mole di B ad un sistema infinitamente grande, a T e P costanti

23. Soluzione

Il potenziale chimico è la variazione di energia libera quando si aggiunge una mole di composto ad un sistema infinitamente grande, a T e P costanti, quindi si può interpretare come energia libera molare G° . (Risposta D)

24. Il volume di H_2SO_4 (0,125 M) che bisogna aggiungere ad una soluzione di HClO_4 (150 mL; con $\text{pH} = 1,07$), per ottenere una miscela con $\text{pH} = 0,95$ è pari a:

- A) 44,2 mL B) 29,5 mL C) 33,7 mL D) 15,75 mL

24. Soluzione

Le concentrazione $[\text{H}^+]$ di HClO_4 è: $10^{-\text{pH}} = 10^{-1,07} = 0,0851$ M. La concentrazione $[\text{H}^+]$ finale è: $10^{-0,95} = 0,112$ M. Semplifichiamo il problema immaginando che H_2SO_4 sia completamente dissociato e liberi 2 H^+ .

Le moli si conservano: $V_1C_1 + 2V_2C_2 = (V_1+V_2)C_3$ dove 1 è la soluzione di HClO_4 e 2 quella di H_2SO_4 .

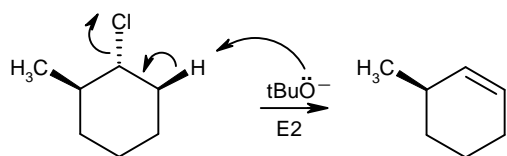
Chiamando x il volume V_2 si ha: $150 \cdot 0,0851 + 2x \cdot 0,125 = (150 + x) 0,112$

$12,765 + 0,250x = 16,8 + 0,112x$ quindi: $0,138x = 4,035$ $x = 29,2$ mL. (Risposta B)

25. Nella reazione E_2 il trans 1-cloro-2-metilcicloesano produce:

- A) 1-metilcicloesene B) 3-metilcicloesene C) 2-metilcicloesene D) metilencicloesano

25. Soluzione



La reazione di eliminazione E_2 avviene più velocemente con meccanismo anticoplanare e inoltre forma l'alchene più sostituito (regola di Saytzev). In questo caso, però, l'H dal lato del metile non è in posizione trans, il solo H in posizione trans è quello dal lato opposto al metile e così la reazione produce l'alchene meno sostituito: 3-metilcicloesene. (Risposta B)

26. Un composto X presenta uno spettro di massa con uno ione molecolare costituito da due picchi di intensità nel rapporto di 3:1 e distanziati di due unità di massa. Lo spettro NMR di questo composto mostra un tripletto a 1,35 ppm, un quadrupletto a 3,90 ppm e due doppietti nella zona degli aromatici, centrati rispettivamente a 6,68 ppm e 7,10 ppm. Indicare il composto più probabile tra i seguenti:

- A) Clc1ccc(CCO)cc1 B) Clc1ccc(COC)cc1 C) c1ccc(OCCBr)cc1 D) Clc1ccc(OCC)cc1

26. Soluzione

Il cloro ha due isotopi ^{35}Cl e ^{37}Cl con abbondanza relativa 3:1, mentre il rapporto tra gli isotopi del bromo è 1:1, questo esclude la molecola C.

I due doppietti nella zona degli H aromatici sono tipici di un benzene para disostituito (questo conferma l'esclusione della molecola C). L'assorbimento a 6,68 ppm di un doppietto aromatico indica un anello molto attivato (il benzene assorbe a 7,23 ppm), quindi indica l'anello D che ha un ossigeno legato all'anello.

Il tripletto e il quadrupletto a 1,35 e 3,90 ppm indicano un CH_3 e un CH_2 legati tra loro, quindi un gruppo etile che è presente solo nel composto D. (Risposta D)

27. Per una reazione del 1° ordine, la frazione di sostanza reagita dopo un tempo che è 4 volte quello di dimezzamento è:

- A) 15/16 B) 1/4 C) 3/4 D) 7/8

27. Soluzione

Dopo che sono trascorsi 4 tempi di dimezzamento, la sostanza è diventata: $1 \rightarrow 1/2 \rightarrow 1/4 \rightarrow 1/8 \rightarrow 1/16$.

La sostanza reagita è il complementare a 1 cioè 15/16. (Risposta A)

28. Il valore dell'energia libera standard di formazione di un composto:

- A) è l'indice della sua stabilità termodinamica in senso assoluto
 B) è l'indice della sua instabilità termodinamica in senso assoluto
 C) è l'indice della sua stabilità termodinamica relativamente alla possibilità di essere decomposto negli elementi da cui è formato
 D) può essere negativo se il composto tende a decomporsi negli elementi costitutivi

28. Soluzione

L'energia libera di formazione di un composto è l'indice della sua stabilità rispetto alla decomposizione negli elementi da cui è formato. Più è negativa, più il composto è stabile. (Risposta C)

29. Un pezzo di ghiaccio (2 g), inizialmente alla temperatura di fusione, viene fuso dal calore fornito da una sorgente che si trova a 30 °C. Se il ΔH di fusione del ghiaccio è 334,72 J/g, la variazione di entropia per l'universo è:

A) 2,45 J/K B) 0,24 J/K C) -2,21 J/K D) 1,0 J/K

29. Soluzione

Per il ghiaccio: $\Delta S_G = Q/T = (2 \cdot 334,72)/273 = +2,45 \text{ J/K}$. Per la sorgente: $\Delta S_S = -(2 \cdot 334,72)/303 = -2,21 \text{ J/K}$.
Per l'universo: $\Delta S_U = \Delta S_G + \Delta S_S = 2,45 - 2,21 = +0,24 \text{ J/K}$. (Risposta B)

30. Indica, tra le seguenti, le affermazioni corrette: L'assorbanza di una soluzione dipende da:

1) concentrazione; 2) temperatura; 3) λ della luce incidente; 4) materiale della cella; 5) natura del rivelatore; 6) lunghezza del cammino ottico.

A) 1, 2, 3, 4 B) 1, 2, 3, 6 C) 2, 4, 5 D) sono tutte corrette

30. Soluzione

Dato che: $A = \epsilon b c$ (dove b è la lunghezza del cammino ottico) l'affermazione 6 è corretta (A e C sono errate). Il materiale della cella e la natura del rivelatore vengono azzerati dalla taratura dello strumento. (Risposta B)

31. Il valore della tensione di vapore totale di una soluzione binaria a comportamento ideale:

A) è compreso tra i valori delle tensioni di vapore dei componenti puri
B) è indipendente dalla composizione ma dipende dalla T della soluzione
C) è minore dei valori delle tensioni di vapore dei componenti puri
D) è maggiore dei valori delle tensioni di vapore dei componenti puri

31. Soluzione

La tensione di vapore di una soluzione binaria ideale è: $P = x_A P_A + x_B P_B$ quindi è compreso tra i valori delle tensioni di vapore dei componenti puri in modo proporzionale alla frazione molare. (Risposta A)

32. Completa in modo corretto: gli ioni calcio Ca^{2+} sono necessari per la formazione del coagulo del sangue, perciò la somministrazione di:

A) EDTA o di ossalacetato impedisce la formazione del coagulo
B) EDTA ma non di ossalacetato impedisce la formazione del coagulo
C) ossalacetato ma non di EDTA impedisce la formazione del coagulo
D) citrato ma non di altre sostanze impedisce la formazione del coagulo

32. Soluzione

Gli ioni calcio sono complessati dall'EDTA, ma anche dal citrato che possiede tre carbossilati.

L'acido ossalacetico, invece, non è un complessante (ha un solo carbossile) ed è noto perchè nel ciclo di Krebs reagisce con l'acetil-CoA per formare acido citrico. (Risposta B)

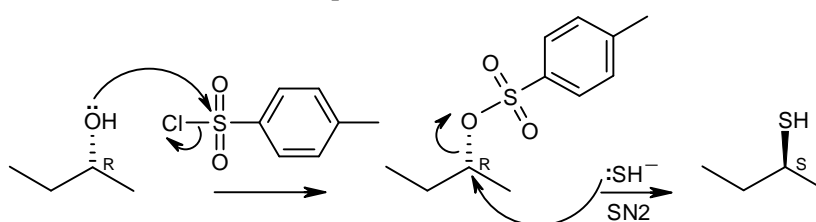
33. Se si fa reagire (2R)-2-butanol con cloruro di tosilato e il prodotto ottenuto con NaSH, si osserva che:

A) la prima reazione avviene con ritenzione di configurazione e la seconda con inversione
B) si forma un tiolo racemo
C) entrambe le reazioni avvengono con inversione di configurazione
D) si forma (2R)-2-butantiolo

33. Soluzione

La prima reazione trasforma l'ossigeno dell'alcol in un buon gruppo uscente. Avviene con ritenzione di configurazione perchè non coinvolge il carbonio stereogenico, è l'ossigeno dell'alcol che attacca il cloruro di tosilato.

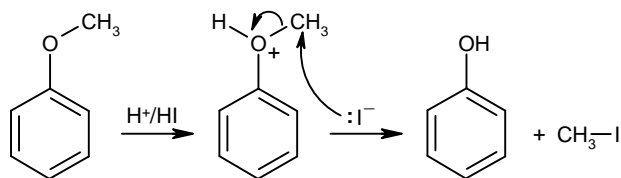
La seconda reazione è una $\text{S}_\text{N}2$ e avviene con inversione di configurazione: il gruppo uscente è l'anione dell'acido p-toluensolfonico. La molecola finale, quindi, è (2S)-butan-2-tiolo. (Risposta A)



34. I prodotti della reazione dell'anisolo (metossibenzene) con HI concentrato in eccesso sono:

- A) fenolo e ioduro di metile
- B) iodobenzene e ioduro di metile
- C) iodobenzene e metanolo
- D) 4-iodoanisolo

34. Soluzione



L'acido iodidrico scinde gli eteri formando inizialmente un alcol e uno ioduro, poi trasforma anche l'alcol in ioduro con una reazione di sostituzione nucleofila da parte di I^- . Qui, però, la seconda reazione non avviene perchè il fenolo non dà reazioni di sostituzione dell'OH per l'impedimento sterico dell'anello, quindi la reazione produce fenolo e ioduro di metile. (Risposta A)

35. Nell'assorbimento atomico che utilizza l'atomizzazione di fiamma o quella elettromagnetica:

- A) si possono avere solo interferenze spettrali
- B) si possono avere solo interferenze chimiche
- C) si possono avere sia interferenze spettrali che chimiche
- D) si possono avere sia interferenze spettrali che chimiche ma con l'atomizzazione di fiamma le interferenze spettrali sono molto più rilevanti

35. Soluzione

Nell'assorbimento atomico si possono avere sia interferenze spettrali che chimiche.

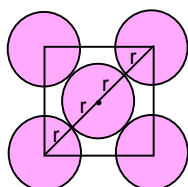
(Risposta C)

36. Sapendo che il raggio del rame metallico è pari a 128 pm e che il rame cristallizza nel sistema cubico a facce centrate, indicare, nell'ordine, il lato e il volume della cella elementare:

- A) $1,31 \cdot 10^{-5}$ pm e $4,75 \cdot 10^{-23}$ cm³
- B) 362 pm e $4,75 \cdot 10^{-23}$ cm³
- C) $1,31 \cdot 10^{-5}$ pm e $2,75 \cdot 10^{-23}$ cm³
- D) $4,75 \cdot 10^{-23}$ cm³ e $1,31 \cdot 10^{-5}$ pm

36. Soluzione

Solo la risposta B è sensata: A e C hanno il lato un milione di volte troppo piccolo, mentre D inverte il volume con la lunghezza. Per esercizio calcoliamo il lato della cella elementare. (Risposta B)



Nella cella cubica a facce centrate, gli atomi si toccano lungo la diagonale della faccia. Questa è la diagonale di un quadrato di lato l , quindi misura $l\sqrt{2}$. Sulla diagonale ci sono tre atomi (uno al centro e due ai vertici) che appoggiano 4 raggi sulla diagonale (1+2+1) quindi vale la relazione: $4r = l\sqrt{2}$ da cui: $l = 4r/\sqrt{2} = 128 \cdot 4/\sqrt{2} = 362$ pm.

37. Sapendo che il raggio del rame metallico è pari a 128 pm e che il rame cristallizza nel sistema cubico a facce centrate, indicare la densità del rame:

- A) 4,48 g/cm³
- B) 8,89 g/cm³
- C) 4,48 g/cm³ e ciascuna cella contiene 4 atomi
- D) 8,89 g/cm³ e ciascuna cella contiene 8 atomi

37. Soluzione

La densità è: $d = m/V$. La massa è quella degli atomi interni al cubo, il volume del cubo è l^3 ($l = 362 \cdot 10^{-10}$ cm).

Vi sono 8 atomi sui vertici del cubo, ma ognuno di questi è condiviso da 8 cubi (4 cubi condividono la mezza sfera inferiore e altri 4 quella superiore). In totale gli atomi sui vertici interni al cubo sono $8 \cdot 1/8 = 1$.

Vi sono 6 atomi al centro delle facce del cubo, ma ognuno di questi è condiviso da due cubi. In totale gli atomi sulle facce interni al cubo sono $6 \cdot 1/2 = 3$.

Complessivamente gli atomi interni al cubo sono 4 (1 sui vertici + 3 sulle facce). La loro massa è: $4 \cdot M_{Cu}/N$.

La densità è quindi: $d = (4 \cdot M_{Cu}/N)/l^3 = 4 \cdot 63,55/6,022 \cdot 10^{23} \cdot (362 \cdot 10^{-10})^3$

$d = 254,2/6,022 \cdot 10^{23} \cdot 4,744 \cdot 10^{-23} = 254,2/28,57 = 8,89$ g/cm³.

(Risposta B)

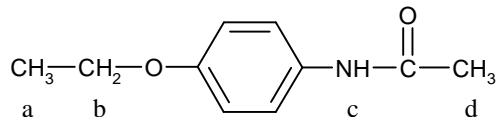
38. Nelle pile a concentrazione la *fem*:

- A) dipende in modo trascurabile dal ΔU B) quasi esclusivamente dal ΔH
 C) quasi esclusivamente dal fattore $-\Delta S$ D) solamente da T

38. Soluzione

Nelle pile a concentrazione vi sono le stesse specie nelle due semicelle quindi il ΔH° della reazione, che è legato alla differenza tra i ΔH° di formazione delle specie, è zero e il ΔH alle concentrazioni reali è comunque vicino a zero. Il ΔS , invece, dipende dal disordine molecolare o dal numero di microstati possibili, e non è zero perchè la soluzione più diluita ha entropia maggiore quindi $-nF\Delta E = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx -T\Delta S$. (Risposta C)

39. Indicare la molteplicità dei segnali $^1\text{H-NMR}$ per la seguente molecola:



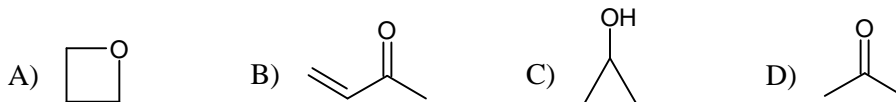
- A) a: tripletto; b: doppietto; c: singoletto; d: tripletto
 B) a: doppietto; b: doppietto; c: singoletto; d: tripletto
 C) a: tripletto; b: quartetto; c: singoletto; d: singoletto
 D) a: quintetto; b: quintetto; c: singoletto; d: quartetto

39. Soluzione

La molteplicità dei segnali è uguale al numero di idrogeni vicini più uno (con zero idrogeni vicini si ha un singoletto). Quindi il segnale a) è un tripletto ($2 H_v + 1 = 3$). Il segnale b) è un quartetto ($3 H_v + 1 = 4$).

I segnali c) e d) sono entrambi singoletti ($0 H_v + 1 = 1$). (Risposta C)

40. Un composto di formula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ mostra nello spettro IR picchi significativi solo nelle regioni a 3600 e 1020 cm^{-1} . Questi dati sono in accordo solo con la struttura di:



40. Soluzione

A 3400 cm^{-1} vi è lo stretching del legame O-H degli alcoli, un segnale caratteristico, largo (per la presenza del legame a H, diverso su ogni molecola) e arrotondato. A 1020 cm^{-1} vi è lo stretching del legame C-O degli alcoli primari (intorno a 1100 quello dei secondari) e degli eteri. Questi dati sono compatibili solo con l'alcol C, mentre l'etere A darebbe il segnale a 1020 cm^{-1} , ma non quello a 3400 cm^{-1} . (Risposta C)

41. Un campione (1,000 g), contenente solo NaOH e Na_2CO_3 , viene titolato con HCl (43,25 mL; 0,500 M) in presenza di metilarancio. Questa operazione permette di sapere che il campione contiene il:

- A) 60% di Na_2CO_3 e il 40% di NaOH B) 55% di Na_2CO_3 e il 45% di NaOH
 C) 45% di Na_2CO_3 e il 55% di NaOH D) 50% di Na_2CO_3 e il 50% di NaOH

41. Soluzione

Il viraggio del metilarancio avviene intorno a pH 3,5 e così ci garantisce di aver titolato sia NaOH sia Na_2CO_3 formando H_2O e H_2CO_3 e CO_2 . Le moli di HCl usate sono: $n = M \cdot V = 0,5 \cdot 43,25 = 21,625 \text{ mmol}$.

La massa molare di NaOH è: $23 + 17 = 40 \text{ g/mol}$. La massa molare di Na_2CO_3 è: $23 \cdot 2 + 12 + 48 = 106 \text{ g/mol}$

Chiamando x i milligrammi di NaOH, le millimoli sono: $x/40 + 2(1000-x)/106 = 21,625 \text{ mmol}$

$$53x + 40000 - 40x = 45845 \quad 13x = 5845 \quad \text{da cui: } x = 450 \text{ mg (NaOH = 45\%)}$$

(Risposta B)

42. Il coefficiente di attività f dello ione Ag^+ :

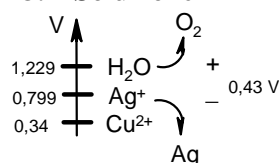
- A) è sempre un numero intero B) può anche essere < 0
 C) si calcola con l'equazione di Debye-Huckel D) non si può calcolare con l'equazione di Nernst

42. Soluzione

L'equazione di Debye-Huckel è dedicata al calcolo del coefficiente di attività che risulta dipendente dalla temperatura, dalla carica dello ione e dalla forza ionica della soluzione. L'attività, quindi è proporzionale alla concentrazione attraverso il fattore f , e risulta un po' inferiore alla concentrazione a causa delle interazioni ioniche in soluzione. (Risposta C)

43. Si vuole fare l'elettrodeposizione analitica dell'Ag da una soluzione contenente 0,1 mol/L di Ag^+ ($E^\circ = 0,799 \text{ V}$) e 0,1 mol/L di Cu^{2+} ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$). Il potenziale catodico, trascurando le sovratensioni, dovrà essere:
 A) 0,44 V B) 0,16 V C) 0,62 V D) 0,82 V

43. Soluzione



In questa elettrolisi, la specie che si riduce è Ag^+ , la specie che si ossida è l'ossigeno dell'acqua ($E^\circ = 1,229 \text{ V}$)
 $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$

$$E(\text{ossigeno}) = E^\circ + (0,059/4) \log [\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2} = 1,229 + 0,0148 \log 0,21 = +1,22 \text{ V}$$

$$\text{Il potenziale dell'argento è: } E = E^\circ + 0,059 \log [\text{Ag}^+] = 0,799 + 0,059 \log 0,1 = +0,74 \text{ V}$$

$$\text{Il potenziale del rame è: } E = E^\circ + (0,059/2) \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,0295 \log 0,1 = +0,31 \text{ V}$$

Applicando al catodo un potenziale negativo, gli ioni Ag^+ si riducono formando argento metallico. Il potenziale da applicare deve essere (a pH 0) di $-(1,22 - 0,74) = -0,48 \text{ V}$. (Risposta A)

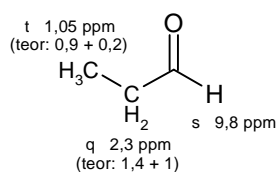
Possiamo considerare finita la determinazione dell' Ag^+ quando la quantità di Ag^+ in soluzione sarà diminuita di 10^4 volte cioè con $[\text{Ag}^+] = 0,1 \cdot 10^{-4} = 10^{-5} \text{ M}$. A quel punto il potenziale dell'argento sarà:

$E = E^\circ + 0,059 \log [\text{Ag}^+] = 0,799 + 0,059 \log 10^{-5} = +0,504 \text{ V}$ un potenziale superiore a quello del rame, quindi Cu^{2+} non interferisce con l'analisi.

44. Un composto di formula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ mostra nello spettro NMR un tripletto (integrante per 3H; $J = 7,0 \text{ Hz}$) a 1,05 ppm; un quartetto leggermente sdoppiato (integrante per 2H; $J = 7,0 \text{ Hz}$) a 2,3 ppm e un singoletto allargato (integrante 1H) a 9,77 ppm. Questi dati sono in accordo con la struttura:



44. Soluzione



Anche senza disporre dei dati sull'integrazione e sulla costante di accoppiamento J , lo spettro è facilmente attribuibile all'alchide D. Infatti il tripletto e il quartetto sono tipici di un gruppo etile (il tripletto è vicino a 2 H, il quartetto è vicino a 3 H). La molecola, quindi, deve possedere un gruppo $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ come la molecola D. Inoltre il singoletto a 9,77 ppm è tipico di un'alchide. (Risposta D)

45. Indicare la coppia acido-base che meglio mantiene un pH = 9 in una soluzione acquosa:
 A) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ B) $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ C) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ D) $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$

45. Soluzione

Le coppie acido/base deboli formano una soluzione tampone che agisce in modo ottimale intorno al pK_a dell'acido debole. $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,3$; $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$; $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$; $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$. La coppia che tampona in modo efficace a pH 9 è $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ che ha il $\text{pK}_a = 9,3$. (Risposta A)

46. Una soluzione di un sale poco solubile A_2B ha una pressione osmotica di 0,295 atm, a 300 K. Indicare la K_{ps} del sale:

- A) $6,3 \cdot 10^{-8}$ B) $6,86 \cdot 10^{-6}$ C) $1,71 \cdot 10^{-6}$ D) $2,54 \cdot 10^{-7}$

46. Soluzione

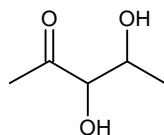
La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas: $P = (n/V) RT = M RT$.

Da cui: $M = P/RT = 0,295/(0,0821 \cdot 300) = 0,01198 \text{ mol/L}$.

La dissociazione è: $\text{A}_2\text{B} \rightarrow 2 \text{A} + \text{B}$ da cui: $2s + s = 3s = 0,01198$ quindi: $s = 3,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

$$K_{ps} = [\text{A}]^2 [\text{B}] = (2s)^2 s = 4s^3 = 4(3,99 \cdot 10^{-3})^3 = 2,54 \cdot 10^{-7}. \quad (\text{Risposta D})$$

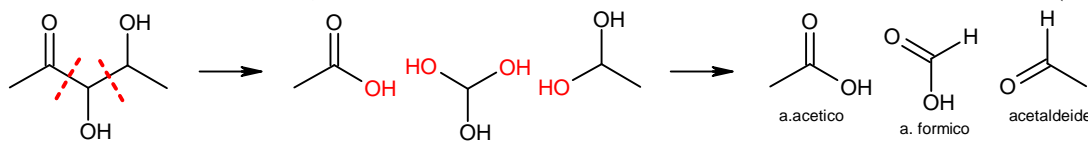
47. Indicare quali molecole si ottengono trattando con HIO_4 la seguente molecola:



- A) acido acetico, acido formico e acetaldeide
 B) acido acetico, acido ossalico e acido formico
 C) acetaldeide e formaldeide
 D) acido acetico, acetaldeide e formaldeide

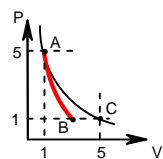
47. Soluzione

L'acido periodico ossida le molecole tagliando il legame tra due ossidrilici o tra un ossidrilico e un carbonile e inserisce nei legami troncati un ossidrilico per parte. La molecola del problema viene tagliata in due punti e si formano tre frammenti: acido acetico, acido formico e acetaldeide. (Risposta A)



48. Se un definito volume di N_2 (1,00 L), inizialmente a 25°C e 5,00 atm, viene espanso adiabaticamente fino ad 1,00 atm, il volume finale è di:

- A) 1,25 L
B) 5,00 L
C) 1,44 L
D) 3,15 L

48. Soluzione

Si può rispondere D a questa domanda senza fare calcoli complessi.

Infatti, se consideriamo l'espansione isoterma $A \rightarrow C$, si ottiene: $P_A V_A = P_C V_C$

da cui: $V_C = P_A V_A / P_C = 5,0 \cdot 1,0 / 1,0 = 5,0$ L. Il volume finale V_C dell'isoterma è 5,0 L.

L'espansione adiabatica $A \rightarrow B$ è più ripida dell'isoterma (curva rossa) e si può valutare in modo approssimato nel grafico che il volume finale V_B è circa a metà tra 1 e 5 quindi è circa 3 L.

Le risposte A, B, C sono senz'altro errate, resta solo la risposta D.

(Risposta D)

Per esercizio calcoliamo il volume finale.

In una trasformazione adiabatica vale: $PV^\gamma = k$ da cui: $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$ $\frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^\gamma$ $\frac{V_B}{V_A} = \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{1/\gamma}$

In una molecola biatomica come N_2 si ha: $c_v = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$; $c_p = c_v + R = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$

Dato che $\gamma = c_p / c_v = 7/5$ $1/\gamma = 5/7$ si ottiene: $V_B = V_A \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{5/7} = 1,0 (5)^{5/7} = 3,15$ L.

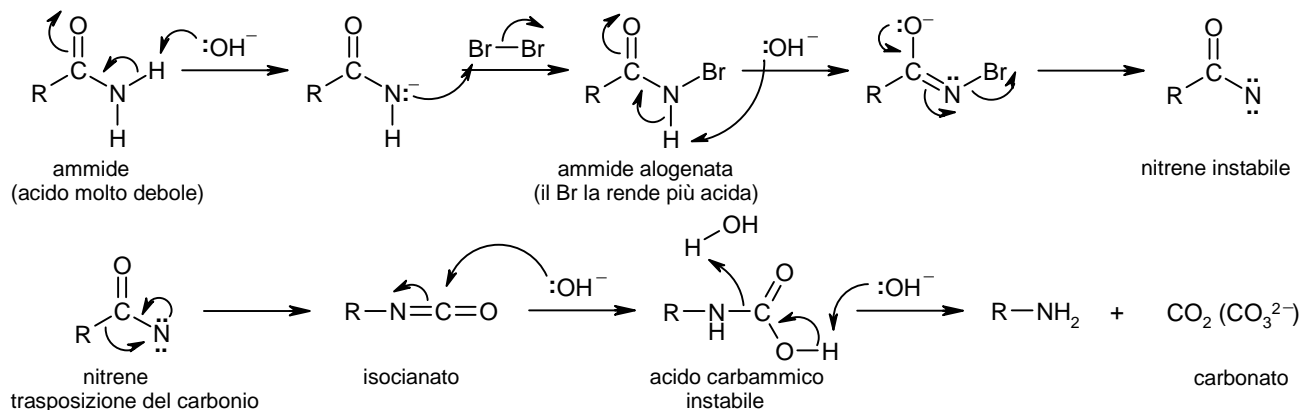
49. Nella degradazione di Hofmann delle ammidi ad ammine si forma come intermedio:

- A) un cianato che idrolizza anche a carbossilato
B) un cianato che forma anche un carbonato
C) un isocianato che forma anche un carbonato
D) un isocianato che forma anche un nitrile

49. Soluzione

Durante la degradazione di Hofmann si forma un intermedio instabile, il nitrene, che traspone e forma un isocianato. Anche questa è una molecola instabile in ambiente acquoso basico e subito reagisce con OH^- formando un acido carbammico. Questa è un'altra molecola instabile che rapidamente decarbossila formando un'ammina e CO_2 che in ambiente basico è catturata come carbonato.

(Risposta C)

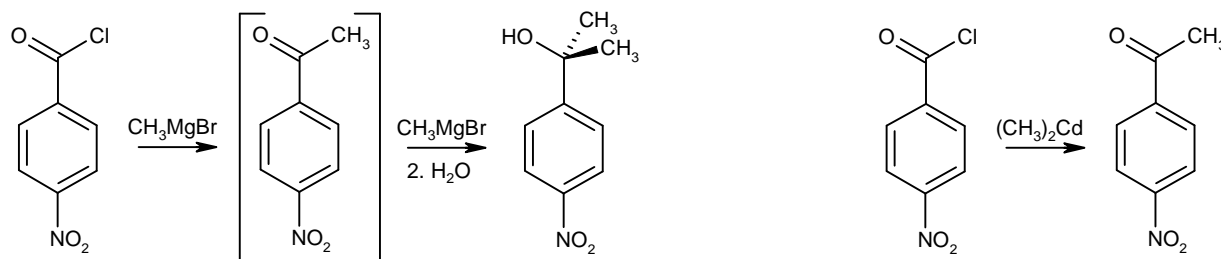


50. La trasformazione del cloruro di p-nitrobenzoile in p-nitroacetofenone si può effettuare con:
 A) CH_3MgCl B) $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ C) CH_3MgCl oppure $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ D) CH_3Cl

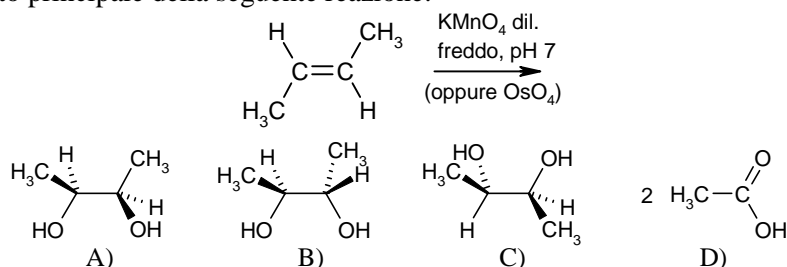
50. Soluzione

I reattivi di Grignard sono composti organometallici molto reattivi. Se vengono fatti reagire con un alogenuro acilico come il cloruro di p-nitrobenzoile, formano un chetone, ma la reazione non si ferma e il Grignard attacca subito il chetone intermedio formando un alcol terziario.

Se, però, si usa un composto rame-organico o cadmio-organico (composti organometallici poco reattivi) questo reagisce con il cloruro acilico (molto reattivo) formando il chetone, ma non è in grado di reagire col chetone che così può essere isolato. (Risposta B)



51. Indicare il prodotto principale della seguente reazione:



51. Soluzione

Il permanganato diluito freddo a pH 7 trasforma gli alcheni in dioli con un attacco sin. La sola molecola in cui i due OH sono legati dalla stessa parte del vecchio piano dell'alchene, in cui si trovano i CH_3 in posizione trans, è la molecola B. Nelle molecole A e C, se si pongono gli OH in cis, si vedono i CH_3 in posizione cis e non trans.

Le due molecole D, invece, si ottengono se l'ossidazione del KMnO_4 prosegue e taglia la molecola in corrispondenza del doppio legame (come l'ozonolisi), questa reazione avviene a pH acido a caldo. (Risposta B)

52. L'analisi gascromatografica di una miscela di tre sostanze note A, B e C, evidenzia la presenza dei picchi relativi alle sostanze con le seguenti aree in unità arbitrarie: 25,5 per A; 40,8 per B e 57,3 per C. I fattori di risposta relativi alle tre sostanze sono 0,78 per A, 0,73 per B e 0,71 per C. Se ne deduce che la composizione della miscela è:

- A) A = 20%; B = 30%; C = 50%. B) A = 22%; B = 33%; C = 45%
 C) A = 26%; B = 41%; C = 57% D) A = 33%; B = 22%; C = 45%

52. Soluzione

Correggendo le aree con i fattori di risposta si ottiene: (A) $25,5 \cdot 0,78 = 19,89$; (B) $40,8 \cdot 0,73 = 29,78$;
 (C) $57,3 \cdot 0,71 = 40,68$. L'area totale è: $19,89 + 29,78 + 40,68 = 90,35$. Le percentuali sono:

- (A) $19,89/90,35 = 22\%$; (B) $29,78/90,35 = 33\%$; (C) $40,68/90,35 = 45\%$. (Risposta B)

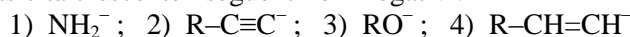
53. La densità di un corpo è:

- A) una proprietà intensiva e quindi indipendente dalle dimensioni di questo
 B) diversa nella cella elementare
 C) data dal volume per unità di massa del corpo
 D) dipendente dalle dimensioni del corpo

53. Soluzione

La densità è una proprietà intensiva e quindi indipendente dalle dimensioni del corpo. (Risposta A)

54. Sistemare in ordine di basicità crescente i seguenti ioni negativi:



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

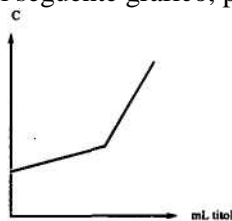
54. Soluzione

Il meno basico è l'alcolossido RO^- (pK_a 18); poi viene l'acetiluro $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ (pK_a 26); poi l'amide NH_2^- (pK_a 36); infine l'anione vinilico $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}^-$ (pK_a 45). (Risposta D)

55. Date le seguenti conducibilità ioniche molari limite Λ° , a 25°C , in S cm^2 :

Ione	Ag^+	NO_3^-	Na^+	K^+	I^-	Li^+
Λ°	62	71,4	50	73,5	76,8	38,7

la titolazione conduttometrica, rappresentata dal seguente grafico, può riguardare una soluzione di:

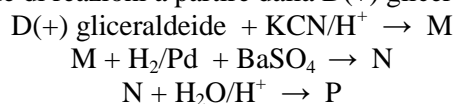


- A) AgNO_3 titolato con NaI
 B) AgNO_3 titolato con KI
 C) LiI titolato con AgNO_3
 D) NaI titolato con AgNO_3

55. Soluzione

In tutte le reazioni precipita AgI . Nelle reazioni A, C, D la conducibilità diminuisce durante la prima fase della titolazione, quindi sono da scartare, infatti, nella reazione A: Ag^+ (62) è sostituito da Na^+ (50); nella reazioni C e D: I^- (76,8) è sostituito da NO_3^- (71,4). Solo nella reazione B la conducibilità iniziale aumenta perchè: Ag^+ (62) è sostituito da K^+ (73,5). In B, inoltre, dopo il punto equivalente, la conducibilità aumenta in modo vistoso perchè si aggiunge un sale con maggiore conducibilità KI ($73,5 + 76,8$) contro AgNO_3 ($62 + 71,4$). (Risposta B)

56. In una sintesi si effettua una serie di reazioni a partire dalla D(+) gliceraldeide:

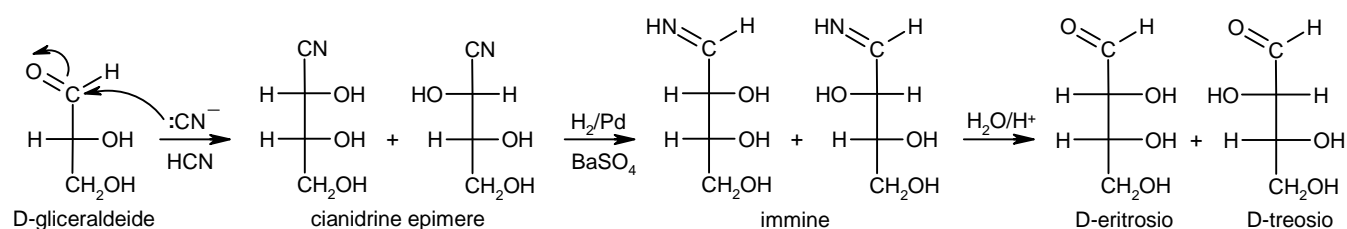


Indicare il prodotto finale P delle reazioni:

- A) 2 aldotetrosi diastereomeri
 B) 2 aldimmine raceme
 C) 2 aldotetrosi enantiomeri
 D) 1 aldonolattone

56. Soluzione

La reazione proposta è una variante dell'allungamento di catena di Kiliani-Fischer. In quella reazione i nitrili delle due cianidrine epimere vengono idrolizzati ad acidi carbossilici e poi questi vengono ridotti ad aldeide passando per il lattone intermedio. Qui la procedura è semplificata: si riduce direttamente il nitrile delle cianidrine che diventa immina. Questa poi si idrolizza formando l'aldeide finale. Si ottengono quindi due aldotetrosi epimeri sul C2, quindi due diastereoisomeri: D-eritrosio e D-treosio. (Risposta A)



57. Gli spettri di emissione, di assorbimento e di fluorescenza di atomi gassosi sono:

- A) costituiti da righe larghe ma ben definite dovute alle transizioni degli elettroni più esterni
- B) costituiti da righe strette e ben definite dovute alle transizioni degli elettroni più esterni
- C) costituiti da righe strette e ben definite dovute alle transizioni degli elettroni più interni
- D) costituiti da righe larghe ma ben definite dovute alle transizioni degli elettroni più interni

57. Soluzione

Gli spettri degli atomi gassosi sono costituiti da righe perchè non si sovrappongono sottolivelli rotazionali e vibrazionali. Gli elettroni delle transizioni nell'UV-Vis sono quelli esterni. Per coinvolgere elettroni interni bisogna usare radiazioni più energetiche come i raggi X. (Risposta B)

58. Indicare le affermazioni corrette riferite alla transaminazione:

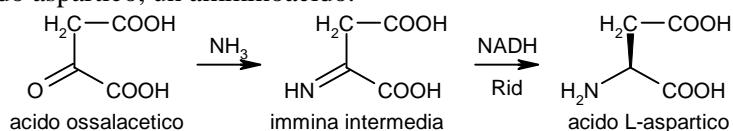
- 1) è il trasferimento enzimatico di un gruppo amminico da un α -amminoacido ad un α -chetoacido
 - 2) procede attraverso una serie di intermedi imminici
 - 3) permette di trasformare l'ossalacetato in malato
 - 4) permette di trasformare l'ossalacetato in aspartato
 - 5) permette di trasformare l'ossalacetato in glutammato
- A) 1, 2, 3
 - B) 1, 2, 4
 - C) 2, 5
 - D) 1, 2, 5

58. Soluzione

La transaminazione è il trasferimento enzimatico di un gruppo amminico da un α -amminoacido ad un α -chetoacido. Quando il gruppo amminico si somma al chetone, si forma un'immina intermedia che poi è ridotta ad ammina (le affermazioni 1 e 2 sono corrette).

L'affermazione 3 è errata perchè l'acido malico ha un gruppo OH che, se viene ossidato, forma il carbonile dell'acido ossalacetico, quindi non c'entrano gruppi amminici.

L'affermazione 4 è corretta (quindi la 5 è errata) infatti, mettendo un'ammina al posto del carbonile dell'acido ossalacetico si ottiene acido aspartico, un amminoacido. (Risposta B)



59. Riconoscere le reazioni a cui può dar luogo il pentan-2-olo:

- 1) reagisce con I_2 e OH^-
 - 2) si riduce con LiAlH_4
 - 3) con CH_3MgBr dà un etere
 - 4) con NaOH dà un sale
- A) 1
 - B) 1, 2
 - C) 3, 4
 - D) 1, 2, 3, 4

59. Soluzione

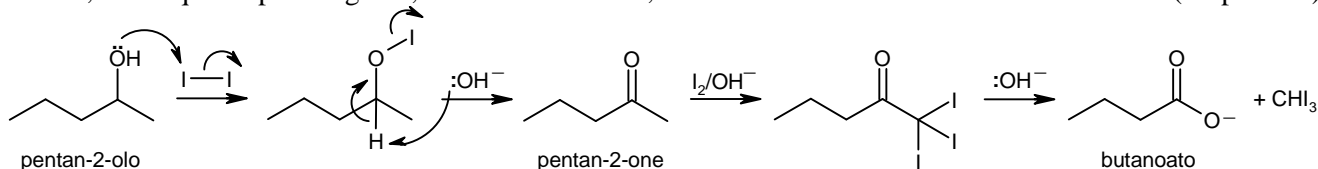
La prima reazione è errata: è tipica dei chetoni che si alogenano in alfa

La seconda reazione è errata: il LiAlH_4 riduce i chetoni ad alcoli, ma gli alcoli non si riducono ulteriormente.

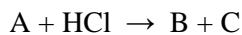
La terza reazione è errata: il Grignard trasforma l'alcol in alcossido.

La quarta reazione è errata: NaOH non è abbastanza basico per trasformare l'alcol in alcossido.

Tutte le reazioni sembrano errate, però, riconsiderando la prima reazione, se lo iodio riesce ad ossidare l'alcol a chetone, allora questo può reagire e, come metilchetone, dà la reazione iodoformio. (Risposta A)



60. Una sostanza A, destrogira, si combina con HCl secondo la reazione:



per dare B + C otticamente inattivi. Dai seguenti dati, relativi al tempo t e al potere rotatorio α :

t	0	10	20	30	50
α	50	43	37	31,85	23,61

Si può calcolare che la reazione studiata è di:

- A) 2° ordine
- B) ordine 0
- C) 1° ordine
- D) ordine frazionario

60. Soluzione

Il potere rotatorio (α) è proporzionale alla concentrazione (C): $\alpha = \alpha^\circ b C$

Dopo i primi 10 minuti il rapporto tra le concentrazioni (C/C_0) è: $43/50 = 0,86$.

In altri 10 minuti il rapporto (C/C_0) diventa diventa: $37/43 = 0,86$.

Nei terzi 10 minuti il rapporto (C/C_0) diventa: $31,85/37 = 0,86$.

La reazione, quindi è del 1° ordine perchè la concentrazione in tempi uguali (t) scende sempre di una stessa percentuale (C/C_0). La legge cinetica del primo ordine, infatti, è: $\ln(C_0/C) = kt$ oppure $\ln(C/C_0) = -kt$
in cui il rapporto C/C_0 è proporzionale al tempo t. (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato