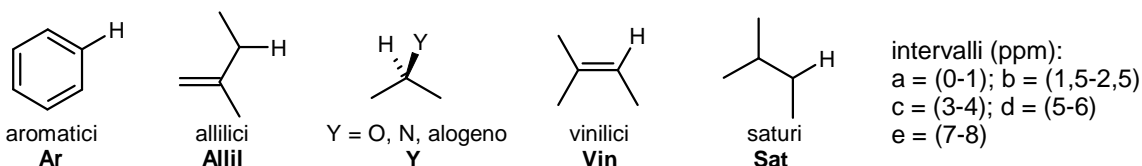


Giochi della Chimica 2005

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Quando si parla in generale della spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ si dice che molti degli assorbimenti di ^1H avvengono nell'intervallo 0-10 ppm che può essere diviso in 5 regioni ciascuna delle quali contiene uno dei seguenti tipi di protoni:



Indicare gli abbinamenti corretti:

- A) Ar (a) Vin (b) Y (c) Allil (d) Sat (e)
 B) Ar (d) Vin (e) Y (c) Allil (b) Sat (a)
 C) Ar (e) Vin (d) Y (c) Allil (b) Sat (a)
 D) Ar (a) Vin (d) Y (c) Allil (b) Sat (e)

1. Soluzione

Gli idrogeni alchilici primari, secondari e terziari assorbono (scalati di 0,4 ppm) a 0,9 1,3 1,7 ppm (a?)

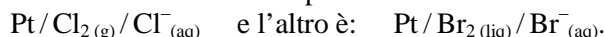
Gli idrogeni allilici sono spostati in avanti di 1 ppm, quindi, assorbono a 1,9 2,3 2,7 ppm (b)

Gli idrogeni vicini a O, Cl e Br sono spostati in avanti di 2 ppm, quindi assorbono a 2,9 3,3 3,7 ppm (c)

Gli idrogeni vinilici assorbono tra 5 e 6 ppm (d)

Gli idrogeni aromatici assorbono tra 6,8 e 8 ppm a seconda che l'anello sia attivato o disattivato (e). (Risposta C)

2. Tenendo conto solo della posizione nella tavola periodica, o di quanto reso ufficialmente disponibile durante la prova, indicare il diagramma di cella e la reazione complessiva di una cella in cui un elettrodo è:



- A) $\text{Pt} / \text{Br}_2(\text{liq}) / \text{Br}^-(\text{aq}) // 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Pt}$; per la reazione: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{liq})$
 B) $\text{Pt} / \text{Br}_2(\text{liq}) / \text{Br}^-(\text{aq}) // \text{Cl}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Pt}$; per la reazione: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{liq})$
 C) $\text{Pt} / \text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq}) // \text{Br}^-(\text{aq}) / \text{Br}_2(\text{liq}) / \text{Pt}$; per la reazione: $\text{Br}_2(\text{liq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 D) $\text{Pt} / \text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq}) // 2 \text{Br}^-(\text{aq}) / \text{Br}_2(\text{liq}) / \text{Pt}$; per la reazione: $\text{Br}_2(\text{liq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

2. Soluzione

Il cloro ha una maggiore tendenza a ridursi del bromo (e ancor di più dello iodio): $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$.

La reazione spontanea è: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{liq})$

$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{cloro}} - E_{\text{bromo}}$ La pila è: $\text{Pt}(1) // (2) / \text{Pt} \quad \text{Pt} / \text{Br}_2(\text{liq}) / \text{Br}^-(\text{aq}) // \text{Cl}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Pt}$. (Risposta B)

3. Uno studente riscalda una quantità nota di sale di Epsom ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 246,48$) in un crogiolo fino a massa costante a 600 °C. Egli scrive nel suo quaderno i seguenti risultati:

Massa del crogiolo = 20,465 g;

Massa del crogiolo + sale di Epsom = 25,395 g;

Massa finale del crogiolo + sale di Epsom = 23,593 g. Pertanto la formula del sale residuo è:

- A) MgSO_4 B) $\text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ C) $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ D) $\text{MgSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

3. Soluzione

La massa del sale di Epsom è: $25,395 - 20,465 = 4,93$ g. Le moli sono: $4,93/246,48 = 20,00$ mmol.

La massa di acqua persa è: $25,395 - 23,593 = 1,802$ g. Le moli di acqua persa sono: $1,802/18 = 100$ mmol.

Per ogni mole di sale sono state perse $100/20 = 5$ mol di H_2O . Il sale finale è: $\text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (Risposta B)

4. Indica la riga che riporta le specie in ordine ERRATO di raggio atomico o ionico decrescente.

- A) $\text{Li} > \text{Be} > \text{B}$
 B) $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$
 C) $\text{P}^{3-} > \text{S}^{2-} > \text{Cl}^-$
 D) $\text{Cl} > \text{Ar} > \text{K}$

4. Soluzione

La serie non decrescente è $\text{Cl} > \text{Ar} > \text{K}$ Il raggio decresce da Cl ad Ar, ultimo elemento del periodo, ma poi, passando al periodo successivo, aumenta con K che ha l'ultimo elettrone nel nuovo guscio. (Risposta D)

5. Indicare la soluzione con la minore conduttività tra quelle ottenute mescolando le coppie di soluzioni (0,1 M) riportate sotto nei rapporti in volume indicati:

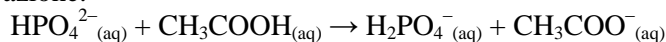
- A) HCl, NaOH, 1 : 1
 B) AgNO₃, NaCl, 1 : 1
 C) Na₂CO₃, HCl, 1 : 2
 D) H₂SO₄, Ba(OH)₂, 1 : 1

5. Soluzione

Dato che BaSO₄ è un sale poco solubile ($K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) e H⁺ e OH⁻ formano acqua, la soluzione D è quella con la conducibilità minore. Anche in B si forma un sale poco solubile, AgCl, ma Na⁺ e NO₃⁻ conducono.

In A e C, dopo la reazione tra H⁺ e OH⁻ restano Na⁺ e Cl⁻ che conducono. (Risposta D)

6. Considera la seguente reazione:



Se per questa reazione $K_c = 290$, la base più forte presente nella miscela all'equilibrio è:

- A) H₂O B) HPO₄²⁻ C) CH₃COO⁻ D) H₂PO₄⁻

6. Soluzione

La base a sinistra è HPO₄²⁻, a destra è CH₃COO⁻. Se la reazione è spostata a destra ($K = 290$), significa che HPO₄²⁻ è una base più forte e cattura l'H⁺ contendendolo a CH₃COO⁻. (Risposta B)

7. Nell'elettrolisi del cloruro di sodio fuso, la reazione all'anodo è:

- A) Na → Na⁺ + e⁻
 B) Na⁺ + e⁻ → Na
 C) 2 Cl⁻ → Cl₂ + 2 e⁻
 D) Cl₂ + 2 e⁻ → 2 Cl⁻

7. Soluzione

La reazione all'anodo è sempre un'ossidazione (a-o vocali). Tra Na⁺ e Cl⁻, la specie che si ossida è Cl⁻ che perde un elettrone e diventa Cl₂ (2 Cl⁻ → Cl₂ + 2 e⁻). (Risposta C)

8. Nella tabella riportata sotto sono descritte alcune prove fatte per valutare la solubilità di alcuni solidi. Indicare quale potrebbe essere l'ossido di rame(II).

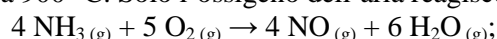
Sost.	Aspetto	Solubilità in acqua	Solubilità in HNO ₃ 2M
A)	Cristalli blu	Si scioglie e dà una soluzione blu	Si scioglie e dà una soluzione blu
B)	Polvere bianca	Insolubile	Si scioglie e dà una soluzione blu
C)	Pellets arancio scuro	Insolubile	Si scioglie e dà una soluzione blu e un gas bruno
D)	Polvere verde	Insolubile	Si scioglie e dà una soluzione blu e un gas incolore

8. Soluzione

CuO è una polvere nera che si usa nell'analisi elementare organica per la ricerca di carbonio e idrogeno. Il campione viene mescolato in una provetta con CuO e arroventato. Il rame si riduce a rame metallico, mentre il carbonio si ossida a CO₂ che viene catturata in una soluzione di BaSO₄, l'idrogeno forma H₂O che condensa sulle pareti di vetro della provetta. CuO è insolubile in acqua e con HNO₃ forma nitrato rameico blu solubile senza formare un gas bruno (NO₂) che si formerebbe se l'acido nitrico fosse ridotto ossidando il rame metallico.

Se nella risposta B ci fosse polvere nera invece che bianca, B sarebbe esatta. (Risposta ?)

9. Il primo stadio della produzione di acido nitrico comporta la reazione di NH₃ e aria su un catalizzatore costituito da una reticella di platino a 900 °C. Solo l'ossigeno dell'aria reagisce con NH₃ secondo la reazione:



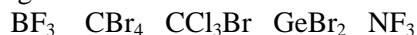
$\Delta H = -950 \text{ kJ mol}^{-1}$. Indicare quale delle seguenti azioni può aumentare la resa dell'ossido di azoto.

- A) un aumento della P B) essiccamento dei reagenti usati
 C) innalzamento della T D) aggiunta di azoto alla miscela di reazione

9. Soluzione

Un aumento di P sposta la reazione a sinistra dove ci sono meno molecole gassose. Anche un aumento di T sposta la reazione a sinistra dato che la reazione è esotermica. Resta solo l'opzione B. (Risposta B)

10. Indicare le molecole polari tra le seguenti:



- A) solo CCl_3Br
 B) solo NF_3
 C) sia BF_3 che NF_3
 D) NF_3 , GeBr_2 e CCl_3Br

10. Soluzione

BF_3 (planare trigonale) e CBr_4 (tetraedrica) sono sicuramente apolari. CCl_3Br (tetraedrica, ma con un atomo diverso) e NF_3 (piramidale trigonale come NH_3) sono sicuramente polari. La risposta si decide su GeBr_2 . Il germanio è nello stesso gruppo del carbonio, ha 4 elettroni esterni. Secondo la teoria VSEPR, usa due elettroni per legare i due atomi di bromo, gli resta una coppia di non legame. Le tre coppie di elettroni si dispongono nel piano a 120° . La coppia di non legame occupa più spazio e comprime il legame Br-Ge-Br in un angolo minore di 120° . La molecola è comunque angolata e polare. (Risposta D)

11. Indicare la coppia di valori che riportano la frazione molare di solvente e soluto in una soluzione di saccarosio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) preparata sciogliendo 5,0 g di zucchero in 100,0 mL di acqua (w):

- A) $X_{\text{sacc}} = 0,9974$; $X_{\text{w}} = 0,0026$
 B) $X_{\text{w}} = 0,9974$; $X_{\text{sacc}} = 0,0026$
 C) $X_{\text{w}} = 1,0073$; $X_{\text{sacc}} = 0,0026$
 D) $X_{\text{w}} = 0,1973$; $X_{\text{sacc}} = 0,0226$

11. Soluzione

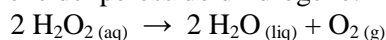
La massa molare di $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ è: $12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16 = 342$ g/mol. Le sue moli sono: $5,0/342 = 0,0146$ mol.

La massa molare dell'acqua è 18 g/mol. Le moli di acqua sono: $100/18 = 5,556$ mol.

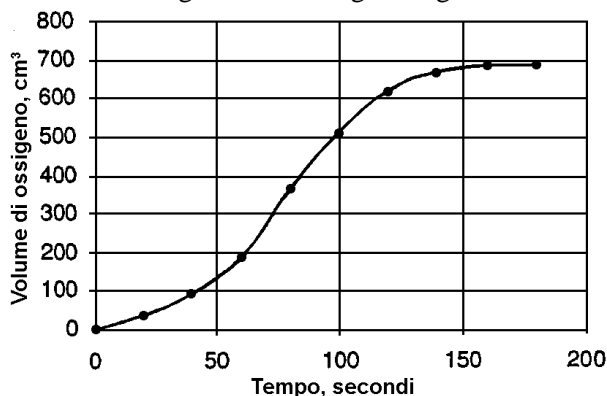
La frazione molare dell'acqua è: $5,556/(0,0146 + 5,556) = 0,9974$.

(Risposta B)

12. Uno studente studia la decomposizione del perossido di idrogeno:



Usando ossido di Mn(IV) come catalizzatore egli ottiene il seguente grafico:



Si deduce che la velocità, durante il processo:

- A) cambia
 B) aumenta
 C) diminuisce
 D) è del primo ordine

12. Soluzione

La velocità all'inizio aumenta e poi diminuisce fino a diventare zero.

(Risposta A)

13. 250,00 mL di una bella soluzione blu-violetto è stata preparata sciogliendo 17,912 g di $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 716,478$) in acqua. La soluzione contiene:

- A) 1,300 g di Cr^{3+}
 B) 0,300 mol di SO_4^{2-}
 C) 8,107 g di H_2O
 D) $39,219 \text{ g L}^{-1}$ di $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

13. Soluzione

Le moli di sale sono: $17,912/716,478 = 0,025$ mol. Le mol/L di sale sono $0,025 \cdot 4 = 0,1$ mol/L.

Le affermazioni B, C sono evidentemente errate.

Nella D: la massa molare di $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 716,478 - (18 \cdot \text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}) = 716,478 - 324 = 392,48$ g/mol.

In un litro, la massa di $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ è: $M \cdot \text{MM} = 0,1 \cdot 392,45 = 39,248$ g/L (ok).

Nella A: la massa di cromo è: $2 \cdot 0,025 \cdot 52 = 2,6$ g (errato).

(Risposta D)

14. Le energie di ionizzazione successive in kJ mol^{-1} di 4 elementi con numero atomico crescente sono riportate nella tabella sotto. Indicare l'elemento che più probabilmente dà ioni bivalenti.

E. Ion.	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
Elemento				
A)	2081	3952	6122	9370
B)	496	4563	6913	9544
C)	738	1451	7733	10541
D)	578	1817	2745	11578

14. Soluzione

L'elemento B forma facilmente M^+ (496), mentre l'energia per formare M^{2+} è molto più alta (4563).

L'elemento C forma facilmente M^{2+} (1451), mentre l'energia per formare M^{3+} è molto più alta (7733).

L'elemento D forma facilmente M^{3+} (2745), l'energia per formare M^{4+} è molto più alta (11578). (Risposta C)

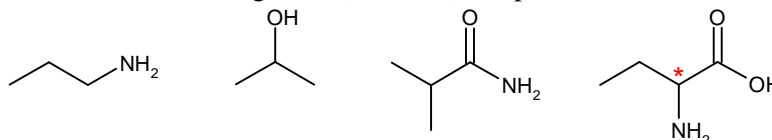
15. Indicare la formula che può rappresentare una coppia di enantiomeri.

- A) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
- B) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
- C) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONH}_2$
- D) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

15. Soluzione

Solo nella molecola D vi è un carbonio stereogenico (asterisco) che può dare due enantiomeri.

(Risposta D)



16. L'arsenato di piombo: $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, $K_{ps} = 4,1 \cdot 10^{-36}$ è un composto molto tossico, usato in passato come insetticida sulla frutta. Una sua soluzione satura contiene ioni piombo alla concentrazione di:

- A) $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
- B) $9,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
- C) $6,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
- D) $7,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

16. Soluzione

La reazione di dissociazione è: $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \rightarrow 3 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{AsO}_4^{3-}$ $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2$

Ponendo $[\text{Pb}^{2+}] = x$ si ottiene: $K_{ps} = x^3 \cdot \left(\frac{2}{3}x\right)^2 = x^3 \cdot \frac{4}{9}x^2$ $K_{ps} = \frac{4}{9}x^5$ da cui: $x = \sqrt[5]{\frac{9}{4}K_{ps}}$

$$x = \sqrt[5]{\frac{9}{4} \cdot 4,1 \cdot 10^{-36}} = 9,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L.}$$

(Risposta B)

17. Indicare quanta energia termica può essere generata bruciando una tonnellata (1000 kg) di una miscela di gas da fornace (46% di N_2 , 40% di CO e 14% di CO_2 in massa). $\Delta H^\circ_{f(\text{CO})} = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)} = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- A) $0,4 \cdot 10^6 \text{ kJ}$
- B) $3,6 \cdot 10^6 \text{ kJ}$
- C) $4,0 \cdot 10^6 \text{ kJ}$
- D) $5,6 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

17. Soluzione

La massa di CO è: $0,4 \cdot 1000 = 400$ kg. La massa molare di CO è: $12 + 16 = 28$ g/mol.

La reazione di combustione è: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)} - \Delta H^\circ_{f(\text{CO})} = -393,5 + 110,5 = -283$ kJ/mol

Le moli di CO sono: $400 \cdot 10^3 / 28 = 1,43 \cdot 10^4$ mol. L'energia liberata è: $1,43 \cdot 10^4 \cdot 283 = 4,0 \cdot 10^6$ kJ. (Risposta C)

18. La rodonite è una pietra decorativa rosa formata in prevalenza da MnSiO_3 ($M_r = 131,022$). Varianti meno pregiate di tale pietra contengono striature nere di MnO_2 ($M_r = 86,937$). L'analisi di un campione di quest'ultima varietà indica che essa contiene un totale del 49,16% in massa di Mn. La percentuale (m/m) di MnO_2 nel campione è pertanto:

- A) 34% B) 44% C) 55% D) 63%

18. Soluzione

La % in massa di Mn in MnSiO_3 è: $54,94/131,022 = 41,93\%$; la % di Mn in MnO_2 è: $54,94/86,937 = 63,20\%$.

Chiamando x la % di MnO_2 possiamo scrivere: $x \cdot 63,2 + (1-x) \cdot 41,93 = 49,16$

$63,2x + 41,93 - 41,93x = 49,16$ $21,27x = 7,23$ $x = 34\%$. (Risposta A)

19. Indicare le parole mancanti. L'acido carbonico ha un comportamento anomalo in acqua. La sua $\text{pK}_a = 6,37$ indica che la prima ionizzazione è molto XX. Ciò si basa sul presupposto YY che tutte le molecole di CO_2 che si sciolgono in acqua formino H_2CO_3 . In realtà solo una molecola su circa ZZ reagisce per formare acido carbonico, il resto rimane come CO_2 .

- A) XX = debole; YY = errato; ZZ = 10
 B) XX = forte; YY = corretto; ZZ = 480
 C) XX = debole; YY = errato; ZZ = 480
 D) XX = debole; YY = corretto; ZZ = $6,02 \cdot 10^{23}$

19. Soluzione

Un acido con pK_a 6,37 è circa 100 volte più debole dell'acido acetico (XX = debole).

Se solo una molecola di CO_2 su ZZ reagisce, è falso che tutta la CO_2 diventi acido carbonico (YY = errato).

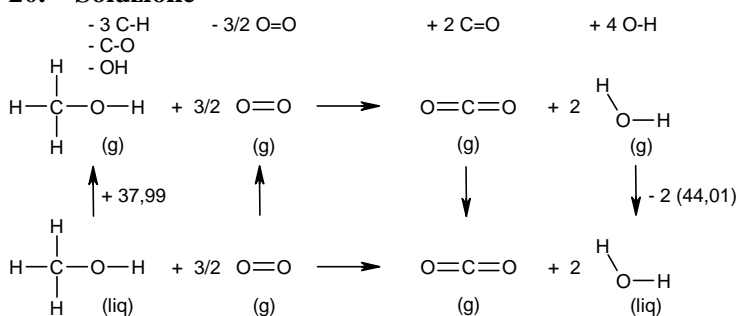
Un pK_a così poco acido (6,37) dipende dal fatto che con il termine $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ si intende sia l'acido carbonico vero e proprio, sia la CO_2 sciolta in acqua. Dato però che poche molecole di CO_2 formano H_2CO_3 , la vera forza dell'acido carbonico sarebbe un po' maggiore (simile a quella dell'acido acetico).

La reazione di idratazione è: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ $K = 1,7 \cdot 10^{-3}$. Il reciproco di questo valore sono le molecole di CO_2 per ogni H_2CO_3 : $1 / 1,7 \cdot 10^{-3} = 588$ (ZZ). (Risposta C)

Il problema di fissare la CO_2 in acido carbonico c'è anche nel sangue. Meno del 10% della CO_2 prodotta nei tessuti si scioglie nel sangue, il 20% si lega all'emoglobina, ma la maggior parte si trasforma in bicarbonato per opera dell'enzima anidrasi carbonica che è indispensabile per accelerare lo scambio di CO_2 dalle cellule periferiche al sangue e poi da questo all'aria nei polmoni. Senza l'enzima, la reazione sarebbe troppo lenta.

20. Prevedere il calore di reazione per la combustione di $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{liq})}$, sapendo che l'entalpia di legame a 25 °C è di 415,9 kJ mol⁻¹ per il legame C-H, di 463,6 kJ mol⁻¹ per O-H, di 327,2 kJ mol⁻¹ per C-O, di 804,2 kJ mol⁻¹ per C=O e di 498,3 kJ mol⁻¹ per O=O, e sapendo che l'entalpia di vaporizzazione a 25 °C è di 37,99 kJ mol⁻¹ per il metanolo e 44,01 kJ mol⁻¹ per l'acqua.

- A) -677 kJ mol⁻¹
 B) -683 kJ mol⁻¹
 C) -723 kJ mol⁻¹
 D) -689 kJ mol⁻¹

20. Soluzione

La reazione è illustrata qui a fianco.

L'energia da spendere è:

$$\Delta H_{\text{vap alcol}} + 3 \Delta H_{\text{C-H}} + \Delta H_{\text{C-O}} + \Delta H_{\text{O-H}} + \frac{3}{2} \Delta H_{\text{O=O}} = 37,99 + 3(415,9) + 327,2 + 463,6 + \frac{3}{2} \cdot 498,3 = 2824 \text{ kJ/mol}$$

Il guadagno energetico è:

$$2 \Delta H_{\text{C=O}} + 4 \Delta H_{\text{O-H}} + 2 \Delta H_{\text{vap H}_2\text{O}} = 2 \cdot 804,2 - 4 \cdot 463,6 - 2 \cdot 44,01 = -3551 \text{ kJ/mol}$$

Il bilancio complessivo è:

$$-3551 + 2824 = -727 \text{ kJ/mol} \quad \text{(Risposta C)}$$

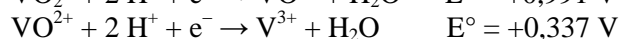
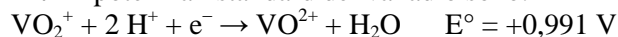
21. Data una soluzione tampone, formata da $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ 0,040 M e da $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ 0,080 M, indicare il volume massimo di una soluzione acquosa 0,1 M di HCl che può essere aggiunto senza che la soluzione cessi di agire come tampone:

- A) 14 mL B) 7 mL C) 21 mL D) 0,7 mL

21. Soluzione

Il problema è stato annullato sia perchè manca il volume della soluzione tampone, sia perchè una soluzione non cessa all'improvviso di agire da tampone, ma ha la massima efficienza quando acido e base coniugata sono presenti in uguali quantità e resta abbastanza efficiente fino a quando una è almeno 1/10 dell'altra.

22. I potenziali standard del vanadio sono:



Un ricercatore ha bisogno di ossidare una soluzione di V(II) a V(III) senza che quest'ultimo venga ossidato a V(IV). Indicare in quale intervallo di valori di potenziale (in soluzione acida) deve essere compresa la sostanza che egli deve scegliere per ottenere il risultato atteso:

- A) $-0,255 \text{ e } +0,337 \text{ V}$ B) $+0,337 \text{ e } +0,991 \text{ V}$
 C) $+0,225 \text{ e } -0,337 \text{ V}$ D) $+0,255 \text{ e } +1,175 \text{ V}$

22. Soluzione

Il potenziale deve essere superiore a quello della coppia V(III)/V(II) ($-0,255 \text{ V}$) per ossidare V^{2+} a V^{3+} , e deve essere inferiore a quello della coppia V(IV)/V(III) ($+0,337 \text{ V}$) per non ossidare V^{3+} a V^{4+} . (Risposta A)

23. Un miscela di idrogeno e cloro in un recipiente chiuso a temperatura costante è irradiata con luce diffusa. Dopo un certo tempo il contenuto di cloro decresce. La miscela risultante ha la seguente composizione v/v: 60 % di cloro, 10 % di idrogeno e 30 % di un nuovo composto. Determinare la composizione della miscela iniziale:

- A) 90 % v/v Cl_2 e 10 % v/v H_2
 B) 85 % v/v Cl_2 e 15 % v/v H_2
 C) 75 % v/v Cl_2 e 25 % v/v H_2
 D) 70 % v/v Cl_2 e 30 % v/v H_2

23. Soluzione

E' avvenuta la seguente reazione radicalica: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$ nella quale il numero di molecole resta costante.

Il 30% della miscela finale è HCl, quindi, all'inizio Cl_2 e H_2 erano superiori del 15% rispetto ai valori finali.

Cl_2 era: $60 + 15 = 75\%$; H_2 era: $10 + 15 = 25\%$.

(Risposta C)

24. Bruciando 0,5 moli di un composto si liberano 44 g di CO_2 e 27 g di H_2O . Indicare fra le seguenti, la formula del composto:

- A) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ B) CH_3OCH_3 C) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ D) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

24. Soluzione

Da una mole di composto si formano $2 \cdot 44 = 88 \text{ g}$ di CO_2 ($M_r = 12 + 32 = 44$), cioè: $88/44 = 2$ moli di CO_2 .

Da una mole di composto si formano anche $2 \cdot 27 = 54 \text{ g}$ di H_2O ($M_r = 18$), cioè: $54/18 = 3$ moli di H_2O .

La molecola del composto deve contenere 2 carboni e 6 idrogeni, quindi è CH_3OCH_3 (acetone). (Risposta B)

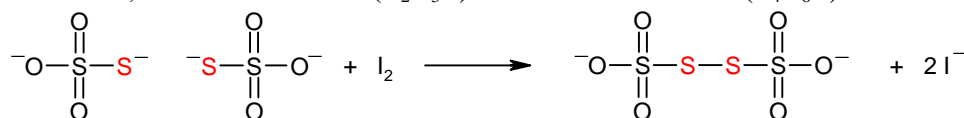
25. Una soluzione di iodio viene rapidamente decolorata da una soluzione di tiosolfato. Ciò perché lo iodio è ridotto e:

- A) lo ione tiosolfato è ossidato a solfato B) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ è ossidato a $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
 C) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ è ossidato a $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ D) $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ è ossidato a $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

25. Soluzione

Lo iodio si riduce a ioduro, mentre il tiosolfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) si ossida a tetrationato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

(Risposta B)



26. Indicare quale dei seguenti processi ha la variazione di entalpia di segno opposto rispetto agli altri:

- A) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Al}(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g})$
 B) $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{liq})$
 C) $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl}(\text{g})$
 D) $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$

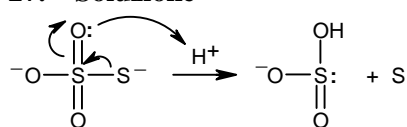
26. Soluzione

Le prime tre reazioni sono endotermiche, mentre l'ultima è esotermica: un atomo di cloro gassoso, catturando un elettrone, libera energia e la sua affinità elettronica (il ΔH della reazione) è negativa. (Risposta D)

27. Lo zinco in soluzione acida trasforma lo ione tiosolfato in:

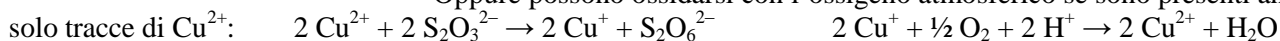
- A) tetratationato
 B) idrogeno solforato
 C) solfato
 D) solfuro e zolfo

27. Soluzione



Il problema è stato annullato. Ricordiamo, comunque, che le soluzioni di tiosolfato vanno conservate al riparo dalla luce e possono lentamente decomporsi in ambiente acido: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{S}(\text{s})$.

Oppure possono ossidarsi con l'ossigeno atmosferico se sono presenti anche



28. Se a qualche mL di acqua di rete pubblica si aggiungono alcune gocce di una soluzione di AgNO_3 0,1 M, si osserva un intorbidamento con formazione di un precipitato bianco caseoso. Si può trattare di un precipitato di:

- A) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 B) NaNO_3
 C) AgNO_3
 D) AgCl

28. Soluzione

Con alcune gocce di AgNO_3 può precipitare AgCl bianco ceroso. (Risposta D)

29. Lo ione Cu^{2+} del solfato di rame:

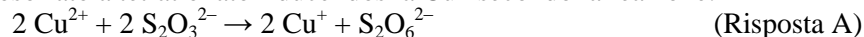
- A) ossida lo ione tiosolfato a tetratationato e si riduce a Cu^+
 B) si colora di rosso e ossida lo ione tiosolfato a solfato
 C) riduce il tiosolfato a solfuro e si decolora
 D) riduce il tiosolfato ad acido idrosolforoso

29. Soluzione

Il Cu^{2+} non può ossidarsi ulteriormente, quindi non può comportarsi da riducente. (C e D errate)

Il Cu^{2+} dà soluzioni blu e non può colorarsi di rosso, a meno che non si riduca a Cu^+ formando Cu_2O , inoltre non ossida il tiosolfato a solfato. (B errata)

Resta solo l'opzione A: Cu^{2+} ossida il tiosolfato a tetratationato riducendosi a Cu^+ secondo la reazione:



30. L'energia totale di un sistema isolato:

- A) è costante
 B) tende sempre ad aumentare
 C) tende sempre a diminuire
 D) aumenta sempre se aumenta la pressione

30. Soluzione

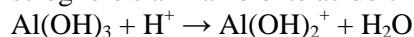
Un sistema chiuso non può scambiare materia con l'ambiente, mentre un sistema isolato non può scambiare nè materia nè energia. L'energia totale di un sistema isolato, quindi, è costante. (Risposta A)

31. Indicare l'unica affermazione ERRATA:

- A) alluminio e boro appartengono al blocco *p* della serie periodica
 B) l'alluminio dà ossidi anfoteri, il boro acidi
 C) l'alluminio e il boro danno entrambi ossidi basici
 D) l'alluminio e il boro appartengono allo stesso gruppo del sistema periodico

31. Soluzione

L'ossido di alluminio Al_2O_3 forma idrossidi con caratteristiche anfotere non basiche, infatti $\text{Al}(\text{OH})_3$ si può sciogliere sia in ambiente acido che basico.



L'idrossido di boro $\text{B}(\text{OH})_3$ ha carattere debolmente acido ed è chiamato acido borico.

(Risposta C)

32. Una lega risulta formata da rubidio e da un altro metallo alcalino M. Un campione di tale lega di 4,6 g viene fatto reagire con acqua. Alla temperatura di 298 K e alla pressione di 1 atm, si liberano 2,686 L di idrogeno.

Determinare il metallo M:

- A) Cs B) K C) Na D) Li

32. Soluzione

Sia Rb che M danno la reazione: $\text{Rb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RbOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$.

Le moli di H_2 liberate sono: $n = PV/RT = (1 \cdot 2,686)/(0,0821 \cdot 298) = 0,11$ mol.

Le moli dei metalli sono il doppio: $0,11 \cdot 2 = 0,22$ mol.

Se il campione fosse composto tutto di sodio la massa sarebbe stata: $0,22 \cdot 23 = 5,06$ g. (troppo grande)

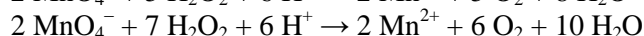
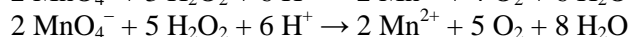
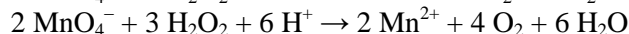
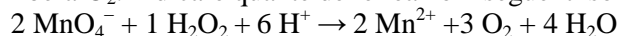
Il sodio è troppo pesante, quindi, il secondo metallo deve essere il più leggero: litio. (Risposta D)

Per esercizio calcoliamo le moli di litio nel campione. Dato che la massa del campione è di 4,6 g si può scrivere:

$$n_{\text{Ru}} \cdot M_{\text{r,Ru}} + n_{\text{Li}} \cdot M_{\text{r,Li}} = 4,6 \quad \text{Chiamando } x \text{ le moli di litio si ha: } (0,22-x) \cdot 85,47 + x \cdot 6,94 = 4,6$$

$$18,8 - 85,47x + 6,94x = 4,6 \quad 78,53x = 14,2 \quad x = 0,18 \text{ mol (Li)} \quad \text{e} \quad 0,22 - 0,18 = 0,04 \text{ mol (Rb)}$$

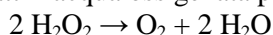
33. La reazione degli ioni permanganato con perossido di idrogeno in soluzione acida dà un sale di Mn(II) e libera O_2 . Indicare quante delle reazioni seguenti sono possibili:



- A) tutte le reazioni
 B) soltanto alcune reazioni
 C) soltanto una reazione
 D) nessuna reazione

33. Soluzione

Tutte le reazioni sono formalmente esatte. Infatti l'acqua ossigenata può dismutare secondo la reazione:



Sommando questa reazione alla prima (esatta) si ottengono tutte le successive. Ma la resa in O_2 è ben diversa.

Nella prima reazione, grazie all'intervento di MnO_4^- si ottengono 3 molecole di O_2 per ogni H_2O_2 , mentre nella dismutazione si ottiene $\frac{1}{2} \text{O}_2$ per ogni H_2O_2 . Le reazioni sono esatte solo formalmente, infatti in presenza di MnO_4^- ($E^\circ = 1,51$ V) avviene solo la prima. (Risposta C)

34. Un campione di 5,00 g di FeS, che contiene il 5 % m/m di ferro metallico, reagisce con acido cloridrico.

Calcolare il volume di gas prodotto a 25 °C e 1 atm:

- A) 1,32 dm³ B) 0,11 dm³ C) 1,21 dm³ D) 1,43 dm³

34. Soluzione

Le reazioni sono: $\text{FeS} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ e $\text{Fe} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_{2(\text{g})}$

La massa di FeS è $0,95 \cdot 5,00 = 4,75$ g. La massa molare di FeS è: $55,85 + 32,06 = 87,9$ g/mol

Le moli di FeS sono: $4,75/87,9 = 0,054$ mol. (coincidono con le moli di H_2S formate)

La massa di ferro metallico è $5,00 \cdot 0,05 = 0,25$ g. Le moli di Fe sono: $0,25/55,85 = 0,00448$ mol (= moli di H_2)

Le moli totali dei due gas sono: $0,054 + 0,00448 = 0,0585$ mol. Il volume si ottiene dalla legge dei gas:

$$V = nRT/P = (0,0585 \cdot 0,0821 \cdot 298)/1 = 1,43 \text{ L.}$$

(Risposta D)

35. Un chimico ipotizza che, quando lo zinco metallico viene aggiunto ad una soluzione acquosa contenente nitrato di magnesio e nitrato di argento possano verificarsi alcuni dei seguenti processi:

- 1) lo Zn si ossida 2) il Mg^{2+} si riduce 3) l' Ag^+ si riduce 4) tutto resta immutato
 A) le affermazioni corrette sono solo la 1 e la 2
 B) le affermazioni corrette sono solo la 1 e la 3
 C) le affermazioni corrette sono la 1, la 2 e la 3
 D) l'affermazione corretta è solo la 4

35. Soluzione

Dalle tabelle si ottiene:
 $E^\circ(NO_3^-/NO) = +0,96\text{ V}$
 $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,8\text{ V}$
 $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$
 $E^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2,37$

Lo zinco si ossida a spese del nitrato e poi dell' Ag^+ che si riduce ad argento metallico, mentre il magnesio non può essere ridotto. (Risposta B)

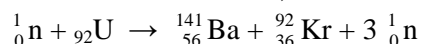
36. Mettere in ordine crescente di punto di ebollizione, i seguenti composti:

- 1) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
 2) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$
 3) $CH_3C(CH_3)_2CH_3$
 A) $1 < 2 < 3$ B) $2 < 1 < 3$ C) $2 < 3 < 1$ D) $3 < 2 < 1$

36. Soluzione

Questi tre composti sono isomeri di struttura. Il punto di ebollizione maggiore appartiene all'isomero lineare, pentano. Le ramificazioni diminuiscono la superficie di contatto tra molecole e quindi indeboliscono i legami di van der Waals e abbassano il punto di ebollizione. L'ordine crescente è quindi $3 < 2 < 1$. (Risposta D)

37. Un isotopo dell'uranio dà la seguente reazione di fissione, se bombardato con neutroni:



indicare in numero di massa dell'isotopo di uranio utilizzato:

- A) 233 B) 235 C) 237 D) 238

37. Soluzione

Il bilancio di massa è: $1 + x = 141 + 92 + 3$ da cui: $x = 235$. (${}^{235}U$). Si tratta dell'isotopo dell'uranio più instabile che è presente solo per l'1% nell'uranio naturale. Per ottenere uranio fissile da usare nelle centrali nucleari a fissione si deve eliminare una parte dell'isotopo pesante ${}^{238}U$ per ottenere uranio più ricco in ${}^{235}U$. (Risposta B)

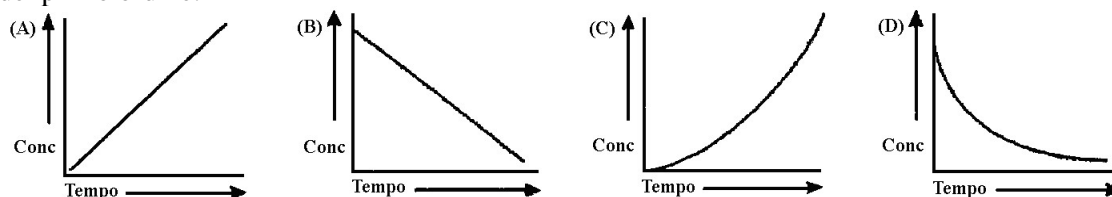
38. Indicare da dove provengono gli elettroni, durante un decadimento spontaneo di tipo β^- :

- A) dal nucleo B) dall'orbitale 1s
 C) dall'orbitale più esterno occupato D) da un orbitale random

38. Soluzione

Il decadimento β^- si verifica in atomi che hanno nel nucleo troppi neutroni. Un neutrone emette un elettrone veloce (β^-) e si trasforma in protone. Uno degli esempi più noti è: ${}^{14}C \rightarrow {}^{14}N + \beta^-$. (Risposta A)

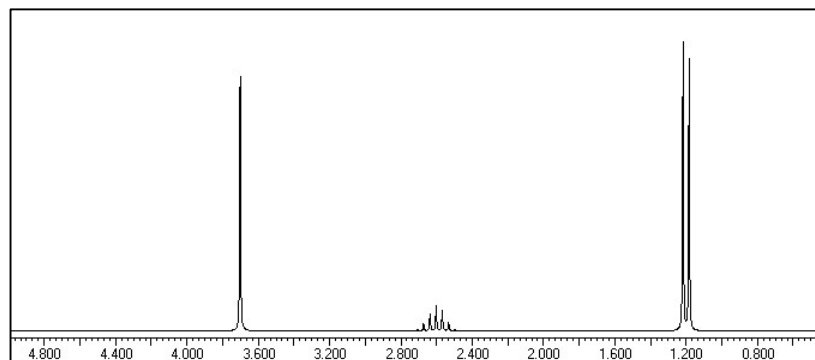
39. Indicare a quale dei seguenti grafici corrisponde la variazione di concentrazione di un reagente durante una reazione del primo ordine:



39. Soluzione

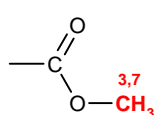
La legge cinetica del primo ordine è: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $A_0/A = e^{kt}$ quindi: $A/A_0 = e^{-kt}$
 Questa è un'equazione esponenziale il cui grafico è in D. Si vede che, se $t = 0$, $A/A_0 = 1$ quindi $A = A_0$.
 All'aumentare del tempo, A diminuisce fino a quando, con $t \rightarrow \infty$, A tende a zero ($e^{-\infty} = 0$). (Risposta D)

40. Indicare a quale composto può essere attribuito il seguente spettro $^1\text{H-NMR}$:

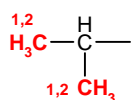


- A) butilato di metile
 B) isobutilato di metile
 C) acetato di propile
 D) propilato d'etile

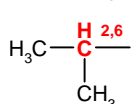
40. Soluzione



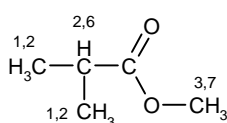
Il segnale di singoletto a 3,7 ppm è attribuibile ad un CH_3 isolato. Gli idrogeni di un CH_3 dovrebbero assorbire a 0,9 ppm, questo segnale è spostato di $3,7 - 0,9 = 2,8$ ppm quindi è vicino ad un ossigeno di un estere (+3 ppm) (vedi tabella B HNMR).



Il segnale di doppietto a 1,2 ppm ha un'area doppia del CH_3 precedente, quindi è attribuibile a due CH_3 . Il fatto che sia un doppietto ci dice che è vicino ad un solo idrogeno (quello dell'eptetto a 2,6 ppm).



Il segnale di eptetto a 2,6 ppm è di un CH accoppiato ai 6 idrogeni ($6\text{H} + 1 = 7$) dei due CH_3 precedenti. Un CH dovrebbe assorbire a 1,7 ppm, questo segnale è spostato di $2,6 - 1,7 = 0,9$ ppm quindi è vicino ad un carbonile (+1 ppm).



La molecola, quindi, è 2-metilpropanoato di metile.

(Risposta B)

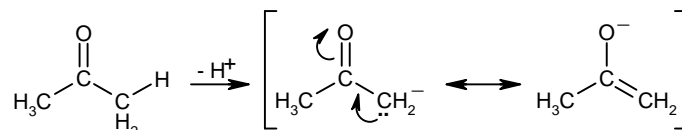
41. Indicare il valore approssimato della pK_a di un atomo di idrogeno legato a un carbonio posto in α a una funzione carbonilica:

- A) 12-13 B) 20-21 C) 31-32 D) 8-9

41. Soluzione

Il pK_a degli alfa idrogeni di un chetone è intorno a 20. Questa acidità si spiega con la stabilizzazione per risonanza della carica negativa che è distribuita tra il C in alfa e l'ossigeno del carbonile.

(Risposta B)



42. Indicare la durezza temporanea di un'acqua se per eliminarla occorrono 21 g di HCl per $0,5 \text{ m}^3$ di acqua:

- A) 57,6 °F B) 3,23 °F C) 5,76 °F D) 11,5 °F

42. Soluzione

La durezza temporanea è dovuta ai bicarbonati di calcio e magnesio che per ebollizione reagiscono secondo la:
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ e lasciano la soluzione. La durezza permanente è dovuta agli altri sali (solfati, nitrati e cloruri) che restano in soluzione anche dopo l'ebollizione.

La reazione con HCl è: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Le moli di HCl sono: $21/(1+35,45) = 0,576$ mol. Le moli di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ sono la metà: $0,576/2 = 0,288$ mol

Le moli su litro sono: $0,288/500 = 0,576$ mmol/L. La massa molare di CaCO_3 è: $40 + 12 + 48 = 100$ g/mol

La massa di CaCO_3 su litro è: $0,576 \cdot 100 = 57,6$ mg/L. Un °F è 10 mg/L di CaCO_3 .

La durezza temporanea è $57,6/10 = 5,76$ °F.

(Risposta C)

43. In gascromatografia la risoluzione è tanto MINORE quanto:

- A) maggiore è la distanza tra i picchi
- B) maggiore è l'efficienza della colonna
- C) maggiore è il numero dei piatti teorici
- D) maggiore è l'ampiezza dei picchi

43. Soluzione

In gascromatografia la selettività si riferisce alla separazione tra i picchi, l'efficienza si riferisce alla loro compattezza, mentre la risoluzione dipende da entrambi i fattori. La risoluzione $R = (t_{rA} - t_{rB}) / (w_A/2 + w_B/2)$ è buona quando la separazione tra i picchi ($t_{rA} - t_{rB}$) è maggiore della somma delle loro metà ampiezze ($w_A/2 + w_B/2$) in modo che i picchi non siano nemmeno parzialmente sovrapposti.

La risoluzione R diminuisce se aumenta la larghezza dei picchi.

(Risposta D)

44. Indicare quale delle seguenti coppie è utilizzabile nella determinazione della struttura primaria di una catena polipeptidica, per individuare rispettivamente l'amminoacido N-terminale e l'amminoacido C-terminale.

- A) isotiocianato di fenile e chimotripsina
- B) 2,4-dinitrofluorobenzene e carbossipeptidasi
- C) bromuro di cianogeno e tripsina
- D) pepsina e 2,4-dinitrofluorobenzene

44. Soluzione

L'amminoacido N-terminale viene individuato con fenilisotiocianato (Edman) o con 2,4-dinitrofluorobenzene (Sanger). L'amminoacido C-terminale si individua con l'enzima carbossipeptidasi che stacca uno alla volta gli amminoacidi C-terminali. La chimotripsina e la tripsina, invece sono endopeptidasi che tagliano la catena a livello degli amminoacidi apolari e basici rispettivamente.

(Risposta B)

45. Indicare quali delle seguenti affermazioni sono vere, se riferite al (+)-saccarosio:

- 1) presenta una struttura acetalica
- 2) è un disaccaride riducente
- 3) è il β -D-glucopiranosil- β -D-fruttofuranoside
- 4) è il prodotto di idrolisi parziale dell'amido
- 5) dà la mutarotazione
- 6) non riduce il reattivo di Tollens ma riduce il reattivo di Benedict

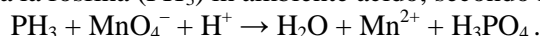
- A) 1
- B) 1, 3
- C) 1, 3, 6
- D) 1, 2, 4, 5

45. Soluzione

Il saccarosio è un acetale (1 esatta). Non essendo semiacetale non è riducente (2 errata). Ha un legame β sul glucosio e α sul fruttosio (3 errata). Dall'idrolisi enzimatica dell'amido si ottiene maltosio un dimero del glucosio e non saccarosio (4 errata). Non essendo semiacetale non dà mutarotazione (5 errata). Non essendo semiacetale non è riducente quindi non riduce nè il reattivo di Tollens nè quello di Benedict (6 errata).

(Risposta A)

46. Lo ione permanganato ossida la fosfina (PH_3) in ambiente acido, secondo la reazione:

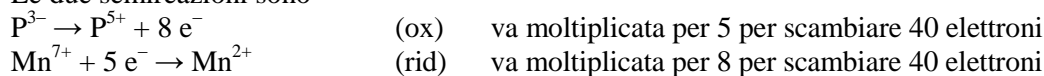


I coefficienti della reazione sono nell'ordine:

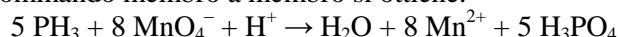
- A) 5, 8, 24, 12, 8, 6
- B) 5, 8, 24, 12, 7, 6
- C) 5, 8, 24, 11, 8, 7
- D) 5, 8, 24, 12, 8, 5

46. Soluzione

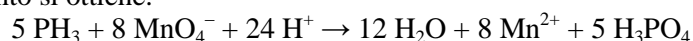
Le due semireazioni sono



Moltiplicando per 5 e per 8 e sommando membro a membro si ottiene:



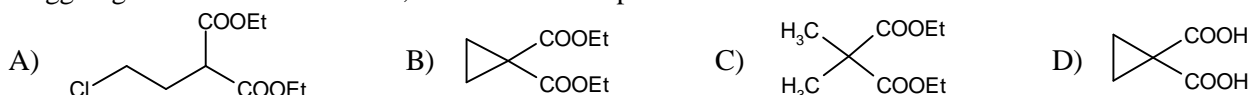
Completando il bilanciamento si ottiene:



I coefficienti sono: 5, 8, 24, 12, 8, 5.

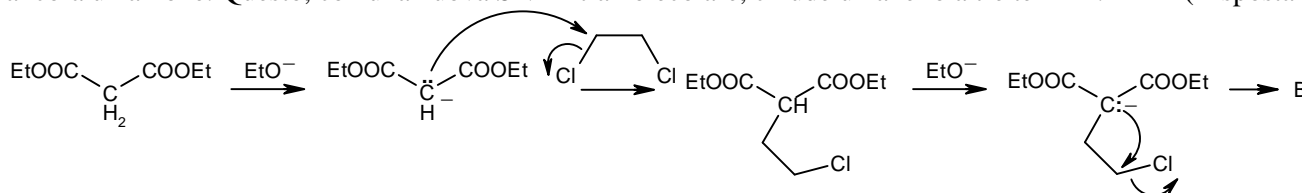
(Risposta D)

47. Aggiungendo dietilmalonato a 1,2-dicloroetano in presenza di forte eccesso di etossido di sodio si ottiene:



47. Soluzione

Nella sintesi malonica il dietilmalonato è trattato con etossido di sodio per formare un anione sul carbonio centrale stabilizzato dalla risonanza con i due carbonili. L'anione è nucleofilo e attacca con una SN2 l'1,2-dicloroetano. La molecola ottenuta ha un secondo H⁺ in alfa sul carbonio centrale che con una seconda mole di etossido forma ancora un anione. Questo, con una nuova SN2 intramolecolare, chiude un anello a tre termini. (Risposta B)



48. La presenza di più centri stereogenici in una molecola, perché essa sia chirale è una condizione:

- A) necessaria
B) sufficiente
C) necessaria e sufficiente
D) non necessaria né sufficiente

48. Soluzione

Non è necessario che ci siano più centri stereogenici per rendere chirale una molecola, ne basta anche uno solo. Non è nemmeno sufficiente che ci siano più centri stereogenici per rendere chirale una molecola, infatti, se questi sono speculari tra loro (come nei composti meso), la molecola è priva di chiralità. (Risposta D)

49. Indicare la corretta relazione tra la velocità quadratica media (v_{mq}) e la velocità più probabile (v_p) nella teoria cinetica dei gas:

- A) $v_{mq} = \sqrt{3/2} v_p$ B) $v_{mq} = (3/2) v_p$ C) $v_p = (4/\sqrt{\pi}) v_{mq}^2$ D) $v_p = (16/\pi) v_{mq}$

49. Soluzione

Dalla teoria cinetica dei gas, l'energia cinetica media $E_m = \frac{3}{2} kT$ cioè: $\frac{1}{2} m v_m^2 = \frac{3}{2} kT$ da cui: $v_m^2 = 3kT/m$. La velocità più probabile v_p , però, non è la velocità media v_m , ma è quella che si presenta nel punto massimo della curva della distribuzione di Boltzman. La velocità più probabile vale: $v_p^2 = 2kT/m$ Dividendo membro a membro le due espressioni si ha: $v_m^2 / v_p^2 = 3/2$ da cui: $v_m = \sqrt{3/2} v_p$. (Risposta A)

50. Indicare il rendimento di una macchina di Carnot che lavora come macchina termica fra due sorgenti rispettivamente a 500 K e 100 K e il fattore di qualità quando è utilizzata come macchina frigorifera tra le stesse sorgenti.

- A) 80% e 125% B) 20% e 500% C) 80% e 50% D) 80% e 400%

50. Soluzione

Il rendimento di una macchina di Carnot che opera tra una sorgente calda (a T_c) e una fredda (a T_f) è:
 $\eta = W/Q_c = (Q_c - Q_f)/Q_c = (T_c - T_f)/T_c$ In questo caso: $\eta = (500 - 100)/500 = 0,80$ (80%).

Il COP (coeff. di prestazione) di una macchina frigorifera è: $COP_f = Q_f/W = Q_f/(Q_c - Q_f)$ quindi:
 $T_f/(T_c - T_f) = 100/(500 - 100) = 0,25$ (25%). Nessuna della risposte. (Risposta X)

51. Dalle soluzioni acide di arseniti (AsO_3^{2-}), l' H_2S fa precipitare il:

- A) pentasolfuro di arsenico
B) trisolfuro di arsenico insolubile in HCl anche conc. (1:1) e solubile in alcali
C) trisolfuro di arsenico solubile in HCl dil., ma non in alcali
D) pentasolfuro di arsenico insolubile in HCl anche conc. (1:1) e solubile in alcali

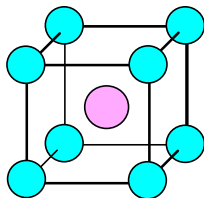
51. Soluzione

La soluzione non può essere pentasolfuro di arsenico che è presente in due risposte. Quindi precipita As_2S_3 (As^{3+}) che non è solubile in HCl 6 M, ma è solubile in NaOH 6 M. (Risposta B)

52. Il sodio cristallizza secondo la struttura cubica a corpo centrato. Sapendo che il raggio atomico del sodio è 186 pm, calcolarne la densità:

- A) 1,97 g cm⁻¹
 B) 0,97 g cm⁻¹
 C) 0,79 g cm⁻¹
 D) 1,02 g cm⁻¹

52. Soluzione

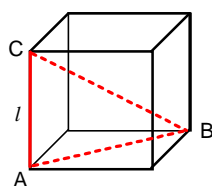


Nella struttura cubica corpo centrata vi sono 8 atomi sui vertici, ognuno è condiviso da 8 cubi adiacenti, quindi all'interno del cubo vi è un atomo (8/8) sui vertici. Inoltre vi è un atomo al centro del cubo e appartiene tutto al cubo. In totale vi sono 2 atomi interni al cubo: uno sui vertici (8/8) e 1 al centro.

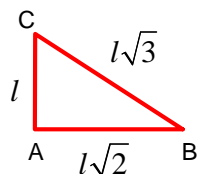
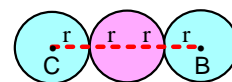
La densità vale: $d = \frac{\text{massa della cella elementare}}{\text{volume della cella elementare}}$ in questo caso, quindi: $d = \frac{2 \text{ massa}_{Na}}{l^3}$

Il lato l del cubo si calcola osservando che gli atomi sono impaccati strettamente fino a toccarsi. Il maggiore ingombro, nella struttura bcc, è lungo la diagonale maggiore CB del cubo.

Questa misura $l\sqrt{3}$ come si ricava applicando il teorema di Pitagora al triangolo ABC di lati l , $l\sqrt{2}$, $l\sqrt{3}$. I tre atomi di sodio si toccano lungo la diagonale CB e dispongono 4 raggi sulla diagonale, per cui si può scrivere: $l\sqrt{3} = 4r$ da cui $l = \frac{4r}{\sqrt{3}}$



Ora si può calcolare la densità sapendo che $r = 186 \cdot 10^{-10}$ cm:



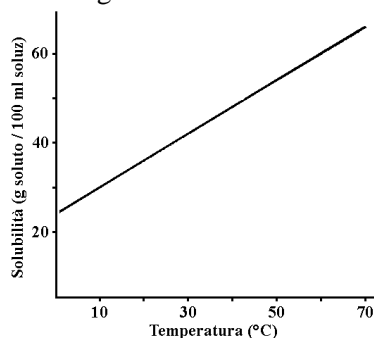
$$d = \frac{2 \text{ massa}_{Na}}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \quad d = 2 \text{ massa}_{Na} \left(\frac{\sqrt{3}}{4r}\right)^3 \quad d = \frac{2 \cdot 23}{6,022 \cdot 10^{23}} \left(\frac{\sqrt{3}}{4 \cdot 186 \cdot 10^{-10}}\right)^3 = 0,96 \text{ g/cm}^3$$

$$d = 0,96 \text{ g/cm}^3.$$

(Risposta B)

53. Basandosi sul grafico della solubilità di un composto A sotto riportato, indicare quanti grammi di A precipitano quando 20 mL di una sua soluzione satura a 60 °C viene raffreddata a 0 °C.

(In ascissa è riportata la solubilità espressa come grammi di soluto in 100 mL di soluzione)



- A) 7 g B) 12 g C) 25 g D) 35 g

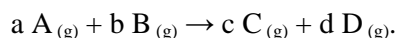
53. Soluzione

In 100 mL di soluzione satura, a 60 °C vi sono 60 g di soluto. A 0 °C in 100 mL possono restare sciolti 25 g di soluto. Se immaginiamo che il volume non cambi (cosa molto improbabile), 35 g sono precipitati.

In 20 mL ne precipitano 5 volte di meno, cioè $35/5 = 7$ g.

(Risposta A)

54. Sono stati raccolti in tabelle le velocità iniziali per la seguente reazione a diverse concentrazioni di reagenti:



Esper. n°	[A] M	[B] M	[C] M	[D] M	Veloc. iniz. M/sec
1	0,336	$1,52 \cdot 10^{-2}$	0	0	$1,72 \cdot 10^{-5}$
2	0,638	$1,21 \cdot 10^{-2}$	0	0	$4,93 \cdot 10^{-5}$
3	0,921	$1,52 \cdot 10^{-2}$	0	0	$1,29 \cdot 10^{-4}$

Indicare l'equazione cinetica che meglio rappresenta i dati raccolti:

- A) $v = k [A]^1 [B]^1$ B) $v = k [A]^2 [B]^2$ C) $v = k [A]^2 [B]^1$ D) $v = k [A]^1 [B]^0$

54. Soluzione

La concentrazione [B] resta uguale negli esperimenti 1 e 3, quindi la variazione della velocità dipende solo da [A]. Il rapporto $v_3/v_1 = 12,9/1,72 = 7,5$. Il rapporto $[A]_3/[A]_1 = 0,921/0,336 = 2,74$ (non è uguale). Proviamo con $[A]^2$.

Il rapporto $[A]_3^2/[A]_1^2 = 2,74^2 = 7,5$ (ok). Quindi deve essere: $v = k [A]^2 [B]^{1+0}$.

Proviamo con $v = k [A]^2 [B]^1$.

Calcoliamo k dal primo esperimento: $k = v/[A]^2 [B] = 1,72 \cdot 10^{-5}/0,336^2 \cdot 1,52 \cdot 10^{-2} = 0,010$

Calcoliamo k dal secondo esperimento: $k = v/[A]^2 [B] = 4,93 \cdot 10^{-5}/0,638^2 \cdot 1,21 \cdot 10^{-2} = 0,010$ (ok). (Risposta C)

55. Nei diagrammi di Francis usati in petrolchimica vengono tracciate le linee che esprimono l'energia libera di formazione degli idrocarburi (per mole di C) in funzione della temperatura. Questa normalizzazione ad un atomo di carbonio serve per rendere:

- A) l'energia libera di formazione confrontabile tra i diversi idrocarburi
- B) l'energia libera di formazione indipendente dalla dimensione dell'idrocarburo
- C) trasformabili le energie libere
- D) reversibili i risultati dei calcoli

55. Soluzione

La normalizzazione ad un atomo di carbonio serve per rendere l'energia libera di formazione indipendente dalla dimensione dell'idrocarburo e quindi serve a prevedere se durante la reazione di cracking un idrocarburo si può trasformare in un altro più stabile. (Risposta B)

56. Ogni enzima viene classificato dalla commissione per gli enzimi della IUPAC (EC) mediante una sequenza di quattro numeri interi. Quale fra le seguenti sequenze NON è corretta?

- A) 3.10.2.1
- B) 5.4.1.3
- C) 8.3.1.1
- D) 4.1.1.22

56. Soluzione

La sequenza errata è la C perchè riporta come primo numero 8, mentre le classi in cui sono divisi gli enzimi sono solo 6. 1) ossidoreduttasi, 2) transferasi, 3) idrolasi, 4) liasi, 5) isomerasi, 6) ligasi. (Risposta C)

57. La dissociazione del cloro (Cl_2) è un processo endotermico, con $\Delta H = 243,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. La dissociazione può essere ottenuta anche tramite la luce. Indicare la lunghezza d'onda necessaria:

- A) 41,2 nm
- B) 275 nm
- C) 731 nm
- D) 491 nm

57. Soluzione

La relazione di Planck è: $E = h \nu$ quindi $E = h c/\lambda$ da cui $\lambda = h c/E = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8/243600 \text{ N}$

$\lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}/243600 = 4,91 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ (491 nm). (Risposta D)

58. Indicare quale caratteristica deve avere un isotopo radioattivo per essere utilizzato in diagnosi mediche:

- A) breve tempo di semivita e lenta eliminazione dal corpo
- B) breve tempo di semivita e veloce eliminazione dal corpo
- C) lungo tempo di semivita e lenta eliminazione dal corpo
- D) lungo tempo di semivita e veloce eliminazione dal corpo

58. Soluzione

Un isotopo radioattivo per essere utilizzato in diagnosi mediche deve avere un tempo di emivita breve perchè, degradandosi velocemente, dà un segnale forte anche in bassissima concentrazione, inoltre i rifiuti medicali devono perdere rapidamente la radioattività quando sono smaltiti nell'ambiente.

L'isotopo radioattivo deve anche essere eliminato velocemente dal corpo dopo la somministrazione per non danneggiare l'organismo con la sua radioattività. (Risposta B)

59. L'idrolisi completa di un eptapeptide ha fornito la seguente composizione amminoacidica:

2 Ala, Glu, Leu, Gly, Phe, Val

Si sono ottenuti anche i seguenti dati:

- per trattamento dell'eptapeptide con 2,4-dinitrofluorobenzene, seguito da idrolisi parziale, si ottiene un dipeptide DNP-Val-Leu (DNP = 2,4-dinitrofenile)

- per idrolisi dell'eptapeptide con carbossipeptidasi si ottiene un'elevata concentrazione iniziale di alanina, seguita da una concentrazione crescente di acido glutammico

- dopo idrolisi parziale enzimatica dell'eptapeptide si è isolato un dipeptide (A) e un tripeptide (B).

- per trattamento di A con 2,4-dinitrofluorobenzene, seguito da idrolisi si ottiene DNP-leucina e glicina.

- quando si fa reagire B con carbossipeptidasi, la soluzione mostra un'alta concentrazione iniziale di acido glutammico

- il trattamento di B con 2,4-dinitrofluorobenzene, seguito da idrolisi, fornisce DNP-fenilalanina.

Da tutto ciò si deduce che la struttura del peptide è:

A) Ala-Glu-Ala-Phe-Gly-Leu-Val

B) Val-Leu-Gly-Ala-Phe-Glu-Ala

C) Glu-Ala-Gly-Phe-Ala-Val-Leu

D) Val-Leu-Gly-Phe-Ala-Glu-Ala

59. Soluzione

Il 2,4-dinitrofluorobenzene si lega al gruppo amminico N-terminale (anche a quelli in catena laterale, qui assenti), quindi il peptide inizia con **NH₂-Val-Leu-** (peptidi B e D).

La carbossipeptidasi stacca gli amminoacidi C-terminali, quindi il peptide termina con **-Glu-Ala-COOH** (B e D)

Dopo idrolisi parziale si sono isolati due peptidi di 2 e 3 amminoacidi, quindi altri 2 amminoacidi si sono persi.

Il dipeptide è Leu-Gly: dato che vi è una sola Leu si deduce che la sequenza iniziale è **NH₂-Val-Leu-Gly-**

Il tripeptide termina con Glu e inizia con Phe (DNP-Phe).

Dato che vi è un solo Glu, il tripeptide va legato alla sequenza terminale: **-Phe-aa-Glu-Ala-COOH**.

Dall'elenco manca una Ala, quindi l'eptapeptide è: Val-Leu-Gly-Phe-**Ala**-Glu-Ala. (Risposta D)

60. Indicare l'affermazione ERRATA:

A) l'entropia di una sostanza cristallina all'equilibrio tende a zero al tendere della temperatura verso lo zero assoluto

B) la direzionalità di una trasformazione spontanea è una conseguenza del comportamento casuale del grande numero di molecole nei sistemi macroscopici

C) la temperatura ambiente si trova molto al di sopra dello zero assoluto. Una sostanza, elemento o composto, a 25 °C ha perciò una grande quantità di disordine

D) in qualsiasi processo spontaneo l'entropia dell'universo resta costante

60. Soluzione

Nei processi spontanei l'entropia dell'universo aumenta: $\Delta S_u = \Delta S_{amb} + \Delta S_{sis} > 0$

Moltiplicando per (-T) si ottiene: $T\Delta S_u = T\Delta S_{amb} - T\Delta S_{sis} < 0$

da cui si ottiene la nota espressione di spontaneità di un processo: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sis} < 0$. (Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato