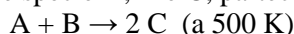


Giochi della Chimica 2005 Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Di un sistema gassoso, costituito dalle tre specie A, B e C, partecipanti alla reazione:



si sa che: $p_A = 2,3 \text{ atm}$; $p_B = 4,0 \text{ atm}$; $p_C = 6,5 \text{ atm}$; $K_{p(500 \text{ K})} = 3,6$. Pertanto, la situazione del sistema è:

- A) il sistema è all'equilibrio
- B) il sistema non è all'equilibrio e per raggiungerlo evolve da destra a sinistra
- C) il sistema è all'equilibrio ma evolve da sinistra a destra
- D) il sistema non è in equilibrio e per raggiungerlo evolve da sinistra a destra

1. Soluzione

Il quoziente di reazione è: $Q_p = p_C^2 / p_A p_B = 6,5^2 / (2,3 \cdot 4,0) = 4,59$ è maggiore di K_p (3,6), quindi la pressione di C è troppo alta, il sistema non è all'equilibrio ed evolve spostandosi a sinistra. (Risposta B)

2. Per il sistema descritto nell'esercizio precedente indicare i valori di ΔG° e ΔS° (a 500 K), sapendo che, alla stessa T, $\Delta H^\circ = -6,4 \text{ kJ}$.

- A) $\Delta G^\circ = 8223 \text{ J}$ e $\Delta S^\circ = 2,16 \text{ J K}^{-1}$
- B) $\Delta G^\circ = -2332 \text{ J}$ e $\Delta S^\circ = -2,16 \text{ J K}^{-1}$
- C) $\Delta G^\circ = -5322 \text{ J}$ e $\Delta S^\circ = -2,16 \text{ J K}^{-1}$
- D) $\Delta G^\circ = 5322 \text{ J}$ e $\Delta S^\circ = -2,16 \text{ J K}^{-1}$

2. Soluzione

Vale la relazione: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ quindi: $\Delta G^\circ = -6400 - 500 \cdot \Delta S^\circ$

Caso A (ΔH e ΔS favorevoli, ΔG non può essere sfavorevole): $\Delta G^\circ = -6400 - 500 \cdot 2,16 = -7480 \text{ J}$ (errato).

Casi B, C, D (ΔH favorevole, ΔS sfavorevole): $\Delta G^\circ = -6400 - 500 \cdot (-2,16) = -5320 \text{ J}$. (Risposta C)

3. Nella reazione precedente si ha in ogni caso un valore piccolo di ΔS° . Ciò perché:

- A) nella reazione non si ha una variazione di numero di moli
- B) il sistema è gassoso
- C) la reazione è ordinante
- D) la reazione è debolmente disordinante

3. Soluzione

Data l'ampia libertà di movimento delle molecole gassose, se aumentasse il numero di moli durante la reazione si avrebbe una grande variazione di entropia. Se il numero di moli è costante, l'entropia può comunque variare, ma in modo molto contenuto. (Risposta A)

4. Una soluzione acquosa della base debole B ($pK_b = 4,20$) ha $\text{pH} = 11,56$. La sua concentrazione è:

- A) 0,21 M
- B) 1,21 M
- C) 0,79 M
- D) 0,35 M

4. Soluzione

Il pOH vale: $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11,56 = 2,44$. $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2,44} = 3,63 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Con una base debole vale: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C}$ da cui: $K_b C = [\text{OH}^-]^2$ quindi: $C = [\text{OH}^-]^2 / K_b$

($K_b = 10^{-4,2} = 6,31 \cdot 10^{-5}$) $C = (3,63 \cdot 10^{-3})^2 / 6,31 \cdot 10^{-5} = 0,21 \text{ M}$. (Risposta A)

5. Il ciclo di Krebs ossida totalmente l'acetil-CoA.

Per ogni molecola di acetil-CoA che entra nel ciclo si ottengono:

- A) 2 molecole di CO_2 e 1 di GTP che si trasforma in ATP
- B) 2 molecole di CO_2 , 3 di NADH, 1 di FADH_2 e 1 di GTP che si trasforma in ATP
- C) 3 molecole di NADH, 1 di FADH_2
- D) 38 ATP, una volta riossidati tutti i coenzimi ridotti prodotti

5. Soluzione

Per ogni molecola di acetil-CoA che entra nel ciclo di Krebs si ottengono: 2 molecole di CO_2 (dai due carboni dell'acido acetico), 3 di NADH, 1 di FADH_2 (per la formazione del doppio legame nell'acido fumarico) e 1 di GTP (dall'idrolisi del tioestere) che si trasforma in ATP. (Risposta B)

6. Indicare il valore della solubilità del PbCrO_4 a 25°C ($K_{ps} = 2,5 \cdot 10^{-13}$) messo in una soluzione acquosa contenente Na_2CrO_4 ($2,00 \cdot 10^{-2}$ M).

- A) $2,5 \cdot 10^{-13}$ M B) $1,25 \cdot 10^{-11}$ M C) $5 \cdot 10^{-11}$ M D) $2,00 \cdot 10^{-5}$ M

6. Soluzione

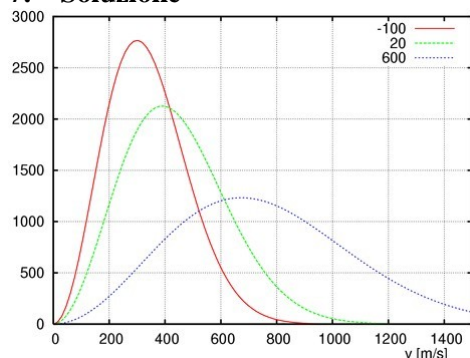
La reazione è: $\text{PbCrO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$ con $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$ la solubilità è: $s = [\text{Pb}^{2+}]$
 $K_{ps} = s[\text{CrO}_4^{2-}]$ da cui: $s = K_{ps}/[\text{CrO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-13}/2,00 \cdot 10^{-2} = 1,25 \cdot 10^{-11}$ M.

(Risposta B)

7. Dato un gas di peso molecolare M_r , si consideri la curva di distribuzione delle velocità delle sue molecole a $T = T_1$ e si tragga la considerazione corretta.

- A) la curva è simmetrica rispetto al massimo
 B) la velocità corrispondente al massimo è quella quadratica media
 C) per una temperatura del gas T_2 maggiore di T_1 la curva si sposta verso destra e si appiattisce
 D) per una temperatura del gas T_2 minore di T_1 il massimo si sposta verso destra

7. Soluzione



La distribuzione delle velocità delle molecole di un gas ha un andamento simile a quello della distribuzione di Boltzman delle energie.

All'aumentare della temperatura ($-100, 20, 600^\circ\text{C}$), il massimo si sposta a destra, mentre la curva si appiattisce e aumenta l'ampiezza della distribuzione.

(Risposta C)

8. La selettività, in cromatografia, indica:

- A) la capacità di un sistema cromatografico di eluire specie chimiche diverse a velocità il più possibile diverse
 B) la capacità di un sistema cromatografico di eluire tutte le particelle di una stessa specie chimica con la stessa velocità
 C) la quantità massima di campione che il rivelatore riesce a leggere senza compromettere la qualità della separazione
 D) la capacità di un sistema cromatografico di distinguere il tempo o volume morto

8. Soluzione

In cromatografia devono essere buone sia la selettività che l'efficienza. La selettività aumenta quanto più sono diversi i tempi di ritenzione di due sostanze diverse, quindi quanto più sono diverse le loro velocità di eluizione. L'efficienza aumenta quanto più sono sottili i picchi, cioè quanto più le particelle di uno stesso composto migrano nella colonna con la stessa velocità.

(Risposta A)

9. Una pila, che lavora a 298 K , è costituita da:

- a) una prima semicella che utilizza la coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_{298} = 0,77\text{ V}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0\text{ M}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$;
 b) una seconda semicella con la coppia $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ $E^\circ_{298} = 0,94\text{ V}$, $[\text{NO}_3^-] = 2,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ e $[\text{HNO}_2] = 1,0 \cdot 10^{-1}\text{ M}$ e $\text{pH} = 1$. Indicare l'elemento che funziona da catodo e la f.e.m. della pila.

- A) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $0,146\text{ V}$
 B) $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ $-0,29\text{ V}$
 C) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $0,29\text{ V}$
 D) $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ $0,146\text{ V}$

9. Soluzione

Al catodo avvengono le riduzioni (c, r: consonante-consonante). All'anodo le ossidazioni (a, o: vocale-vocale). La specie che si riduce è quella col potenziale di riduzione più alto.

La prima semireazione è: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{Fe}} = E^\circ + (0,059/1) \cdot \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0,77 + 0,059 \log(1/10^{-3}) = 0,957\text{ V}$$

La seconda semireazione è: $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{NO}_3} = E^\circ + (0,059/2) \cdot \log[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3/[\text{HNO}_2] = 0,94 + (0,059/2) \cdot \log(2,0 \cdot 10^{-3})(10^{-1})^3/(1,0 \cdot 10^{-1}) = 0,801\text{ V}$$

La ddp è: $E_{\text{Fe}} - E_{\text{NO}_3} = 0,957 - 0,801 = 0,146\text{ V}$. Al catodo vi è la coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

(Risposta A)

10. Indicare lo ione che presenta il raggio maggiore:

- A) Na^+ B) F^- C) Mg^{2+} D) O^{2-}

10. Soluzione

Tutti e quattro sono ioni isoelettronici che hanno raggiunto l'ottetto del Ne.

Quello più negativo ha il raggio maggiore: O^{2-} .

(Risposta D)

11. Indicare il colore secondario che si ha dalla somma di una luce verde con una luce rossa (entrambi colori primari):

- A) ciano B) giallo C) marrone D) magenta

11. Soluzione

Esistono due modi con cui si possono produrre tutti i colori e sono chiamati rispettivamente sintesi additiva e sintesi sottrattiva dei colori.

La sintesi additiva si realizza sommando luce a luce come accade nello schermo di un televisore dove si accendono led colorati uno accanto all'altro.

La sintesi sottrattiva si realizza sottraendo con dei pigmenti un po' di colore alla luce bianca del sole come accade disegnando con i pastelli o nelle immagini stampate su carta dove i colori sono dati da più inchiostri depositati uno sull'altro nella stampa su un foglio bianco illuminato da luce bianca.



Nella sintesi additiva i colori primari sono blu, verde e rosso esattamente gli stessi colori ai quali sono sensibili i coni nella nostra retina. Se vediamo luce verde e rossa insieme, si eccitano i coni del verde e del rosso e il nostro cervello è convinto di vedere luce gialla, anche se la frequenza del giallo è assente. (Risposta B)

(Il nostro orecchio, invece, se ascolta più frequenze diverse non si fa ingannare e le distingue facilmente come accade quando sentiamo suonare un'orchestra.)

Se sommiamo luce blu e luce verde, vediamo ciano e con luce blu e luce rossa vediamo magenta. Infine sommando le tre luci (blu, verde e rossa) otteniamo il bianco, mentre il nero si ottiene spegnendo ogni luce. I colori ottenuti sommando due colori primari additivi sono chiamati colori secondari e sono il ciano, il giallo e il magenta.

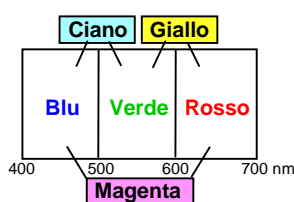


Nella sintesi sottrattiva i colori primari sono il ciano, il giallo e il magenta esattamente i colori che sono considerati secondari nella sintesi additiva.

Ognuno di questi è composto da due colori primari additivi ed è caratterizzato dal fatto che blocca il terzo. Quindi il giallo è composto da verde e rosso perchè sottrae il blu alla luce bianca. Se guardiamo attraverso un filtro giallo, al nostro occhio arrivano tutte le frequenze che vanno dal verde al rosso, i coni del verde e del rosso si eccitano e vediamo giallo. Con la tecnica sottrattiva, il colore blu si ottiene mescolando magenta e ciano, il colore rosso si ottiene mescolando magenta e giallo. Il nero si ottiene sovrapponendo i tre colori, il bianco si ottiene dall'assenza di colore.

Nella stampa si usa spesso la quadricromia, cioè si usano i tre colori primari sottrattivi ciano, magenta e giallo e in più il nero per rendere più profonde le ombre.

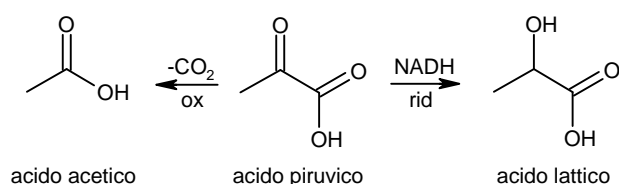
Queste conoscenze sono importanti per il chimico. Se una sostanza appare gialla, significa che lascia passare fino ai nostri occhi il verde e il rosso, mentre il blu non arriva, quindi la sostanza assorbe il blu.



12. La formula $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ rappresenta:

- A) l'acido piruvico
B) l'acido lattico
C) un'anidride
D) l'acido ossalico

12. Soluzione

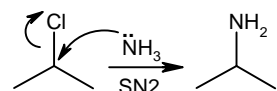


La formula $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ rappresenta l'acido piruvico. Questo è il prodotto finale della glicolisi e, nella cellula, può avere due diversi destini. Può essere decarbossilato nei mitocondri con la decarbossilazione ossidativa per formare acido acetico sotto forma di tioestere acetilCoA, oppure può essere ridotto ad acido lattico nei muscoli sotto sforzo per produrre acido lattico. (Risposta A)

13. La reazione tipica degli alogenuri alifatici è:

- A) la sostituzione radicalica a catena
 B) la sostituzione elettrofila
 C) l'addizione elettrofila
 D) la sostituzione nucleofila

13. Soluzione



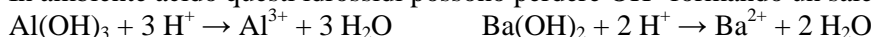
Gli alogenuri alchilici sono la classe di composti con i quali si studiano le sostituzioni nucleofile (SN1, SN2) e le eliminazioni (E1, E2) reazioni che possono avvenire anche con altre molecole, ma sono tipiche degli alogenuri alchilici. (Risposta D)

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

- A) $Zn(OH)_2$ B) $Pb(OH)_2$ C) $Al(OH)_3$ D) $Ba(OH)_2$

14. Soluzione

In ambiente acido questi idrossidi possono perdere OH^- formando un sale:



In ambiente basico, però, solo i primi tre possono legarsi ad un altro OH^- e sciogliersi come ossoanioni.

$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$ mentre il bario non è abbastanza elettronegativo per farlo. (Risposta D)

15. Occupata la Danimarca nella II guerra mondiale, i nazisti cercarono di confiscare a Niels Bohr la medaglia che aveva ricevuto quale vincitore del premio Nobel. La medaglia era costituita da oro a 23 carati (una lega di Au-Ag dove la massa dell'oro è i 23/24). Ma, per evitare la confisca, Niels Bohr introdusse la medaglia in un recipiente contenente acqua regia e dopo la guerra recuperò l'oro mediante elettrolisi. Sapendo che l'elettrolisi durò 4 ore con corrente di 20 A e che l'efficienza di recupero dell'oro fu del 90 %, indicare la massa iniziale della medaglia.

- A) 208,7 g B) 227,2 g C) 204,5 g D) 184,1 g

15. Soluzione

Gli Ampere sono Coulomb al secondo: $A = C/s$ da cui $C = A \cdot s = 20 (4 \cdot 3600) = 288000 C$

96485 C sono una mole di elettroni, quindi: $n(e^-) = 288000/96485 = 2,985 \text{ mol}$. Dato che Au^{3+} richiede 3 elettroni, le moli di oro recuperate sono: $2,985/3 = 0,995 \text{ mol}$ (90%). Le moli totali sono (100%): $0,995/0,9 = 1,11 \text{ mol}$

La massa di oro è: $1,11 \cdot 197 = 217,8 \text{ g}$. La massa della medaglia è: $217,8 (24/23) = 227,3 \text{ g}$. (Risposta B)

16. Data una soluzione di un acido debole (25 mL; $pK_a = 4,17$ a $25^\circ C$) di concentrazione $C = 2,0 \cdot 10^{-1} M$ indicare il pH iniziale e dopo aggiunta di 6,0 mL di una soluzione di NaOH $5,0 \cdot 10^{-1} M$.

- A) 2,43 e 7 B) 2,43 e 4,35 C) 0,43 e 8,66 D) 1,43 e 11,57

16. Soluzione

$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4,17} = 6,76 \cdot 10^{-5}$. Per gli acidi deboli vale: $[H^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{6,76 \cdot 10^{-5} \cdot 2,0 \cdot 10^{-1}} = 3,68 \cdot 10^{-3} M$.

Il pH iniziale è $-\log[H^+] = -\log(3,68 \cdot 10^{-3}) = 2,43$.

Le moli di acido in 25 mL sono $n = M \cdot V = 2,0 \cdot 10^{-1} \cdot 0,025 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Le moli di NaOH sono $n = M \cdot V = 5,0 \cdot 10^{-1} \cdot 0,006 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Dopo la reazione restano $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ di HA e $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ di A^- . Si è formata una soluzione tampone.

$pH = pK_a - \log[HA]/[A^-] = 4,17 - \log 2/3 = 4,35$. (Risposta B)

17. Nel composto $HgCl_2$ l'atomo di mercurio:

- A) ha ibridazione sp^2
 B) non è ibridizzato
 C) ha ibridazione sp
 D) ha ibridazione sp^3

17. Soluzione

Il mercurio ha due elettroni esterni nell'orbitale s ($6s^2$) e, similmente al berillio ($2s^2$), fa legami lineari che possono essere spiegati con la teoria VB degli orbitali ibridi. Rimescolando l'orbitale s e un orbitale p si formano ibridi sp lineari con angolo di $180^\circ C$: le molecole $HgCl_2$ e $BeCl_2$ lineari si possono spiegare così. (Risposta C)

18. Indicare quale delle seguenti equazioni deve essere usata per il calcolo della concentrazione di H_3O^+ di una soluzione acquosa di HCl a qualsiasi diluizione:

- A) $[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{C}_{\text{HCl}} + (4 K_w + \text{C}_{\text{HCl}}^2)^{1/2})/2$ B) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C}_{\text{HCl}}$
 C) $[\text{H}_3\text{O}^+] = ((K_w/2 + \text{C}_{\text{HCl}}^2)^{1/2} + \text{C}_{\text{HCl}})/2$ D) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C}_{\text{HCl}} + K_w^{1/2}$

18. Soluzione

Le reazioni che avvengono sono: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ con $K = \infty$ e $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ con $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

Le due equazioni sono: $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$ (bilancio di carica)

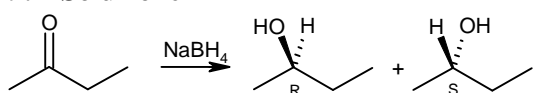
Ponendo $[\text{Cl}^-] = C$ e sostituendo $[\text{OH}^-]$ nella seconda equazione si ha: $[\text{H}^+] = C + K_w/[\text{H}^+]$

da cui: $[\text{H}^+]^2 - C \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0$ Risolvendo $[\text{H}^+]$ si ottiene: $[\text{H}^+] = \frac{C \pm \sqrt{C^2 + 4K_w}}{2}$ (Risposta A)

19. La riduzione del 2-butanone con NaBH_4 dà un alcol. Dire se il prodotto ottenuto è chirale e ruota il piano della luce polarizzata.

- A) sì è chirale ma non ruota il piano della luce polarizzata perché si ottiene una miscela racemica
 B) non è chirale
 C) è chirale e può ruotare il piano della luce polarizzata
 D) ha più di una conformazione chirale e ruota il piano della luce polarizzata

19. Soluzione



Si ottiene un prodotto chirale costituito da due alcoli enantiomeri in ugual quantità. La soluzione, quindi, è una miscela racemica priva di attività ottica. (Risposta A)

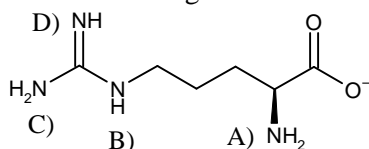
20. Indicare l'affermazione corretta se riferita ai catalizzatori. Sono sostanze che:

- A) non modificano l'energia di attivazione
 B) modificano la velocità di reazione
 C) rendono spontanea una specifica reazione
 D) aumentano la quantità di prodotti presenti nella miscela di equilibrio

20. Soluzione

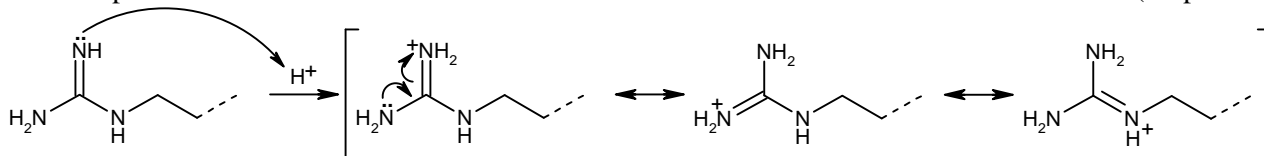
I catalizzatori forniscono una nuova via alla reazione con un'energia di attivazione diversa e quindi modificano la velocità di reazione. Le energie iniziale e finale, però, restano le stesse, quindi il ΔG e la K di equilibrio non cambiano. (Risposta B)

21. Indicare su quale atomo di azoto, l'amminoacido arginina in forma anionica subisce la prima protonazione:



21. Soluzione

Il gruppo guanidinico dell'arginina ($\text{pK}_a = 12,5$) è il più basico tra quelli presenti negli amminoacidi, quindi è il primo a protonarsi. Tra le posizioni B, C, D, la prima a protonarsi è la D perchè la carica positiva può essere stabilizzata per risonanza su tre atomi di azoto diversi. (Risposta D)



22. Indicare il significato del termine cromoforo.

- A) un solvente che assorbe radiazioni nella regione UV/visibile
 B) una sostanza che se ossidata emette radiazioni nelle frequenze dell'UV/visibile
 C) un gruppo funzionale che assorbe fotoni appartenenti all'UV-visibile
 D) un tipo di monocromatore

22. Soluzione

Un cromoforo (portatore di colore) è un gruppo funzionale che assorbe la radiazione UV-visibile. (Risposta C)

23. Indicare la temperatura di ebollizione (ad 1 atm) di una soluzione acquosa contenente 1,5 g di solfato di sodio e 6,0 g di ioduro di potassio in 500 mL di H₂O (d = 1,0 g mL⁻¹); (k_{eb} = 0,52 °C kg mol⁻¹).

- A) 101,02 °C B) 102,11 °C C) 100,11 °C D) 100,63 °C

23. Soluzione

La massa molare di Na₂SO₄ è: 2 · 23 + 32 + 64 = 142 g/mol; le moli di Na₂SO₄ sono: 1,5/142 = 10,56 mmol.

La massa molare di KI è: 39,1 + 126,9 = 166 g/mol; le moli di KI sono: 6,0/166 = 36,14 mmol.

Le moli di ioni su 500 mL sono: 2 · 10,56 + 10,56 + 36,14 + 36,14 = 103,96 mmol (0,208 mol/L)

L'innalzamento della T_{eb} è: ΔT = k_{eb} · n = 0,52 · 0,208 = 0,11 °C. T_{eb} = 100 + 0,11 = 100,11 °C. (Risposta C)

24. Il grado di dissociazione di un elettrolita NON dipende da:

- A) il tipo di elettrolita
B) la temperatura
C) la costante di dissociazione dell'elettrolita
D) la pressione esterna sulla soluzione

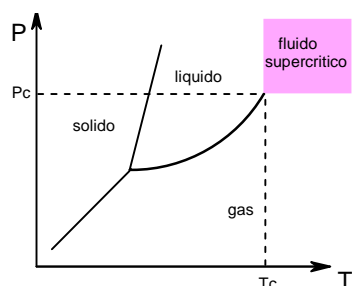
24. Soluzione

Il grado di dissociazione di un elettrolita non dipende dalla pressione esterna sulla soluzione. (Risposta D)

25. Un gas, al di sopra della sua temperatura critica:

- A) non può essere liquefatto per compressione
B) può essere liquefatto per espansione
C) può essere liquefatto con cicli successivi di compressione ed espansione
D) può essere liquefatto per compressione

25. Soluzione



Comprimendo un gas oltre la T critica non si può ottenere un liquido, ma si ottiene un fluido supercritico. (Risposta A)

Quando si comprime il gas, ad una temperatura compresa tra la T del punto triplo e la T critica, si raggiunge un punto (sulla linea di separazione gas-liquido) in cui si ha il passaggio di stato e il liquido ottenuto è molto più denso del gas di partenza. Avvicinandosi alla temperatura critica la differenza di densità tra i due stati diminuisce. Oltre la temperatura critica non c'è più alcun salto di densità e le proprietà del fluido supercritico ottenuto per compressione sono intermedie tra quelle di un liquido (alta densità) e quelle di un gas (occupa tutto lo spazio disponibile ed è privo di tensione superficiale).

26. Il diborano (B₂H₆) può essere preparato per azione del trifluoruro di boro sul sodio boridruro (NaBH₄), che porta alla formazione di diborano e di tetrafluoroborato di sodio. Indicare quante moli di NaBH₄ devono essere usate per ottenere 0,2 moli di B₂H₆ se la resa della reazione è del 70 %.

- A) 0,857 mol B) 0,429 mol C) 0,231 mol D) 0,286 mol

26. Soluzione

La reazione (da bilanciare) è: BF₃ + NaBH₄ → B₂H₆ + NaBF₄

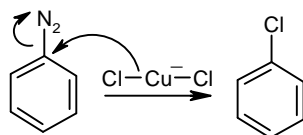
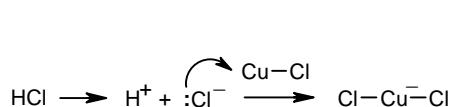
Bilanciando gli atomi di fluoro diventa: 4 BF₃ + 3 NaBH₄ → 2 B₂H₆ + 3 NaBF₄

Le moli di NaBH₄ sono: 3/2 · 0,2 = 0,3 mol (70%). Le moli da usare sono 0,3/0,7 = 0,429 mol. (Risposta B)

27. La reazione di Sandmeyer permette di preparare cloruri e bromuri arilici:

- A) da sali di diazonio e HX in presenza di piccole quantità di alogenuri rameosi
B) da sali di diazonio e HX in presenza di piccole quantità di alogenuri rameici
C) da ammine alifatiche e acido nitroso in presenza di un acido alogenidrico
D) da un alcano e HX in presenza di piccole quantità di alogenuri rameosi

27. Soluzione



Il Cl⁻ di HCl si lega al sale rameoso CuCl formando CuCl₂⁻ che cede Cl⁻ per sostituire l'N₂ del sale di diazonio.

(Risposta A)

28. Un metallo X cristallizza con un reticolo cubico a facce centrate e i nodi del reticolo sono tutti occupati da ioni. Se la lunghezza dello spigolo è di 408,6 pm e la densità di tale metallo è $10,50 \text{ g cm}^{-3}$, la massa di un atomo di X è:

- A) $7,163 \cdot 10^{-22} \text{ g}$
 B) $1,050 \cdot 10^{-7} \text{ g}$
 C) $1,791 \cdot 10^{-22} \text{ g}$
 D) $1,050 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

28. Soluzione

Nella cella cubica a facce centrate vi sono 8 atomi sui vertici ($1/8$ di ognuno è interno al cubo) quindi un atomo è interno ($8/8$). Inoltre vi sono 6 atomi sulle facce ($1/2$ di ognuno è interno al cubo), quindi 3 atomi sono interni ($6/2$). In totale vi sono 4 atomi interni al cubo ($1 + 3$).

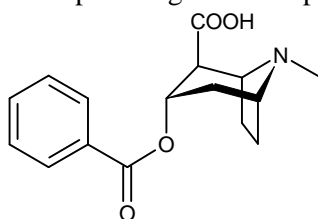
La densità è: $d = m/V$ quindi si può scrivere: $d = (\text{massa di 4 atomi})/(\text{volume del cubo})$

$$d = (4 \cdot m)/l^3 \quad \text{da cui:} \quad m = d \cdot l^3/4 = 10,50 \cdot (408,6 \cdot 10^{-10})^3/4 = 1,791 \cdot 10^{-22} \text{ g.}$$

(Risposta C)

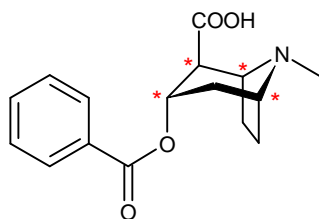
La sua massa molare è: $m \cdot N = 1,791 \cdot 10^{-22} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 107,87 \text{ g/mol}$ (Ag)

29. Indicare quanti stereoisomeri sono possibili per il seguente composto:



- A) 2 B) 4 C) 8 D) 16

29. Soluzione



I centri stereogenici sono 4 e sono stati evidenziati con un asterisco nella figura qui a lato. I due sulla destra, però, non possono variare in modo indipendente, quindi gli stereocentri da valutare sono solo 3.

Gli stereoisomeri possibili sono: $2^n = 2^3 = 8$.

(Risposta C)

30. L'accumulatore al piombo:

- A) contiene come elettrolita una soluzione di H_2SO_4
 B) fornisce una f.e.m. di 6 V indipendentemente dal numero di piastre
 C) possiede un anodo che è il polo positivo
 D) possiede una serie di piastre di Pb ricoperte da PbI_2 che fungono da anodo

30. Soluzione

L'accumulatore al piombo ha un anodo di Pb (che si ossida a Pb^{2+} e precipita sulla superficie dell'elettrodo come PbSO_4) e un catodo di PbO_2 (che si riduce a Pb^{2+} e precipita sulla superficie dell'elettrodo come PbSO_4).

L'elettrolita è una soluzione di H_2SO_4 concentrato.

(Risposta A)

31. La sintesi del fluoro (F_2), progettata da Moissan nel 1886 è utilizzata ancora oggi per la produzione di tale elemento e prevede la:

- A) elettrolisi di KF in HF anidro
 B) idrolisi di CaF_2
 C) elettrolisi di SF_6
 D) fusione di KF e successiva ossidazione con Li

31. Soluzione

L'opzione B è errata perchè l'idrolisi libera F^- , ma è necessaria un'ossidazione per avere F_2 .

L'opzione C è errata perchè SF_6 non è un sale e non dà ioni da sottoporre a elettrolisi.

L'opzione D è errata perchè il litio metallico non è un ossidante, ma è un riducente.

Resta l'opzione A in cui F^- si ossida ad F_2 e H^+ si riduce ad H_2 con l'elettrolisi.

HF ed F_2 sono gas altamente tossici che vanno trattati con apparecchiature particolari.

(Risposta A)

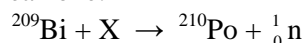
32. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) il maltosio è un monosaccaride
 B) il glicogeno è di origine animale
 C) la cellulosa è un polisaccaride
 D) il lattosio è un disaccaride noto come zucchero del latte

32. Soluzione

Il maltosio è un disaccaride formato da due molecole di glucosio legate con legame α 1-4 e si ottiene dall'idrolisi enzimatica dell'amido operata dalla alfa-amilasi che si trova nella saliva e nel succo pancreatico. Il maltosio è ulteriormente idrolizzato in due molecole di glucosio dall'enzima maltasi nell'intestino. (Risposta A)

33. Indicare la particella X nella seguente reazione:



- A) $^0_{-1}\text{e}$ B) 2^1_0n C) ^4_2He D) ^2_1H

33. Soluzione

Il bilancio di massa ci consente di calcolare la massa di X: $209 + x = 210 + 1$ da cui: $x = 2$ (deuterio).

Il bilancio di carica può confermarlo: $83\text{Bi} + y\text{X} \rightarrow 84\text{Po} + 0\text{n}$ da cui $y = 1$ (^2_1H). (Risposta D)

34. 2,0 mol di PCl_5 vengono mescolate in un recipiente di 1,0 L con una pari quantità chimica di Cl_2 . Il sistema raggiunge l'equilibrio secondo la reazione:



Se con x mol/L si indica la concentrazione di PCl_3 all'equilibrio, indicare l'espressione della K_c .

- A) $K_c = (2-x) / x(2+x)$ B) $K_c = (2+x)x / (2-x)$
 C) $K_c = (2+x) / x(2-x)$ D) $K_c = (2-x)x / (2+x)$

34. Soluzione

La reazione è: $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

moli iniziali 2 0 2
 moli finali 2-x x 2+x da cui: $K = (2+x)x / (2-x)$.

(Risposta B)

35. Durante l'elettrolisi di una soluzione di AgNO_3 si separa Ag metallico al catodo e si libera ossigeno all'anodo. Il passaggio di corrente ha determinato, in 1 ora e 6 minuti l'elettrodeposizione di 53,1 g di Ag. Indicare la corrente fatta passare.

- A) 12 A B) 10 A C) 15 A D) 20 A

35. Soluzione

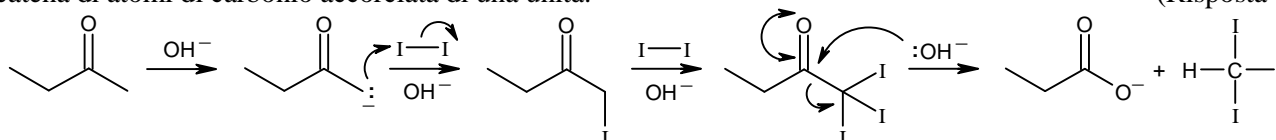
La semireazione è: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$. Le moli di Ag sono: $53,1/107,87 = 0,492$ mol che coincidono con le moli di elettroni che hanno attraversato la cella. I coulomb sono: $96485 \cdot 0,492 = 47495$ C. I secondi in 1h e 6 min sono: $3600 + 6 \cdot 30 = 3780$. Gli ampere sono: $A = C/s = 47495/3780 = 12,5$ A. (Risposta A)

36. Nella reazione iodoformica, un metilchetone reagisce con iodio e idrossido di sodio per dare:

- A) un'aldeide e ioduro sodico
 B) un acido carbossilico e ioduro di sodio
 C) uno ione carbossilato e triiodometano
 D) un alfaiodochetone e un ipiodito

36. Soluzione

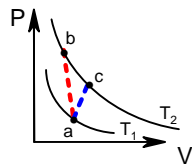
Il metilchetone si alogena tre volte dal lato meno sostituito (il metile). La reazione procede attraverso la tautomeria cheto enolica che forma un anione sul carbonio in alfa. La seconda e la terza alogenazione sono sempre più veloci e non si possono arrestare. Dall'idrolisi finale si libera iodoformio (triiodometano) e un carbossilato con la catena di atomi di carbonio accorciata di una unità. (Risposta C)



37. Se di una determinata massa di gas si aumentano contemporaneamente la pressione e la temperatura, il volume:

- A) rimane in ogni caso costante
 B) prima diminuisce e poi aumenta
 C) può aumentare o diminuire
 D) aumenta sempre

37. Soluzione



Se la pressione e la temperatura aumentano in modo proporzionale, il volume rimane costante: $P/T = nR/V$. Ma se gli aumenti sono liberi si possono avere sia diminuzioni di volume, come nella trasformazione a-b, sia aumenti, come in a-c. (Risposta C)

38. Per far reagire completamente 1,00 g di un campione che contiene solamente CaCO_3 e SrCO_3 occorrono 40,0 mL di una soluzione acquosa di HCl. 250,0 mL della stessa soluzione di HCl richiedono 16,99 g di nitrato d'argento per la completa precipitazione dello ione cloruro come AgCl. Calcolare la composizione percentuale del campione di CaCO_3 e SrCO_3 .

- A) $\text{SrCO}_3 = 62,0\%$ $\text{CaCO}_3 = 38,0\%$
 B) $\text{SrCO}_3 = 31,0\%$ $\text{CaCO}_3 = 69,0\%$
 C) $\text{SrCO}_3 = 24,0\%$ $\text{CaCO}_3 = 76,0\%$
 D) $\text{SrCO}_3 = 55,5\%$ $\text{CaCO}_3 = 44,5\%$

38. Soluzione

La massa molare di AgNO_3 è: $107,87 + 14 + 48 = 169,9$ g/mol. Le moli di AgNO_3 sono: $16,99/169,9 = 0,1$ mol.

Queste sono anche le moli di HCl in 250 mL. In 40 mL le moli di HCl sono: $0,1(40/250) = 16$ mmol

La prima reazione è: $\text{XCO}_3 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{X}^{2+}$ Le moli di carbonato sono metà di quelle di HCl: 8 mmol.

La massa molare di CaCO_3 è: $40 + 12 + 48 = 100$ g/mol. La MM di SrCO_3 è: $87,6 + 12 + 48 = 147,6$ g/mol.

Vale la relazione: massa CaCO_3 + massa $\text{SrCO}_3 = 1,0$ g Chiamiamo x le moli di CaCO_3 :

$$x \cdot 100 + (0,008 - x) \cdot 147,6 = 1 \quad 100x + 1,181 - 147,6x = 1 \quad 47,6x = 0,181 \quad x = 0,0038 \text{ mol CaCO}_3$$

La massa di CaCO_3 è: $0,0038 \cdot 100 = 0,38$ g. La % m/m di CaCO_3 è $0,38/1,0 = 38\%$. (Risposta A)

39. Per la reazione $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$

sono stati registrati i seguenti dati:

| Tempo (s) | $[\text{NO}_2]$ (M) |
|-----------|---------------------|
| 0,0 | 0,01000 |
| 50,0 | 0,00787 |
| 100,0 | 0,00649 |
| 200,0 | 0,00481 |
| 300,0 | 0,00380 |

Indicare l'ordine di reazione di NO_2 .

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

39. Soluzione

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

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

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

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

Sostituendo i dati del problema nell'equazione cinetica, nei tre casi si ottiene:

Ordine zero: $(A_0 - A = kt)$ $1000 - 787 = 213$ $787 - 649 = 138$ $(kt \neq kt)$

Ordine I: $(\ln A_0/A = kt)$ $\ln(1000/787) = 0,24$ $\ln(787/649) = 0,193$ $(kt \neq kt)$

Ordine II: $(1/A - 1/A_0 = kt)$ $1/787 - 1/1000 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ $1/649 - 1/787 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ $(kt = kt)$

Solo l'equazione del secondo ordine è soddisfatta dato che dà lo stesso risultato nei due casi. (Risposta C)

40. In una grande stanza, perfettamente adiabatica, è stato posto un frigorifero funzionante, con la porta aperta. In tali condizioni, la temperatura della stanza:
- A) tende ad aumentare
 B) tende a diminuire
 C) resta costante
 D) aumenta o diminuisce a seconda del tipo di fluido operante nel frigorifero

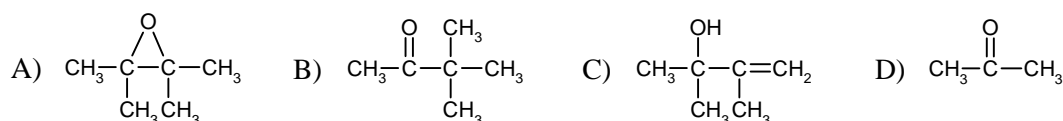
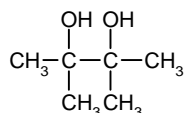
40. Soluzione

La temperatura della stanza aumenta. Il frigorifero usa una pompa di calore per spostare il calore dalla piastra interna alla griglia esterna. Dato che la porta del frigorifero è aperta questo bilancio di calore è in pareggio, ma bisogna considerare anche il lavoro speso dalla pompa (generato dall'energia elettrica consumata dal frigo).

Questo calore si disperde nella stanza e ne aumenta la temperatura.

(Risposta A)

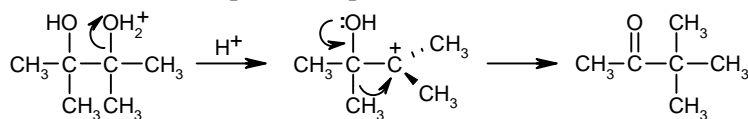
41. Indicare il prodotto principale del trattamento a caldo con acido solforico diluito sul seguente diolo:



41. Soluzione

In ambiente acido un gruppo OH viene perso facilmente perchè si forma un carbocatione terziario relativamente stabile. Questo si può stabilizzare per trasposizione di un CH₃ spinto dagli elettroni dell'ossigeno che forma un nuovo legame C=O. Questa è nota come trasposizione pinacolica.

(Risposta B)



42. Per ottenere il colore giallo dei fuochi d'artificio è necessario usare un sale non igroscopico. Indicare il sale che può essere utilizzato come fonte di colore.

- A) NaI
 B) LiCl
 C) CuCl₂
 D) Na₃AlF₆

42. Soluzione

I sali B e C non sono adatti a produrre il giallo alla fiamma: il litio dà un colore magenta e il rame lo dà verde.

I sali A e D contengono sodio che dà un colore giallo. Non è facile decidere quale dei due sia meno igroscopico.

Dato che NaCl e KBr sono igroscopici, potrebbe esserlo anche NaI, mentre non saprei dire quali proprietà abbia Na₃AlF₆.

(Risposta D?)

43. Indicare l'ordine crescente di polarità eluotropa in TLC (cromatografia su strato sottile) dei seguenti solventi: I) toluene; II) tetraidrofurano; III) tetracloruro di carbonio; IV) acetonitrile.

- A) IV, III, I, II
 B) III, I, II, IV
 C) III, II, I, IV
 D) I, III, II, IV

43. Soluzione

Dato che la TLC si fa generalmente su gel di silice (che in superficie presenta gruppi silanologici SiOH polari), le sostanze vengono trattenute in base alla loro polarità.

Un solvente con alta capacità eluente deve essere polare. I solventi vanno ordinati dal meno polare al più polare.

Il meno polare è III (CCl₄), poi viene I (toluene, PhCH₃), poi II (tetraidrofurano, un etere ciclico), e infine IV (acetonitrile, il nitrile dell'acido acetico).

(Risposta B)

44. Se la variazione di entalpia di una generica reazione $A \rightarrow B$ è positiva, si può affermare che:

- A) l'energia di B è minore di quella di A
- B) l'aumento della T favorisce la formazione di B
- C) la diminuzione della temperatura favorisce la formazione di B
- D) la reazione decorre spontaneamente

44. Soluzione

Se la reazione ha $\Delta H > 0$ è endotermica e un aumento della temperatura sposta l'equilibrio più a destra (per la legge dell'equilibrio mobile) e favorisce la formazione di B. (Risposta B)

45. Il C_2F_4 diffonde attraverso una membrana semipermeabile alla velocità di 4,60 mmol/h. Un gas ignoto nelle stesse condizioni diffonde con velocità 6,93 mmol/h. Individuare tale gas tra quelli qui proposti:

- A) F_2
- B) N_2O
- C) PH_3
- D) CO

45. Soluzione

La massa di C_2F_4 è: $2 \cdot 12 + 4 \cdot 19 = 100$ g/mol.

A parità di temperatura i gas hanno la stessa energia cinetica quindi: $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m_x v_x^2$ da cui si ricava la massa molare del gas ignoto: $m_x = m (v/v_x)^2 = 100 (4,6/6,93)^2 = 44$ g/mol (N_2O : $28+16 = 44$). (Risposta B)

46. Indicare cosa si intende con l'espressione "bande di Fermi" in spettrofotometria IR

- A) bande che cadono al di fuori dell'intervallo spettrale coperto dallo strumento
- B) gruppi funzionali molto simili tra loro che danno la stessa banda
- C) bande che si formano quando i livelli energetici vibrazionali interagiscono fra loro formando nuovi livelli accessibili al sistema
- D) le bande che si formano per assorbimento intenso, dette anche di overtone

46. Soluzione

Anche senza conoscere la risonanza di Fermi (un dettaglio sofisticato che non si insegna in un ITI) è comunque possibile rispondere alla domanda per esclusione.

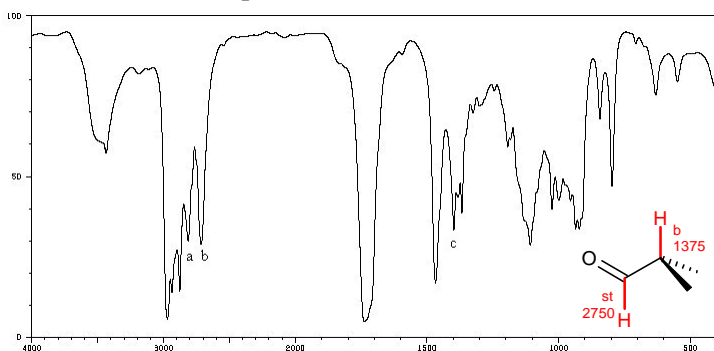
La risposta A è errata perchè lo strumento IR copre le bande di interesse.

La risposta B è errata perchè nell'IR sono molti i segnali vicini e non è sensato chiamarli bande di Fermi.

La risposta D è errata perchè i segnali di overtone (assorbimenti alla frequenza doppia) in teoria sono proibiti e quindi non sono mai intensi.

Rimane solo la risposta C (che non è molto chiara).

(Risposta C)



La risonanza di Fermi provoca lo sdoppiamento di un picco quando il suo segnale interagisce con il segnale di overtone di un altro legame che deve essere vicino nella molecola.

E' tipico dello stretching del C-H delle aldeidi (che cade intorno ai 2750 cm^{-1}) che si sdoppia (picchi a, b) interagendo con l'overtone del bending del C-H adiacente che cade intorno a 1375 cm^{-1} (picco c) e ha l'overtone a 2750 cm^{-1} .

47. Una trasformazione termodinamica è reversibile:

- A) se si può percorrere anche in senso contrario
- B) se il sistema che la subisce può tornare spontaneamente nelle condizioni iniziali
- C) se il sistema che la subisce è termicamente isolato
- D) se avviene attraverso infiniti stati successivi di equilibrio termodinamico

47. Soluzione

Una trasformazione termodinamica è reversibile se si può percorrere anche in senso contrario, ma senza provocare cambiamenti nell'ambiente, in particolare senza provocare variazioni di entropia (A è errato).

Può essere realizzata solo se avviene attraverso infiniti stati successivi di equilibrio termodinamico e quindi in un tempo infinito. (Risposta D)

48. L'aggiunta di ioni cianuro CN^- a soluzioni contenenti ioni Ag^+ provoca la formazione dello ione complesso $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ con $K_{\text{inst}} = 1,8 \cdot 10^{-19}$. Pertanto, il potenziale di un elettrodo d'argento immerso in una soluzione ottenuta mescolando 0,5 L di soluzione 0,100 M di AgNO_3 con 1,0 L di soluzione di NaCN 0,200 M. $[E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}]$ è: (si trascuri l'idrolisi dello ione cianuro)

- A) $-0,15 \text{ V}$
 B) $0,70 \text{ V}$
 C) $0,15 \text{ V}$
 D) $-0,26 \text{ V}$

48. Soluzione

Le moli di AgNO_3 sono: $n = M \cdot V = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05 \text{ mol}$. Le moli di NaCN sono: $0,2 \cdot 1,0 = 0,2 \text{ mol}$.

La formazione del complesso è: $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$

Moli iniziali 0,05 0,2 0

Moli finali x 0,2-0,1 0,05

Se le moli finali di Ag^+ sono x, le moli finali di CN^- sono $0,2 - (2 \cdot 0,05) + x \approx 0,10$.

Le concentrazioni sono: $[\text{Ag}^+] = ?$; $[\text{CN}^-] = 0,10/1,5 = 0,0667 \text{ mol/L}$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,05/1,5 = 0,0333 \text{ mol/L}$.

La dissociazione del complesso è: $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^-$ $K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$ da cui:

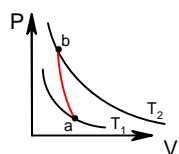
$[\text{Ag}^+] = K \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = 1,8 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{0,0333}{0,0667^2} = 1,35 \cdot 10^{-18} \text{ M}$.

Il potenziale è: $E = E^\circ + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \log(1,35 \cdot 10^{-18}) = -0,26 \text{ V}$. (Risposta D)

49. Indicare cosa succede se si comprime adiabaticamente un gas perfetto.

- A) il gas si raffredda
 B) la velocità quadratica media delle molecole del gas aumenta
 C) la temperatura del gas non varia
 D) il gas mantiene inalterata l'energia interna essendo le forze di compressione conservative

49. Soluzione



Nella compressione adiabatica a-b la temperatura del gas aumenta, quindi A, C, D sono errate.

Ad una maggior temperatura corrisponde una maggiore velocità media. (Risposta B)

50. Indicare la trasmittanza percentuale di un campione avente assorbanza di 1,2.

- A) 15,8 %
 B) 6,3 %
 C) 83,3 %
 D) 12,9 %

50. Soluzione

Assorbanza e trasmittanza sono legate dalla relazione: $A = -\log T$, da cui: $\log T = -A$

$T = 10^{-A} = 10^{-1,2} = 0,063$. $T = 6,3\%$.

(Risposta B)

51. Indicare il significato dell'espressione "Effetto Pasteur":

- A) inibizione dell'ossigeno sulla fermentazione
 B) inibizione del glucosio sulla respirazione
 C) attivazione della degradazione anaerobica del glucosio
 D) inibizione della RNA polimerasi

51. Soluzione

Pasteur ha scoperto che la fermentazione, per esempio quella alcolica, è favorita in assenza di ossigeno. Se invece si insuffla ossigeno nella coltura batterica, la fermentazione si arresta e i batteri (anaerobi facoltativi) preferiscono operare la respirazione cellulare con la quale a parità di glucosio consumato, producono molta più energia sotto forma di ATP e quindi possono crescere di più.

Per ogni molecola di glucosio, la fermentazione alcolica consente di produrre solo 2 ATP (generati dalla glicolisi), mentre la respirazione cellulare produce 32 ATP (tra glicolisi, decarbossilazione ossidativa, ciclo di Krebs, fosforilazione ossidativa) con un processo più lento, ma molto più efficiente. (Risposta A)

52. Un miscuglio viene ottenuto miscelando tre sostanze: una prima sostanza di massa $m_1 = 120$ g (con calore specifico $c_1 = 0,20$ cal $g^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, alla temperatura $t_1 = 20$ $^\circ\text{C}$), una seconda sostanza con massa $m_2 = 140$ g (con $c_2 = 0,28$ cal $g^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, a temperatura $t_2 = 10$ $^\circ\text{C}$) e una terza sostanza con massa $m_3 = 200$ g (con $c_3 = 0,12$ cal $g^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, alla temperatura $t_3 = 2$ $^\circ\text{C}$). Si può dedurre che:

- A) la temperatura del miscuglio è 11,67 $^\circ\text{C}$
 B) il calore specifico del miscuglio è 0,13 cal $g^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
 C) la capacità termica del miscuglio è 87,2 cal $^\circ\text{C}^{-1}$
 D) la quantità di calore scambiata durante il mescolamento è 0,2 J

52. Soluzione

La capacità termica 1 è: $C_1 = c_1 m_1 = 0,20 \cdot 120 = 24$ cal/ $^\circ\text{C}$

La capacità termica 2 è: $C_2 = c_2 m_2 = 0,28 \cdot 140 = 39,2$ cal/ $^\circ\text{C}$

La capacità termica 3 è: $C_3 = c_3 m_3 = 0,12 \cdot 200 = 24$ cal/ $^\circ\text{C}$

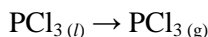
La capacità termica complessiva è: $C_1 + C_2 + C_3 = 24 + 39,2 + 24 = 87,2$ cal/ $^\circ\text{C}$. (Risposta C)

Miscelando le sostanze 1 e 3 si ottiene: $Q_1 = Q_3$ quindi $C_1 \Delta T_1 = C_3 \Delta T_3$. Dato che $C_1 = C_3$ si ha $\Delta T_1 = \Delta T_3$

Cioè il miscuglio ha una temperatura che è la media esatta delle due T: $(20 + 2)/2 = 11$ $^\circ\text{C}$.

Miscelando questo (11 $^\circ\text{C}$) con la sostanza 2 (10 $^\circ\text{C}$) si ottiene il miscuglio finale che deve avere una T compresa tra 10 e 11 $^\circ\text{C}$ (la risposta A è errata).

53. Indicare la temperatura di ebollizione del tricloruro di fosforo, sapendo che nella trasformazione:



si ha: $\Delta H^\circ = 32,8$ kJ mol^{-1} e $\Delta S^\circ = 94,6$ J $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

- A) 66 $^\circ\text{C}$ B) 88 $^\circ\text{C}$ C) 74 $^\circ\text{C}$ D) 96 $^\circ\text{C}$

53. Soluzione

Alla T di ebollizione vi è equilibrio tra le due fasi, quindi vale: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ quindi $\Delta H = T\Delta S$

Da cui: $T = \Delta H/\Delta S = 32800/94,6 = 346,7$ K (74 $^\circ\text{C}$). (Risposta C)

54. Il numero f dei gradi di libertà di una molecola di gas perfetto può essere 3, 5 o 6 a seconda che il gas sia monoatomico, biatomico o triatomico non lineare. Indicare la deduzione che potrebbe essere corretta se da una misurazione su un gas perfetto risultasse $f = 4$.

- A) si tratta di una miscela di gas perfetti B) la trasformazione del gas non era adiabatica
 C) la misura eseguita non è attendibile D) si tratta di un gas sconosciuto

54. Soluzione

Per valutare i gradi di libertà di un gas perfetto si misura il suo calore specifico, quindi il gas deve essere scaldato o raffreddato e quindi la trasformazione non può essere adiabatica.

Se si ottiene un valore intermedio tra 3 e 5 significa che il gas è una miscela di gas diversi. (Risposta A)

55. Per determinare la struttura di molecole organiche si usano principalmente tre metodi spettroscopici: IR, UV, $^1\text{H-NMR}$. Nell'ordine, essi permettono di avere informazioni:

- A) sui gruppi funzionali, sui sistemi π coniugati, e sui legami C-H
 B) sui legami C-H, sui gruppi funzionali, sui sistemi π coniugati
 C) sui gruppi funzionali, sui legami C-H, sui sistemi π coniugati
 D) sui sistemi π coniugati, sui gruppi funzionali, sui legami C-H

55. Soluzione

La spettroscopia IR dà informazioni sui gruppi funzionali perché hanno diversi valori di stiramento e piegamento dei legami.

La spettroscopia UV ci dà informazioni sui sistemi π coniugati perché esplora le transizioni $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

La spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ ci dà informazioni sui vari tipi di idrogeni, sul loro numero e sulla loro posizione reciproca e così permette di determinare con esattezza la struttura molecolare. (Risposta A)

56. L'entropia di un sistema in un processo termodinamico:

- A) aumenta quando il sistema alla fine del processo è in grado di compiere più lavoro
 B) aumenta quando il sistema evolve verso stati più probabili
 C) aumenta quando il sistema evolve verso stati meno probabili
 D) diminuisce quando il sistema diventa più disordinato

56. Soluzione

L'entropia è una misura del disordine del sistema, quindi aumenta quando il sistema evolve verso stati più disordinati e quindi più probabili. (Risposta B)

57. I derivati degli acidi carbossilici possono essere interconvertiti tra loro nel senso che i più reattivi possono essere trasformati in quelli meno reattivi. Tenendo conto di questa affermazione indicare la sequenza che ordina i derivati degli acidi in senso di reattività crescente:

- A) cloruro di un acido, anidride, estere, ammido
- B) ammido, estere, anidride, cloruro di un acido
- C) ammido, anidride, estere, cloruro di un acido
- D) anidride, estere, ammido, cloruro di un acido

57. Soluzione

L'ordine di reattività è: ammido < estere < anidride < cloruro acilico.

La reattività dipende dalla quantità di carica positiva presente sul carbonio del carbonile.

Il cloruro acilico è il più reattivo perché il cloro è elettronegativo come l'azoto, ma dona in modo inefficiente elettroni per risonanza ($3p \rightarrow 2p$) perché l'orbitale $3p$ del cloro è troppo grande rispetto al $2p$ del carbonio.

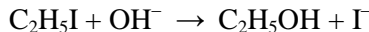
L'anidride è la seconda per reattività per due ragioni. Primo, l'ossigeno centrale compreso tra i due carbonili deve donare elettroni per risonanza ad entrambi e quindi la donazione è meno efficace. Secondo, la reazione è facilitata dalla catalisi intramolecolare (un carbonile aiuta l'altro a reagire).

L'estere è il terzo perché l'ossigeno dell'alcol è completamente disponibile per la donazione di elettroni al carbonile per risonanza

L'ammido è la quarta perché l'azoto è meno elettronegativo dell'ossigeno ed inoltre dona elettroni per risonanza in modo ottimale. (Risposta B)



58. Per la reazione



sono note le seguenti costanti di velocità:

$$k_1 = 5,03 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ a } T_1 = 289 \text{ K}$$

$$k_2 = 6,71 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ a } T_2 = 333 \text{ K}$$

Determinare l'energia di attivazione della reazione.

- A) 88,9 kJ mol⁻¹
- B) 10,7 kJ mol⁻¹
- C) -88,8 kJ mol⁻¹
- D) 43,2 kJ mol⁻¹

58. Soluzione

L'equazione di Arrhenius lega k di velocità ed energia di attivazione E_a : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ da cui: $A = k e^{\frac{E_a}{RT}}$

Dato che A è la stessa nei due casi, si ha: $k_2 e^{\frac{E_a}{RT_2}} = k_1 e^{\frac{E_a}{RT_1}}$ da cui: $\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{\frac{E_a}{RT_2}}}$ $\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}}$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{sostituendo i dati si ha: } \ln \frac{6,71}{5,03 \cdot 10^{-2}} = \frac{E_a}{8,31} \left(\frac{1}{289} - \frac{1}{333} \right)$$

$$4,89 = E_a (4,57 \cdot 10^{-4}) / 8,31 \quad \text{da cui si ottiene: } E_a = 88,9 \text{ kJ/mol.}$$

(Risposta A)

59. I coenzimi ridotti, prodotti durante il metabolismo in condizioni aerobiche, vengono riossidati nella catena respiratoria. In un comune batterio (ad esempio E. coli), per la riossidazione di ogni NADH si producono:

- A) 6 molecole di ATP
- B) 2 molecole di ATP
- C) lo stesso numero di molecole della riossidazione del FADH₂
- D) 3 molecole di ATP

59. Soluzione

Il NADH viene ossidato a NAD^+ da una serie di complessi enzimatici chiamati catena respiratoria che si trovano incastonati nella membrana interna dei mitocondri. Nei batteri i mitocondri non esistono, ma ci sono inflessioni della membrana che svolgono la stessa funzione. Gli elettroni, lasciati dal NADH all'inizio della catena respiratoria, scorrono da un trasportatore di elettroni al successivo e azionano 3 pompe protoniche in corrispondenza dei complessi 1, 3 e 4 dove spostano da un lato all'altro della membrana interna rispettivamente 4, 4 e 2 ioni H^+ . La differenza di pH che si instaura forza gli H^+ a tornare nello spazio interno attraverso l'enzima ATP sintasi. Questo genera un ATP ogni 4 H^+ e quindi per ogni NADH ossidato si formano 2,5 ATP. Fino all'anno 2000, però, il conteggio è stato erroneamente valutato in 3 ATP per ogni NADH. (Risposta D)

60. Un indicatore acido-base ha un $\text{pK}_a = 9$ e vira da blu (forma molecolare) a giallo (forma ionizzata). Indicare nell'ordine il colore che tale indicatore assume in ciascuna delle soluzioni 1 M dei seguenti composti:

NaCN , NH_4Cl , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaCl , HClO_4 .

- A) blu, giallo, giallo, blu, blu
- B) giallo, blu, giallo, blu, blu
- C) blu, blu, giallo, blu, blu
- D) blu, blu, giallo, blu, giallo

60. Soluzione

Se la forma molecolare, come nella fenolftaleina, è del tipo ROH (acida, blu) e quella ionizzata è RO^- (basica, gialla), allora nelle 5 soluzioni accade che:

| | |
|---|----------|
| NaCN libera CN^- (più basico di 9 avendo HCN pK_a 10) | → giallo |
| NH_4Cl libera NH_4^+ (acido) | → blu |
| $\text{Ba}(\text{OH})_2$ libera OH^- (basico) | → giallo |
| NaCl lascia il pH a 7 (più acido di 9) | → blu |
| HClO_4 libera H^+ (acido) | → blu |

(Risposta B)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato