

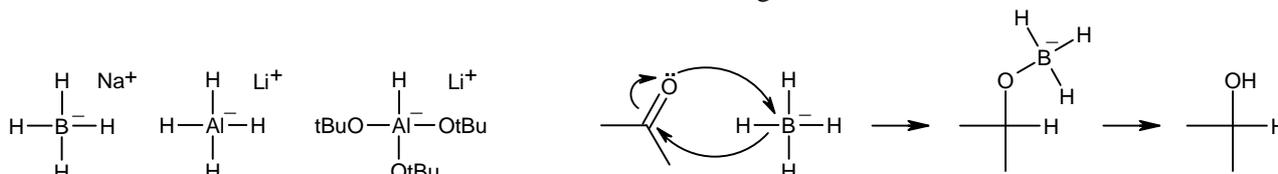
Giochi della Chimica 2007

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Indicare quale tra i seguenti reagenti usati per ridurre diversi gruppi funzionali è un elettrofilo.
- A) sodio boroidruro
 B) litio alluminio idruro
 C) diisopropil alluminio idruro
 D) litio tri-terzbutossi alluminio idruro

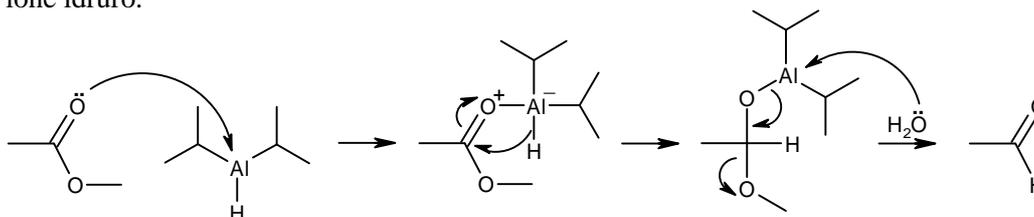
1. Soluzione

Sodio boroidruro, litio alluminio idruro e litio tri-terzbutossi alluminio idruro sono detti idruri complessi, hanno una struttura simile e agiscono con lo stesso meccanismo di reazione concertato: un attacco di uno ione idruro al carbonio del carbonile, che avviene insieme ad un attacco dell'ossigeno del carbonile sull'atomo centrale.



Il solo idruro con una struttura diversa è diisopropil alluminio idruro (C) che non è ionico, è un acido di Lewis elettrofilo e quindi reagisce meglio con i nucleofili, cioè con i derivati degli acidi carbossilici più ricchi di elettroni come nitrili, ammidi ed esteri, mentre riduce più lentamente cloruri acilici, aldeidi e chetoni (quindi permette di fare riduzioni selettive come ridurre gli esteri ad aldeidi). (Soluzione C)

Il diisopropil alluminio idruro reagisce in due tempi: prima viene attaccato dall'ossigeno del carbonile e poi trasferisce lo ione idruro.

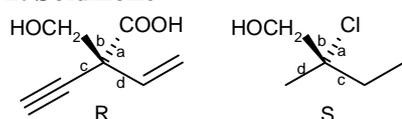


2. Indicare la configurazione assoluta, secondo le regole di Cahn, Ingold e Prelog, delle seguenti molecole.



- A) R, R B) S, S C) R, S D) S, R

2. Soluzione



Dopo aver attribuito la priorità *a, b, c, d* ai sostituenti in base al loro n° atomico, bisogna leggere la rotazione *a, b, c* che si ottiene ruotando i legami come se fossero le razze di un volante, avendo posto il sostituto più leggero (*d*) lontano da noi. (R = destra, S = sinistra). (Soluzione C)

3. Indicare quale tra i seguenti celebri esperimenti ha permesso di concludere che l'atomo contiene un nucleo molto piccolo carico positivamente.

- A) gocce d'olio, Millikan, 1910
 B) diffusione di particelle α , Rutherford, 1911
 C) raggi catodici, Thomson, 1897
 D) emissione di raggi X di metalli, Moseley, 1914

3. Soluzione

Nell'esperimento di Rutherford, si lanciavano radiazioni α (nuclei di elio veloci prodotti dal decadimento radioattivo) contro una lamina d'oro sottilissima (spessa meno di 100 atomi). Si pensava che le particelle α avrebbero attraversato facilmente la lamina come sassi lanciati contro una carta velina. Il fatto che una particella ogni 10^5 venisse rimbalzata indietro, ha permesso di concludere che le cariche positive non erano diffuse (come supponeva Thomson) ma raccolte in un volume piccolissimo carico positivamente. (Soluzione B)

4. Un solido bianco X ha le seguenti proprietà:

- il solido è solubile in acqua
- il solido è solubile in cloroformio
- il solido puro non conduce elettricità
- una soluzione acquosa del solido conduce elettricità
- quando il solido è fuso, il liquido risultante non conduce elettricità.

Basandosi su tali informazioni, il solido può essere:

- carbonato di cesio
- iridio
- trietilendiammina
- polimetilmetacrilato

4. Soluzione

Il carbonato di cesio è un sale e sicuramente non è solubile in cloroformio.

L'iridio è un metallo e sicuramente non è solubile né in acqua né in cloroformio.

Il polimetilmetacrilato è un materiale plastico che può sostituire il vetro e sicuramente non è solubile in acqua.

Anche senza conoscere le proprietà della trietilendiammina, resta solo il composto C. (Soluzione C)

5. L'analisi di un sale incognito ha dato come risultato la seguente composizione in massa:

50,4% Ce, 15,1% N, 34,5% O.

Indicare la corretta formula del sale.

- $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_2$
- $\text{Ce}_2(\text{NO}_2)_3$
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$
- $\text{Ce}(\text{NO}_2)_3$

5. Soluzione

In 100 g, le moli sono: Ce ($50,4/140,1 = 0,36$ mol); N ($15,1/14 = 1,079$ mol); O ($34,5/16 = 2,156$ mol)

Dividendo per il valore minore (0,36) si ha: Ce (1 mol); N ($1,079/0,36 = 3,0$ mol); O ($2,156/0,36 = 6,0$ mol).

Il sale è CeN_3O_6 o $\text{Ce}(\text{NO}_2)_3$.

(Soluzione D)

6. Per la reazione: $\text{X}_{(g)} + \text{Y}_{(g)} \rightarrow \text{Z}_{(g)}$ si sono ottenuti i seguenti dati cinetici:

Esp.	[X] M	[Y] M	Velocità iniziale M min^{-1}
#1	0,400	2,00	$6,20 \cdot 10^{-3}$
#2	0,800	2,00	$2,48 \cdot 10^{-2}$
#3	0,400	4,00	$1,24 \cdot 10^{-2}$
#4	0,500	1,50	?

Calcolare la velocità iniziale della reazione nell'esperimento #4.

- $4,36 \cdot 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$
- $5,81 \cdot 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$
- $7,27 \cdot 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$
- $9,69 \cdot 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$

6. Soluzione

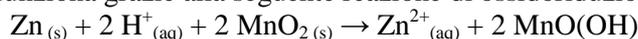
Tra gli esperimenti 1 e 2, [X] raddoppia, [Y] è costante, la velocità ($24,8/6,2 = 4$) quadruplica, quindi: $v = k [\text{X}]^2$.

Tra gli esperimenti 1 e 3, [X] è costante, [Y] raddoppia, la velocità ($12,4/6,2 = 2$) raddoppia: $v = k [\text{Y}]$.

In totale: $v = k [\text{X}]^2 [\text{Y}]$. Dal'esperimento 1 si può ricavare k: $k = v/[\text{X}]^2 [\text{Y}] = 6,2 \cdot 10^{-3}/0,4^2 \cdot 2 = 1,94 \cdot 10^{-2}$.

La velocità dell'esperimento 4 è: $v = k [\text{X}]^2 [\text{Y}] = 1,94 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5^2 \cdot 1,5 = 7,28 \cdot 10^{-3} \text{ M/min}$. (Soluzione C)

7. Una cella elettrochimica funziona grazie alla seguente reazione di ossidoriduzione:



La batteria si scarica dopo che 2,00 g di zinco sono convertiti in $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$. Se la cella produce una corrente costante di 0,0100 A, calcolare dopo quanti secondi la batteria si scarica.

- $[(65,4) \cdot (0,0100)] \div [(2) \cdot (96500)]$
- $[(2) \cdot (96500)] \div [(0,0100) (65,4)]$
- $[(2) \cdot (65,4) (96500)] \div (0,0100)$
- $[(2,00) \cdot (2) \cdot (96500)] \div [(65,4) \cdot (0,0100)]$

7. Soluzione

Le moli in 2,00 g di Zn sono: $(2,00/65,4)$ mol che producono il doppio di moli di elettroni: $(2 \cdot 2,00/65,4)$ mol.

Gli Ampere sono Coulomb/secondo ($A = C/s$) da cui $C = A \cdot s$; inoltre 96485 C sono 1 mole di elettroni.

Le moli di elettroni sono: $n = C/96485 = (A \cdot s)/96485$ Quindi deve valere: $(A \cdot s)/96485 = (2 \cdot 2,00/65,4)$

da cui si ricavano i secondi: $s = (2 \cdot 2,00 \cdot 96485)/(65,4 \cdot 0,010)$. (Soluzione D)

8. Un solido elementare cristallino di colore ambrato brucia in aria con fiamma di colore blu, producendo un gas irritante. Il gas fa colorare di rosso una cartina tornasole. L'elemento esiste in più di una forma amorfa, una di esse è una sostanza gommosa di color caramello. Indicare di quale elemento si tratta.

- A) S B) Pb C) Si D) C

8. Soluzione

Lo zolfo brucia all'aria formando SO_3 un gas irritante perchè con acqua forma H_2SO_4 . (Soluzione A)

9. Indicare quale tra i seguenti ioni è paramagnetico nello stato gassoso.

- A) Cu^+ B) Zn^{2+} C) Sn^{2+} D) Cr^{3+}

9. Soluzione

Cu^+ e Zn^{2+} sono isoelettronici, hanno gli orbitali 3d pieni e hanno perso rispettivamente 1 e 2 elettroni dall'orbitale 4s. La loro configurazione elettronica è $4s^0 3d^{10}$: sono privi di elettroni spaiati e quindi sono diamagnetici. Sn^{2+} ha perso 2 elettroni dagli orbitali 5p e la sua configurazione è $5s^2 4d^{10} 5p^0$: non ha elettroni spaiati. Cr^{3+} , invece, ha configurazione $4s^2 3d^1$, ha un elettrone spaiato ed è paramagnetico. (Soluzione D)

10. Una soluzione è 0,1 M in ognuno dei seguenti ioni: Fe^{2+} , Hg^+ e Pb^{2+} . Indicare quali precipitano come cloruri, se si aggiunge una quantità di NaCl in modo che la concentrazione degli ioni Cl^- nella soluzione sia circa 1 M.

- A) Pb^{2+}
 B) Pb^{2+} , Fe^{2+}
 C) Pb^{2+} , Hg^+
 D) Pb^{2+} , Hg^+ , Fe^{2+}

10. Soluzione

Le K_{ps} sono: Hg_2Cl_2 $1,1 \cdot 10^{-18}$; PbCl_2 $1,7 \cdot 10^{-5}$, mentre FeCl_2 non è tra i sali poco solubili, quindi le risposte B e D sono scartate. La K_{ps} di Hg_2Cl_2 è molto piccola, questo sale precipita sicuramente: la risposta A è scartata. Verifichiamo che precipiti anche PbCl_2 . $[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 0,1 \cdot 1^2 = 0,1 > 1,7 \cdot 10^{-5}$ (precipita). (Soluzione C)

11. Una lega di rame e alluminio è analizzata per determinarne la composizione percentuale. Un campione di massa 0,2052 g di tale lega viene sciolto in acido solforico e si sviluppa un volume di 229,5 mL di idrogeno gassoso alla temperatura di 29 °C alla pressione di 0,921 atm. Indicare la percentuale in massa di alluminio nella lega.

- A) 25,23 % B) 37,38 % C) 50,48 % D) 74,76 %

11. Soluzione

Con H_2SO_4 il rame non si ossida ($E^\circ = 0,52 \text{ V}$), si ossida solo Al ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$): $2 \text{ Al} + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ H}_2$

La T di H_2 è $273 + 29 = 302 \text{ K}$.

Le moli di H_2 si ricavano dalla legge dei gas: $n = PV/RT = (0,921 \cdot 0,2295)/(0,0821 \cdot 302) = 8,52 \text{ mmol}$

Le moli di Al sono $2/3$ cioè: $8,52 \cdot 2/3 = 5,68 \text{ mmol}$. La massa di Al è: $0,00568 \cdot 26,98 = 0,1533 \text{ g}$

La % in massa di Al nella lega è: $0,1533/0,2052 = 74,73\%$. (Soluzione D)

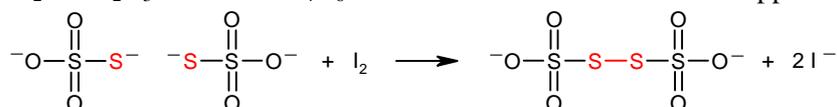
12. Un campione di 0,2129 g di un sale di Cu^{2+} viene sciolto in 300 mL di acqua e si aggiunge un eccesso di KI. Il rame si riduce a Cu^+ che precipita come CuI e lo iodio che si forma viene titolato usando 28,42 mL di una soluzione standard di tiosolfato di sodio 0,04411 M. Indicare la percentuale in massa di rame contenuta nel campione.

- A) 13,56 % B) 18,70 % C) 37,41 % D) 74,82 %

12. Soluzione

La prima reazione è: $2 \text{ KI} + 2 \text{ Cu}^{2+} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{ Cu}^+ + 2 \text{ K}^+$ Le moli di Cu^{2+} sono il doppio di quelle di I_2 formato.

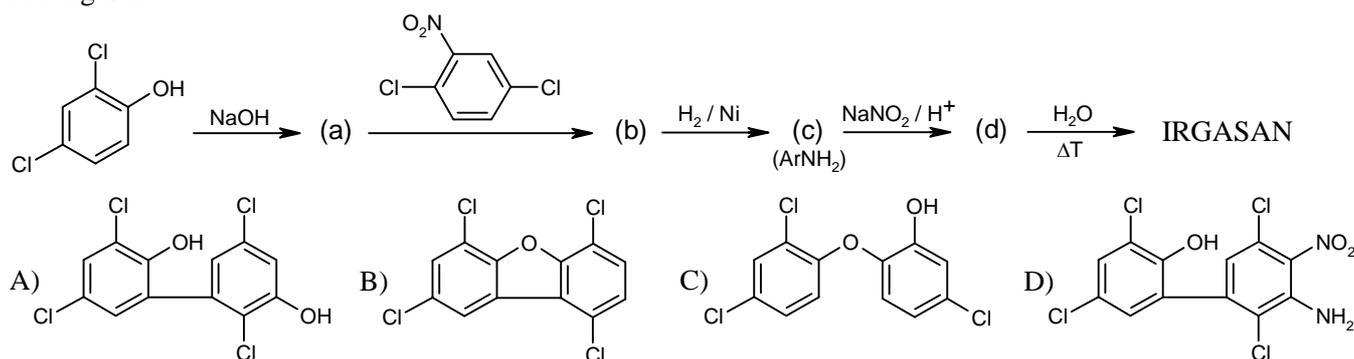
La seconda reazione è: $\text{I}_2 + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{ I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ Le moli di tiosolfato sono il doppio di quelle di I_2 .



Quindi, le moli di Cu^{2+} sono uguali a quelle di tiosolfato: $n = M \cdot V = 0,04411 \cdot 0,02842 = 0,001254 \text{ mol}$.

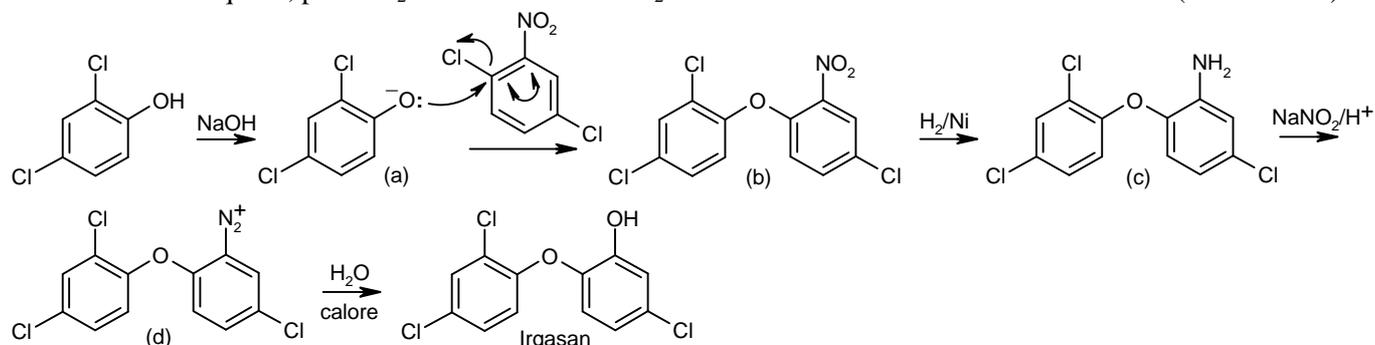
La massa di rame è $0,001254 \cdot 63,55 = 0,07967 \text{ g}$. La % di Cu è: $0,07967/0,2129 = 37,42\%$. (Soluzione C)

13. L'Irgasan® è un antibatterico sviluppato dalla Ciba®, utilizzato in molti saponi, deodoranti, prodotti per l'acne e per l'igiene orale. Di seguito è riportata la sintesi partendo dal 2,4-diclorofenolo. Indicare la struttura dell'Irgasan.



13. Soluzione

Il fenato (a) prodotto nella prima reazione attacca con una sostituzione nucleofila aromatica il 2,5-dicloronitrobenzene formando la molecola (b) che si riduce ad ammina nella reazione successiva con H_2/Ni . L'ammina aromatica (c) reagisce con $NaNO_2$ e HCl formando un sale di diazonio (d). Questo, per semplice riscaldamento della soluzione acquosa, perde N_2 che è sostituito da H_2O e si forma un fenolo. (Soluzione C)



14. Il composto X, otticamente attivo, avente formula molecolare $C_5H_{12}O$, reagisce con sodio metallico e sviluppa gas. Per reazione con I_2 e $NaOH$ forma CHI_3 . Indicare, la struttura del composto X.

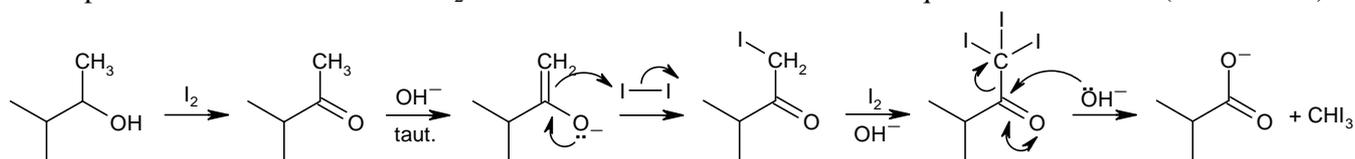


14. Soluzione

$C_5H_{12}O$ è un composto saturo ($C_5H_{2 \cdot 5 + 2}$) quindi è un alcol o un etere. Dato che reagisce con Na sviluppando H_2 , si tratta di un alcol ($ROH + Na \rightarrow RONa + \frac{1}{2} H_2$): il composto B è scartato perchè è un etere.

La reazione con I_2 e $NaOH$ che libera CHI_3 è nota come reazione iodoformio ed è tipica dei metilchetoni.

Solo C può diventare metilchetone se I_2 ossida l'alcol. La reazione è mostrata qui sotto. (Soluzione C)



15. Sulla base della teoria degli orbitali molecolari, stabilire quali delle seguenti specie sono paramagnetiche:

- A) O_2 B) O_2, CN^- C) O_2, CO^+ D) N_2, CO^+, CN^-

15. Soluzione

N_2 e CN^- sono molecole isoelettroniche diamagnetiche. Devono sistemare 6 elettroni $2p$ ($3+3$), la configurazione elettronica è: $\sigma_{2p}^2 \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2$ senza elettroni spaiati. CO è isoelettronico di N_2 , CO^+ ha un elettrone in meno, quindi ha un elettrone spaiato ed è paramagnetico. Anche O_2 è paramagnetico perchè deve sistemare 8 elettroni $2p$ ($4+4$), la configurazione elettronica è: $\sigma_{2p}^2 \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2px}^* \pi_{2py}^*$ con 2 elettroni spaiati. (Soluzione C)

16. Il ΔH°_{298} di combustione dell'etanolo è $-1371 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e quello dell'acido acetico è $-876,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Determinare il calore che si sviluppa nell'ossidazione di 2,42 mL di etanolo con O_2 , per dare acido acetico e acqua. (densità etanolo: 0,7893 g/mL).

- A) $-20,5 \text{ kJ}$ B) -495 kJ C) -946 kJ D) $+495 \text{ kJ}$

16. Soluzione

Sommando la reazione di combustione dell'etanolo con l'inverso di quella dell'acido acetico si ha:



La massa dell'etanolo è: $V \cdot d = 2,42 \cdot 0,789 = 1,91 \text{ g}$. La sua massa molare è ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $24 + 6 + 16 = 46 \text{ g/mol}$.

Le moli di etanolo sono: $1,91/46 = 0,0415 \text{ mol}$. Il calore è: $-495 \cdot 0,0415 = -20,6 \text{ kJ}$. (Soluzione A)

17. Indicare l'affermazione ERRATA: i reticoli cristallini tipici della maggior parte dei metalli sono:

- A) caratterizzati da impacchettamenti degli atomi molto compatti
 B) rappresentabili da tre modelli fondamentali
 C) a struttura esagonale compatta, cubica a facce centrate e cubica a corpo centrato
 D) caratterizzati da impacchettamenti degli atomi molto poco compatti per cui i metalli sono malleabili e duttili

17. Soluzione

L'impacchettamento degli atomi nei metalli è molto compatto, il fenomeno della malleabilità non è ostacolato da questo, ma dipende dalla natura del legame metallico che produce sempre forze attrattive anche se gli atomi scorrono gli uni sugli altri. (Soluzione D)

18. Indicare quale tra i seguenti effetti si ottiene quando si introduce molto lentamente il campione in una colonna cromatografica.

- A) aumento della risoluzione B) aumento della separazione
 C) aumento del fattore di capacità D) aumento del valore di altezza del piatto teorico

18. Soluzione

Il campione va introdotto rapidamente in colonna in modo da mantenere stretta la larghezza dei picchi. Se lo si introduce lentamente si abbassa la risoluzione e si aumenta l'altezza del piatto teorico, cioè serve una colonna più lunga per ottenere la separazione. (Soluzione D)

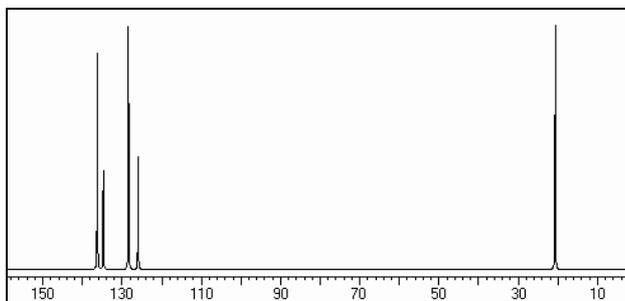
19. Indicare il nome della curva a cui si applica la trasformata di Fourier in spettroscopia FTIR.

- A) FID B) diffrattogramma C) interferogramma D) FAB

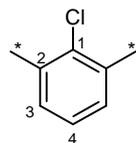
19. Soluzione

Nella spettroscopia FTIR, uno specchio oscillante fa compiere un percorso prima un po' più lungo, poi un po' più corto ad uno dei due raggi in cui è sdoppiato il raggio IR. Quando i due raggi vengono ricomposti interferiscono cioè le onde si possono sommare o sottrarre tra loro e si ottiene un interferogramma. Per identificare il contributo delle singole frequenze nell'interferogramma si applica la trasformata di Fourier. (Soluzione C)

20. Indicare la molecola che mostra il seguente spettro ^{13}C -NMR (i valori dei chemical-shifts sono in ppm).



- A)
- B)
- C)
- D)

20. Soluzione

La sola specie che ha un solo segnale nella zona dei carboni alchilici (tra 10 e 40 ppm) è la molecola C che ha due metili identici evidenziati dall'asterisco.

La molecola C è anche la sola che ha 4 carboni aromatici diversi (tra 120 e 140 ppm). (Soluzione C)

21. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) la tensione di vapore di una soluzione di un soluto non volatile è proporzionale alla frazione molare del soluto
- B) una soluzione ideale di due liquidi ha sempre una tensione di vapore maggiore di quella del liquido meno volatile
- C) la tensione di vapore di una soluzione contenente un soluto non volatile è sempre inferiore a quella del solvente puro
- D) la tensione di vapore di un liquido puro varia al variare della temperatura

21. Soluzione

La tensione di vapore P di una soluzione di un soluto non volatile è proporzionale alla frazione molare x_A del solvente (non del soluto): $P = x_A P_A$ dove P_A è la tensione di vapore del solvente A puro. (Soluzione A)

22. Indicare ogni affermazione vera.

- a) un catalizzatore trasforma una reazione endotermica in esotermica
 - b) il tempo di dimezzamento di una reazione è il tempo per dimezzare la costante cinetica
 - c) nei gas reali le interazioni tra le particelle non sono trascurabili
 - d) due gas diversi, alla stessa T , hanno la stessa energia cinetica molecolare media
- A) a, b
 - B) c, d
 - C) a, c
 - D) b, d

22. Soluzione

Le prime due affermazioni sono errate:

- a) un catalizzatore abbassa l'energia di attivazione (quindi aumenta la velocità di reazione) ma non cambia le energie di prodotti e reagenti, quindi ΔG e ΔH non cambiano.
- b) il tempo di dimezzamento è il tempo per dimezzare la concentrazione dei reagenti. (Soluzione B)

23. Nella β -ossidazione di un acido grasso, la formazione del doppio legame tra gli atomi di carbonio in α e in β dell'acil-CoA richiede:

- A) FAD
- B) NAD^+
- C) $NADP^+$
- D) biotina

23. Soluzione

Per formare il doppio legame tra i carboni α e β dell'acil-CoA (cioè dell'estere dell'acido grasso che deve perdere un acetile) interviene il coenzima FAD che si riduce a $FADH_2$. Il FAD ossida anche l'acido succinico ad acido fumarico nel ciclo di Krebs, anche qui forma un doppio legame $C=C$. (Soluzione A)

24. Indicare quale dei seguenti è il miglior parametro per determinare il substrato più efficiente per un particolare enzima.

- A) un elevato valore di v_{max}
- B) un elevato valore di K_M
- C) un basso valore di K_M
- D) un elevato valore di v_{max}/K_M

24. Soluzione

La reazione tra enzima e substrato è efficiente se è veloce (grande v_{max}) e se l'enzima ha una grande affinità per il substrato (piccola K_M). K_M , infatti, è la concentrazione di substrato che produce metà della velocità massima; più è piccola K_M , più l'enzima si lega in modo efficace al substrato.

Quindi deve essere grande il rapporto v_{max}/K_M .

(Soluzione D)

25. La tensione di vapore di una soluzione contenente 13 g di un soluto non volatile in 100 g di acqua, a 28 °C, è 3649,2 Pa. Indicare la massa molare del soluto, assumendo comportamento ideale.

La tensione di vapore dell'acqua a 28 °C è 3741,7 Pa.

- A) 23,5 g/mol B) 56,7 g/mol C) 92,4 g/mol D) 136,5 g/mol

25. Soluzione

La relazione tra la tensione di vapore della soluzione P e quella del liquido puro P_A è: $P = x_A P_A$.

Da cui si ricava la frazione molare dell'acqua: $x_A = P/P_A = 3649,2/3741,7 = 0,97528$.

Le moli di H_2O in 100 g sono: $100/18 = 5,555$ mol. Chiamando x le moli di soluto, la frazione molare dell' H_2O nella soluzione è: $5,555/(5,555 + x) = 0,97528$

$$5,555 = 0,97528 x + 5,4177 \quad 0,97528 x = 0,1373$$

$x = 0,141$ mol (soluto). La massa molare del soluto è: $13/0,141 = 92,3$ g/mol. (Soluzione C)

26. Individuare l'affermazione ERRATA.

- A) un legame si dice semplice se tra atomo e atomo è condivisa una sola coppia di elettroni
 B) non si conoscono legami con molteplicità superiore a tre
 C) un legame si dice triplo se tra atomo e atomo sono condivise tre coppie di elettroni
 D) esempi di legami multipli sono dati dalle molecole di N_2 , H_2O , $COCl_2$ etc.

26. Soluzione

La molecola dell'acqua non ha legami multipli, ha solo singoli legami H–O–H.

(Soluzione D)

27. Si introducono 0,25 g di CCl_4 in un contenitore chiuso dal volume di 0,25 L. A 25 °C la pressione del vapore all'interno del contenitore è di 0,132 atm. Indicare la massa di CCl_4 in fase liquida nel sistema. Si assuma un comportamento di gas ideale.

- A) 0,02 g B) 0,04 g C) 0,20 g D) 0,23 g

27. Soluzione

Le moli di CCl_4 in fase vapore sono: $n = PV/RT = (0,132 \cdot 0,25)/(0,0821 \cdot 298) = 0,00135$ mol

La massa molare di CCl_4 è: $12 + 4 \cdot 35,45 = 153,8$ g/mol. La massa in fase vapore è: $153,8 \cdot 0,00135 = 0,207$ g.

La massa liquida di CCl_4 è: $0,25 - 0,207 = 0,043$ g. (Soluzione B)

28. Indicare l'affermazione corretta. Le famiglie radioattive naturali:

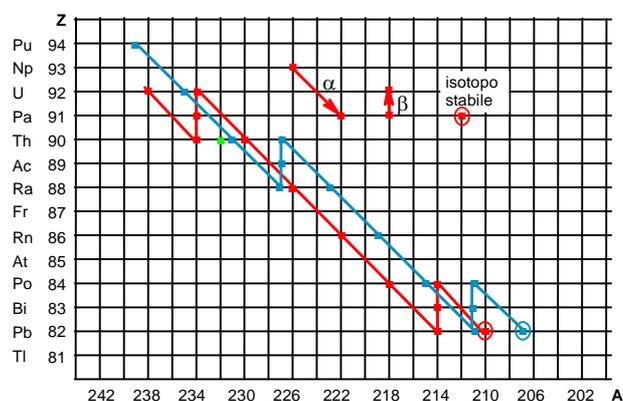
- A) sono 3: dell'uranio, del torio e dell'attinio
 B) sono 3: dell'uranio, del torio e del nettunio
 C) sono 4: dell'uranio, del torio, dell'attinio, del nettunio
 D) sono 3: dell'uranio, del torio e del lantanio

28. Soluzione

Vi sono quattro famiglie radioattive. Gli atomi di una famiglia hanno numeri di massa che differiscono di quattro unità dato che possono perdere massa solo per decadimento alfa, cioè emettendo un nucleo di elio.

Le 4 famiglie hanno numeri di massa che si possono scrivere rispettivamente come: $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$.

Ogni atomo, in base alla propria massa, può appartenere ad una sola famiglia.



La famiglia radioattiva dell'uranio è mostrata in rosso nel grafico qui a lato e contiene tutti i passaggi che portano da ^{238}U all'isotopo stabile ^{210}Po . Ogni atomo dà vita al successivo con decadimenti α (nei quali il nucleo perde 4 unità di massa di cui due sono protoni) o con decadimenti β^- (nei quali un neutrone si trasforma in protone emettendo un elettrone veloce). La famiglia è formata da atomi di massa $4n + 2$ (ad esempio: $238 = 4 \cdot 59 + 2$).

In azzurro è mostrata la famiglia dell'attinio che parte da ^{239}Pu e termina con l'isotopo stabile ^{207}Pb passando per l'attinio 227 (^{227}Ac). E' formata da atomi di massa $4n + 3$. La famiglia del torio parte dal ^{232}Th (verde), ma poi non è mostrata per non complicare il grafico. E' composta da

atomi con massa $4n$. Infine vi è anche la famiglia del nettunio, ma è composta da elementi troppo instabili per essere ancora presenti in natura. E' formata da atomi di massa $4n + 1$.

Le famiglie naturali, quindi, sono solo 3: dell'uranio, del torio e dell'attinio.

(Soluzione A)

29. La durezza di un'acqua viene generalmente espressa in gradi francesi (°F).

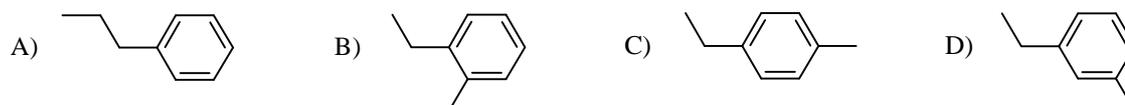
Secondo la definizione, 1 °F corrisponde a:

- A) 100 mg di Ca in 1 L di H₂O
- B) 10⁻³ mol di Ca e/o Mg in 100 mL di H₂O
- C) 10 mg di CaCO₃ in 1 L di H₂O
- D) 10⁻³ g di CaCO₃ e/o MgCO₃ in 1 L di H₂O

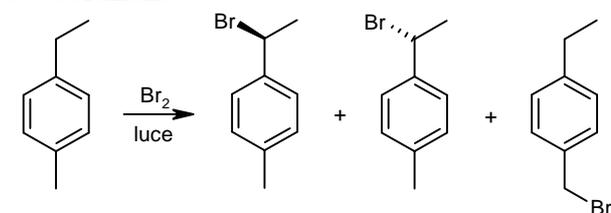
29. Soluzione

Le moli di CaCO₃ e di MgCO₃, vanno considerate tutte come se fossero di CaCO₃. La massa formale così ottenuta è usata per l'attribuzione della durezza: 10 mg di CaCO₃ in 1 L di H₂O sono 1 °F. (Soluzione C)

30. Un idrocarburo arilico X ha formula C₉H₁₂. La sua bromurazione in presenza di luce porta alla formazione di tre monobromoderivati (di cui due enantiomeri) con un rendimento molto simile. La bromurazione in assenza di luce e in presenza di FeCl₃ permette di ottenere altri due monobromoderivati. Se quest'ultima reazione è effettuata con un eccesso di Br₂ e per tempi più lunghi si formano quattro dibromoderivati. Indicare la struttura del composto X.

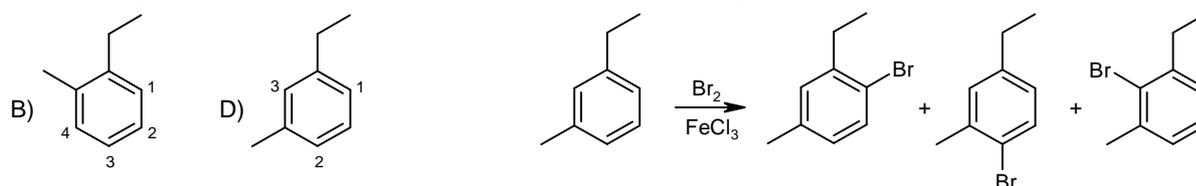


30. Soluzione



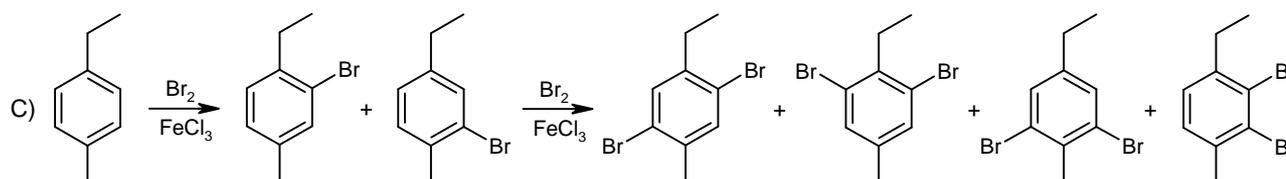
La bromurazione in presenza di luce avviene per via radicalica sulle catene alchiliche. Le posizioni benziliche sono le più favorevoli e il problema parla dei prodotti a maggiore resa. La molecola A forma 2 mono-bromo-derivati benzilici (quindi è esclusa) mentre le molecole B, C e D ne formano tre di cui due sono enantiomeri (a lato è mostrata la reazione della molecola C).

Le molecole B, C e D, reagendo con Br₂/FeCl₃, si bromurano per via ionica sull'anello. La mono-bromurazione avviene nelle posizioni orto e para a causa dell'effetto attivante orto-para orientante dei sostituenti alchilici. La molecola B produce 4 mono-bromo-derivati, la molecola D ne produce tre: quindi B e D vanno escluse.



Resta la molecola C che forma 2 mono-bromo-derivati e 4 dicloro-derivati.

(Soluzione C)



31. Indicare uno dei principali vantaggi dell'uso dell'atomizzazione col fornello di grafite, in spettroscopia di assorbimento atomico.

- A) eseguire analisi più rapide
- B) raggiungere limiti di rivelabilità più bassi rispetto all'atomizzazione a fiamma
- C) ottenere un elevato intervallo di linearità
- D) usare con maggiore tranquillità lampade multielemento

31. Soluzione

Usando la tecnica di atomizzazione col fornello di grafite si aumenta di 1000 volte il limite di rilevabilità (1 ppb contro 1 ppm) perchè nel fornello non c'è camera di premiscelazione, gli atomi rimangono più a lungo nel cammino ottico e, lavorando in atmosfera inerte, non si formano ossidi refrattari. (Soluzione B)

32. Indicare la geometria intorno all'atomo centrale del complesso esacianoferrato(II) di potassio.

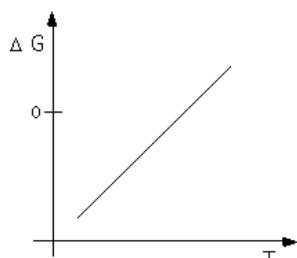
- A) trigonale planare
- B) bpiramidale a base pentagonale
- C) ottaedrica
- D) bpiramidale a base triangolare

32. Soluzione

Attorno al Fe^{2+} centrale vi sono sei ioni cianuro, quindi la geometria è ottaedrica.

(Soluzione C)

33. Per la reazione $X + Y \rightarrow Z$, si è valutata la dipendenza del ΔG in funzione della temperatura assoluta. Si riporta in grafico (vedi figura) la retta che meglio interpola i dati sperimentali. Indicare il segno di ΔH e di ΔS della reazione.



- A) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$
- B) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$
- C) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$
- D) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$

33. Soluzione

La dipendenza del ΔG dalla temperatura è data dalla relazione: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Mettendo in grafico ΔG contro T si ottiene una retta ($y = mx + q$): $\Delta G = -\Delta S \cdot T + \Delta H$

ΔH è l'intercetta sull'asse y ($\Delta H < 0$); $-\Delta S$ è la pendenza (pendenza positiva: $\Delta S < 0$).

(Soluzione A)

34. Il principale vantaggio della sintesi di peptidi in fase solida è:

- A) semplificare le purificazioni necessarie ad ogni passaggio intermedio
- B) non utilizzare il solvente nelle reazioni
- C) non utilizzare i gruppi protettori
- D) facilitare lo sblocco dei gruppi protettori

34. Soluzione

Nella sintesi in fase solida di peptidi (SPPS) il primo amminoacido è legato con il carbossile ad una resina solida e il peptide cresce vincolato alla resina. Questo permette di trasformare i lunghi processi di separazione e purificazione degli intermedi della sintesi, in semplici filtrazioni della resina peptidica.

Dato che si stanno facendo reagire amminoacidi che hanno 2 o 3 gruppi funzionali, è sempre necessario usare opportuni gruppi protettori che impediscano le reazioni indesiderate.

I solventi si usano per far rigonfiare la resina e per portare dentro e fuori dalla resina i reattivi.

(Soluzione A)

35. Indicare quale tra le seguenti non è una funzione di stato.

- A) temperatura
- B) densità
- C) lavoro
- D) energia libera di Gibbs

35. Soluzione

Il lavoro non è una funzione di stato, ma dipende dal percorso che si è scelto per passare dallo stato A allo stato B, mentre la somma del lavoro e del calore scambiati ($\Delta U = Q + W$) è una funzione di stato.

(Soluzione C)

36. Indicare la configurazione elettronica dell'indio ($Z = 49$), nel suo stato fondamentale.

- A) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$
- B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10} 5p^2$
- C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^9 5p^3$
- D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8 5p^3$

36. Soluzione

Dalla tavola periodica si vede che la configurazione dell'indio termina con: $5s^2 4d^{10} 5p^1$

(Soluzione A)

37. Sono dati due contenitori riempiti alla stessa temperatura T, uno con H₂ e l'altro con CO₂. Indicare quale delle seguenti affermazioni è vera, sulla base della legge cinetica dei gas.

- A) le molecole dei due gas hanno la stessa velocità media
- B) le molecole dei due gas hanno la stessa energia cinetica media
- C) tutte le molecole dei due gas hanno la stessa energia cinetica
- D) tutte le molecole dei due gas hanno la stessa velocità

37. Soluzione

La teoria cinetica dice che due gas, alla stessa T, hanno la stessa energia cinetica media: $E_c = \frac{1}{2} m v^2$. Quindi la velocità media delle molecole di H₂ (che hanno massa minore) è maggiore di quella di CO₂. (Soluzione B)

38. Dalla reazione di un idrocarburo saturo X con Br₂ si ottiene un solo composto, la cui densità allo stato gassoso è 5,393 volte quella dell'azoto, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione.

Indicare quale può essere l'idrocarburo incognito X.

- A) ciclobutano
- B) 2,2-dimetil-propano
- C) n-pentano
- D) cicloesano

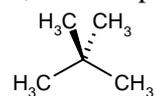
38. Soluzione

Nelle stesse condizioni di T, P e V, due gas hanno lo stesso numero di moli. Se V = 1 L, la massa ha lo stesso valore della densità, quindi: $n = m_{N_2}/MM_{N_2} = m_x/MM_x$ $MM_x = (m_x/m_{N_2}) \cdot MM_{N_2} = 5,393 \cdot 28 = 151$ g/mol

Se il Br ha sostituito un H, la massa molare dell'idrocarburo di partenza è: $151 + 1 - 80 = 72$ g/mol.

La massa molare delle molecole proposte è: ciclobutano (C₄H₈: $14 \cdot 4 = 56$); cicloesano (C₆H₁₂: $14 \cdot 6 = 84$); 2,2-dimetilpropano e n-pentano (isomeri C₅H₁₂: $5 \cdot 12 + 12 = 72$ g/mol).

Entrambi hanno la massa attesa (72 g/mol), per decidere tra i due si osserva che la bromurazione forma un solo composto e quindi la molecola X è 2,2-dimetilpropano che può essere alogenato solo sui CH₃ terminali. (Soluzione B)



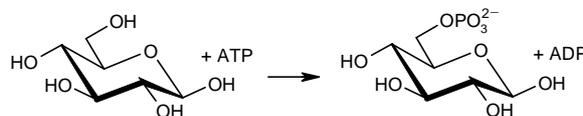
39. Indicare quale delle seguenti affermazioni è FALSA riferita alle reazioni pericicliche (elettrocicliche, cicloaddizioni e riarrangiamenti sigmatropici):

- A) sono tutte reazioni concertate
- B) non sono generalmente affette da un cambiamento del solvente.
- C) hanno un'alta stereoselettività
- D) sono tutte reazioni intramolecolari

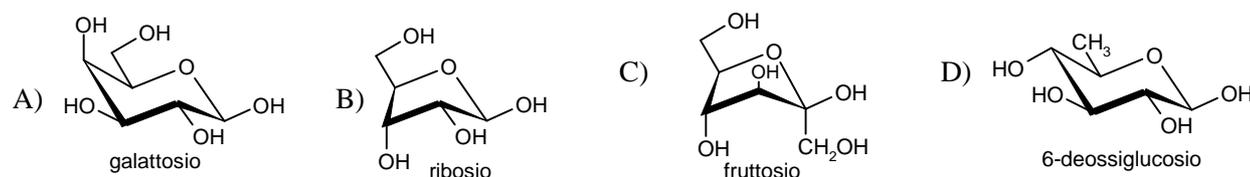
39. Soluzione

Le cicloaddizioni di Diels Alder spesso avvengono tra molecole diverse: un diene e un dienofilo. (Soluzione D)

40. L'esochinasi è un enzima che catalizza la seguente reazione di fosforilazione del glucosio:



Indicare quale tra i seguenti composti ha maggiore probabilità di essere un inibitore competitivo della esochinasi.



40. Soluzione

Un inibitore competitivo assomiglia strutturalmente al substrato della reazione al punto che è riconosciuto dall'enzima che lo fa entrare nel sito attivo. L'inibitore, però, è chimicamente diverso dal substrato e quindi non può reagire, ma occupa solo temporaneamente il sito attivo impedendo all'enzima di agire sul vero substrato.

Tra le molecole proposte, il 6-deossiglucosio ha una struttura simile al glucosio, ma manca dell'ossigeno in posizione 6 e quindi non può essere fosforilato. (Soluzione D)

41. Le comuni batterie delle automobili contengono:

- A) acido nitrico
- B) acido cloridrico
- C) acido solforico
- D) acido fosforico

41. Soluzione

Le batterie al piombo acido contengono H_2SO_4 .

(Soluzione C)

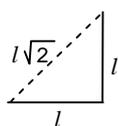
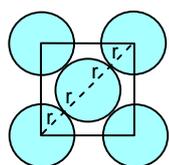
42. L'iridio cristallizza in una struttura cubica a facce centrate. La densità dell'iridio è di $22,4 \text{ g/cm}^3$. Calcolare il raggio atomico dell'iridio:

- A) 0,136 nm
- B) 0,782 nm
- C) 0,089 nm
- D) 0,253 nm

42. Soluzione

In una struttura cubica a facce centrate, vi sono 6 atomi al centro delle 6 facce, ma hanno solo metà sfera interna alla cella, quindi 3 atomi ($6/2$) sono interni. Inoltre vi sono 8 atomi sugli 8 vertici, ma solo $1/8$ di ogni sfera è interna alla cella, quindi 1 atomo ($8/8$) è interno. In totale, all'interno della cella, vi sono 4 atomi ($3+1$).

La massa atomica dell'iridio è: $192,22 \text{ g/mol}$. Dalla densità ($d = m/V$) si ricava il volume della cella: $V = m/d$
 $V = (4 \cdot 192,22/N)/22,4 = (4 \cdot 192,22/6,022 \cdot 10^{23})/22,4 = 5,75 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$.



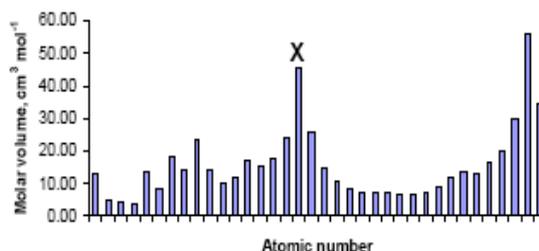
Il volume del cubo è $V = l^3$, quindi il lato è: $l = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{5,75 \cdot 10^{-23}} = 3,86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Nella struttura cubica a facce centrate le sfere si toccano lungo la diagonale della faccia del cubo: $4r = l\sqrt{2}$. Il raggio atomico vale:

$$r = \frac{l\sqrt{2}}{4} = \frac{3,86 \cdot 10^{-8} \sqrt{2}}{4} = 1,36 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,136 \text{ nm}. \quad (\text{Soluzione A})$$

43. La periodicità può essere dimostrata riportando in grafico diverse proprietà fisiche degli elementi contro il loro numero atomico. Il grafico riporta sulle ascisse il numero atomico e sulle ordinate il volume molare in cm^3/mol . Prestare attenzione che:

- la scala delle ascisse NON inizia dall'elemento con numero atomico 1.
- il volume molare dato per ogni elemento si riferisce al suo stato solido, che può essere a temperature anche molto basse se quell'elemento è un gas a temperatura ambiente.



Indicare il gruppo della tavola periodica di X:

- A) gas nobili
- B) metalli alcalini
- C) alogeni
- D) del carbonio

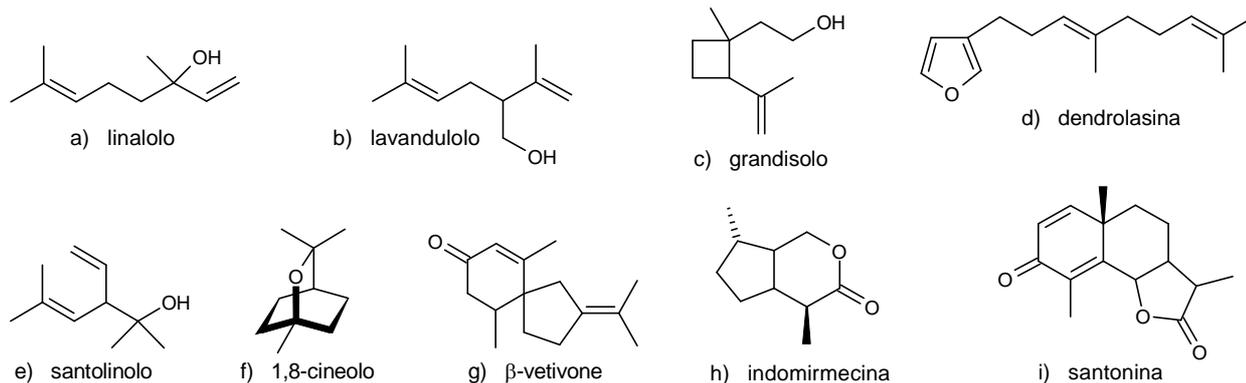
43. Soluzione

Per rispondere a questa domanda si può usare solo un po' di buonsenso perchè non è detto che si sia visto prima un grafico simile. Il raggio atomico degli elementi è massimo nei metalli alcalini che devono porre il primo elettrone nel nuovo guscio dopo che si sono riempiti gli orbitali s e p del guscio precedente.

N atomi di dimensioni maggiori occupano un volume molare maggiore.

(Soluzione B)

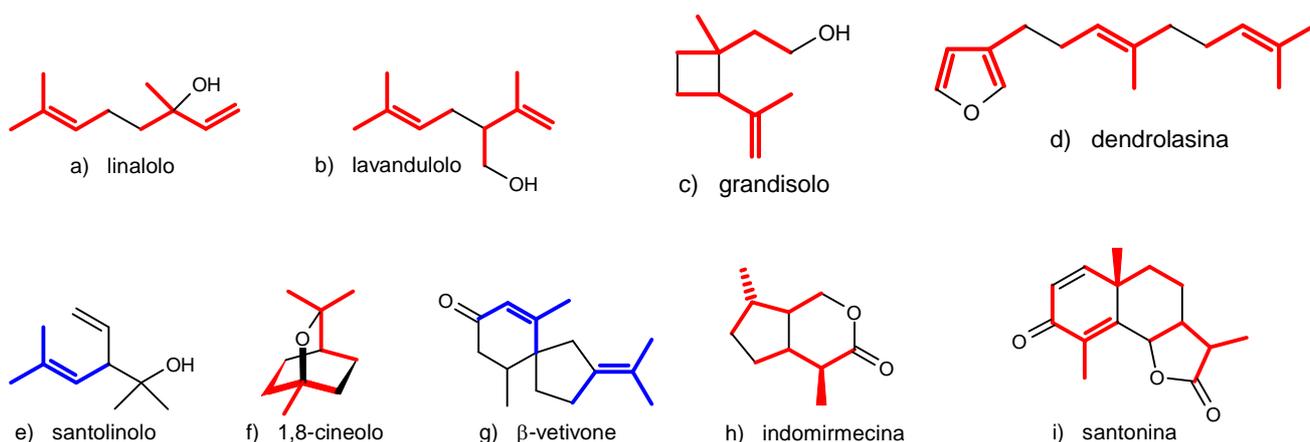
44. Indicare quali delle seguenti molecole non possono essere disconnesse in unità isopreniche (dette anche blocchi di isopentano):



- A) f, i
 B) b, e, h
 C) e, g
 D) a, c, d

44. Soluzione

Tutte le molecole possono essere scomposte in unità isopreniche (blocchi di isopentano rossi) ad eccezione delle molecole e) e g) nelle quali vi sono unità isopreniche (evidenziate in blu) connesse con frammenti dalla struttura casuale. (Soluzione C)



45. Indicare la concentrazione molare di una soluzione di FeCl_3 isotonica con il sangue a 25°C , sapendo che per il sangue, alla temperatura di 25°C , la pressione osmotica è di 7,40 atm:

- A) $3,31 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ B) $1,51 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ C) $7,56 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ D) $1,60 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

45. Soluzione

La pressione osmotica di una soluzione obbedisce alla legge dei gas: $PV = nRT$ da cui si può ricavare la concentrazione: $n/V = P/RT = 7,40/(0,0821 \cdot 298) = 0,30 \text{ mol/L}$. Dato che FeCl_3 , dissociandosi, produce 4 moli di ioni in soluzione, le moli di FeCl_3 devono essere: $0,30/4 = 0,0756 \text{ mol/L}$ ($7,56 \cdot 10^{-2}$). (Soluzione C)

46. Dopo avere scritto la formula di Lewis dello ione carbonato, indicare la risposta che riporta la geometria dello ione, l'ibridazione dell'atomo centrale e il numero di legami sigma e pi greco:

- A) tetraedrica, sp^3 , 3 sigma e 1 pi greco
 B) triangolare, sp^2 , 3 sigma e 1 pi greco
 C) trigonale, sp , 3 sigma e 1 pi greco
 D) triangolare, sp^2 , 2 sigma e 1 pi greco

46. Soluzione

La geometria dello ione carbonato è planare triangolare, il carbonio centrale è ibridato sp^2 e forma tre legami sigma e un legame pi greco. (Soluzione B)

47. Si sa che il nuclide ^{222}Rn ha tempo di dimezzamento di 3,82 giorni. Si indichi il numero di nuclidi atomici che restano dopo 30 giorni in un'abitazione dove inizialmente ci sono 10^{14} nuclidi di questo gas, ammettendo che esso non si rigeneri.

- A) 2680 B) $4,3 \cdot 10^{11}$ C) $3,28 \cdot 10^3$ D) $4,3 \cdot 10^3$

47. Soluzione

La legge cinetica del primo ordine è: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $k = \ln(A_0/A) / t$

Dopo un tempo di dimezzamento $A_0 = 2A$ quindi $A_0/A = 2$ e quindi: $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 3,82 = 0,1815$

Ora si può scrivere: $\ln(A_0/A) = kt = 0,1815 \cdot 30 = 5,444$ da cui $A_0/A = e^{5,444} = 231$

$A = A_0/231 = 10^{14}/231 = 4,3 \cdot 10^{11}$ nuclidi.

(Soluzione B)

48. Indicare la forza elettromotrice a 298 K di una pila ottenuta da un semielemento che sfrutta la coppia $\text{XO}_4^-/\text{XO}_2^-$ ($E^\circ_{298} = +1,3 \text{ V}$) a pH 0, contenente uguali concentrazioni dei due ioni, e da un semielemento che sfrutta la coppia Br_2/Br^- ($E^\circ_{298} = +1,0 \text{ V}$) in soluzione acquosa avente concentrazione di NaBr 10 mM e di Br_2 1 M):

- A) 1,30 V B) 0,18 V C) 1,12 V D) 0,36 V

48. Soluzione

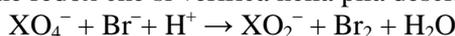
Nella prima semireazione si ha: $\text{X}^{7+} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{X}^{3+}$ $E = E^\circ + (0,059/4) \log 1 = E^\circ = 1,3 \text{ V}$

Nella seconda semireazione si ha: $\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$ $E = E^\circ + (0,059/2) \log 1/(10^{-2})^2 = 1 + 0,118 = 1,118 \text{ V}$

$\Delta E = 1,3 - 1,118 = 0,18 \text{ V}$.

(Soluzione B)

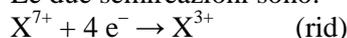
49. Indica i coefficienti della reazione redox che si verifica nella pila descritta nell'esercizio precedente:



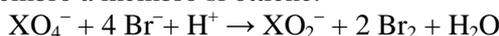
- A) 2, 4, 1, 1, 2, 4
B) 2, 2, 4, 1, 4, 2
C) 2, 3, 4, 1, 3, 2
D) 1, 4, 4, 1, 2, 2

49. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 2 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene: $\text{XO}_4^- + 4 \text{Br}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{XO}_2^- + 2 \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

(Soluzione D)

50. Indicare il potenziale di un elettrodo d'argento, immerso in una soluzione satura di AgCl (a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ si ha $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,82 \cdot 10^{-10}$) in cui l'attività degli ioni cloruro è esattamente uguale a 1,00 e alla temperatura di $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Il potenziale standard della coppia Ag^+/Ag a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ è $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$:

- A) 0,110 V B) 0,224 V C) 0,445 V D) 0,190 V

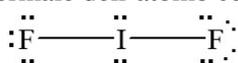
50. Soluzione

La dissociazione di AgCl è: $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ da cui: $[\text{Ag}^+] = 1,82 \cdot 10^{-10}$.

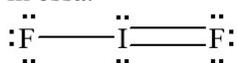
Il potenziale è: $E = E^\circ + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \log(1,82 \cdot 10^{-10}) = 0,225 \text{ V}$.

(Soluzione B)

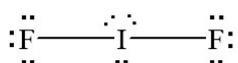
51. Dato lo ione IF_2^- indicare nell'ordine il numero di elettroni di valenza, la migliore formula di Lewis e la carica formale dell'atomo centrale in essa:



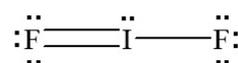
a



b



c



d

- A) 22, a, 0 B) 22, b, 0 C) 22, c, -1 D) 20, d, 0

51. Soluzione

In IF_2^- , vi è uno ione Γ^- legato a due atomi di fluoro. Γ^- ha 8 elettroni di valenza, due servono per legare due atomi di fluoro, gli altri 6 costituiscono tre coppie di non legame. Le coppie da disporre attorno allo iodio sono 5 (2 di legame e 3 di non legame) e si dispongono a bipiramide trigonale. Le tre coppie di non legame si trovano ai vertici della base trigonale, i due atomi di fluoro si legano nelle due posizioni assiali.

(Soluzione C)

52. Il blocco degli orbitali (n-1)d del sistema periodico comprende:

- A) i gas nobili
- B) i metalli alcalini
- C) gli elementi di transizione
- D) gli elementi rappresentativi

52. Soluzione

Il blocco centrale della tavola periodica contiene i metalli di transizione che stanno riempiendo gli orbitali (n-1)d, mentre hanno gli elettroni più esterni nell'orbitale ns. (Soluzione C)

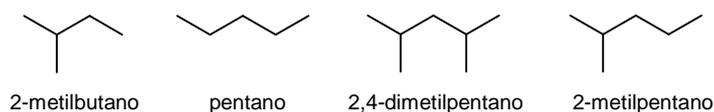
53. Una reazione con $E_a = 106 \text{ kJ mol}^{-1}$ segue una cinetica del primo ordine e ha una $k = 3,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Pertanto il tempo necessario perché reagisca il 60 % del reagente iniziale è:

- A) $t = 1,33 \cdot 10^4 \text{ s}$
- B) $t = 2,65 \cdot 10^5 \text{ s}$
- C) $t = 2,65 \cdot 10^4 \text{ s}$
- D) $t = 0,65 \cdot 10^4 \text{ s}$

53. Soluzione

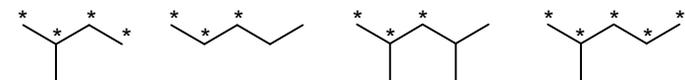
La legge cinetica è: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $t = \ln(A_0/A) / k = \ln(100/40) / 3,46 \cdot 10^{-5} = 2,65 \cdot 10^4 \text{ s}$. (Soluzione C)

54. Indicare nell'ordine il numero di isomeri costituzionali che si formano da ciascuno dei seguenti alcani nella reazione di monoclorurazione radicalica.



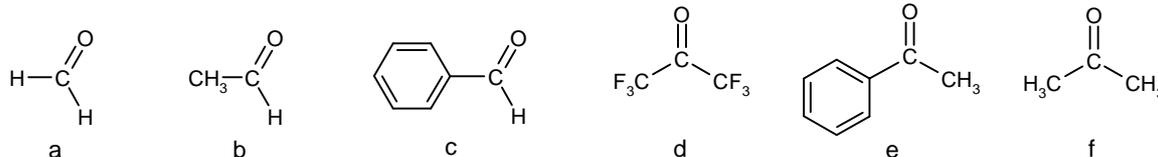
- A) 3, 3, 3, 5
- B) 3, 4, 3, 5
- C) 4, 3, 3, 5
- D) 3, 3, 4, 3

54. Soluzione



Nella figura sono mostrati i punti dove si possono legare gli atomi di cloro per formare mono-cloro-derivati diversi. Sono 4, 3, 3, 5. (Soluzione C)

55. Si sa che aldeidi e chetoni reagiscono con l'acqua dando luogo ad un equilibrio rapidamente reversibile. Indicare l'aldeide e il chetone, tra quelli riportati, in cui l'equilibrio è più spostato verso la forma idratata in acqua.



- A) a; d
- B) b; d
- C) a; f
- D) c; e

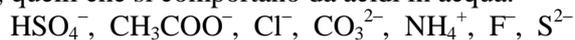
55. Soluzione

L'equilibrio della reazione di idratazione è influenzato da due fattori: la carica positiva sul carbonio del carbonile e l'ingombro sterico dei sostituenti nella specie idratata finale. La reazione di idratazione è favorita se l'energia di partenza è alta (carica positiva non stabilizzata) e l'energia del prodotto è bassa (poco ingombro sterico sul carbonio sp^3 idratato).

Tra le aldeidi la più idratata è la formaldeide (a) che ha il carbonile con carica positiva non stabilizzata dagli H e il minimo ingombro sterico nella specie idratata. La formaldeide è quasi completamente idratata in acqua (99,9%). Tra i chetoni il più idratato è esafluoroacetone (d) che ha la carica positiva accentuata dai gruppi CF_3 elettronattrattori e un ingombro sterico solo un po' maggiore dell'acetone. L'esafluoroacetone è quasi completamente idratato in acqua.

L'acetone stabilizza la carica positiva del carbonile con i due CH_3 elettron-donatori ed inoltre soffre di un certo ingombro sterico per i due CH_3 nella forma idratata. L'acetone è idratato solo per lo 0,1%. (Soluzione A)

56. Indicare, tra i seguenti ioni, quelli che si comportano da acidi in acqua:



- A) $\text{HSO}_4^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{F}^-, \text{S}^{2-}$
 B) $\text{HSO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$
 C) $\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}$
 D) $\text{NH}_4^+, \text{HSO}_4^-$

56. Soluzione

Le risposte A e B sono da scartare perchè Cl^- è neutro in acqua essendo coniugato di un acido molto forte, HCl.

La risposta C è da scartare perchè CO_3^{2-} è basico in acqua essendo coniugato di un acido debole HCO_3^- .

La risposta D è esatta perchè NH_4^+ è un acido debole coniugato di NH_3 , e HSO_4^- è un acido mediamente forte che dissociandosi forma lo ione solfato SO_4^{2-} . (Soluzione D)

57. Indicare ogni affermazione vera:

- a) la conducibilità elettrica di un metallo cresce al crescere della temperatura
 b) un solido ionico non è un buon conduttore elettrico;
 c) le forze che determinano la stabilità di un solido molecolare sono i legami covalenti;
 d) nei semiconduttori la separazione fra banda di conduzione e banda di valenza è trascurabile.
 A) b B) a, b C) a, c, d D) d

57. Soluzione

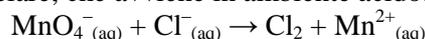
Solo l'affermazione b) è vera: un solido ionico non è un buon conduttore perchè gli ioni sono vincolati nel reticolo.

La conducibilità dei metalli diminuisce con la temperatura perchè l'agitazione termica fa aumentare gli urti tra elettroni che conducono la corrente e gli atomi del reticolo.

La stabilità di un solido molecolare dipende dalla forza dei legami tra le molecole.

Nei semiconduttori vi è un gap tra le bande di valenza e di conduzione che può essere in parte superato solo aumentando la temperatura e con il drogaggio. (Soluzione A)

58. Considerare la reazione, da bilanciare, che avviene in ambiente acido:

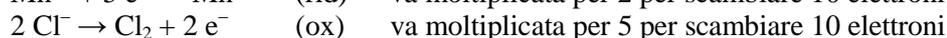


Indicare il volume di cloro gassoso (a 20 °C e 0,987 atm) che si sviluppa trattando 100 mL di una soluzione di KMnO_4 0,200 M con 50,0 mL di una soluzione di HCl 1,00 M:

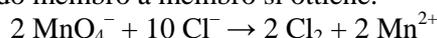
- A) 0,305 L B) 0,609 L C) 0,210 mL D) 0,139 mL

58. Soluzione

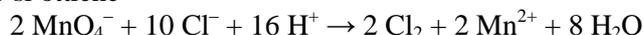
Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 2 e per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene



Le moli di KMnO_4 sono: $n = M \cdot V = 0,20 \cdot 100 = 20$ mmol. Le moli di HCl sono: $1,0 \cdot 50 = 50$ mmol.

Le moli di HCl sono in difetto (potrebbero reagire 100 mmol di HCl), quindi le moli di Cl_2 sono $50/2 = 25$ mmol.

Il volume di Cl_2 è dato dalla legge dei gas: $V = nRT/P = (0,025 \cdot 0,0821 \cdot 293)/0,987 = 0,609$ L. (Soluzione B)

59. La molecola di CO_2 presenta i seguenti gradi di libertà:

- A) 3 rotazionali e 4 vibrazionali
 B) 2 rotazionali e 4 vibrazionali
 C) 2 rotazionali e 3 vibrazionali
 D) 3 rotazionali e 3 vibrazionali

59. Soluzione

I gradi di libertà di CO_2 , molecola lineare, sono: 2 rotazionali (manca la rotazione lungo l'asse della molecola) e 4 vibrazionali ($3n - 5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$). Questi consistono in due stiramenti (uno simmetrico, inattivo all'IR, l'altro asimmetrico, attivo) e due piegamenti (sui due piani perpendicolari) che danno un solo segnale all'IR perchè sono degeneri. (Soluzione B)

60. Un peptide A, per trattamento con HCl 6 M per 22 ore, produce i seguenti amminoacidi, in ordine alfabetico: Arg, Cys, Glu, Gly, Leu, Lys, Met, Phe, Tyr, Val

Il trattamento di A con chimotripsina (un enzima che scinde i peptidi a livello del carbossile di Phe, Tyr e Trp) produce tre frammenti che per comodità chiameremo B, C, D.

Il frammento C è costituito da un unico amminoacido, avente punto isoelettrico 3.

Sulla base delle informazioni disponibili, l'amminoacido C-terminale:

- A) può essere sia Phe che Tyr
- B) può essere solo Glu
- C) può essere solo Met
- D) non può essere determinato per mancanza di dati.

60. Soluzione

Negli amminoacidi con due gruppi funzionali, il punto isoelettrico è intorno a 6, la media dei due pK_a di COOH e NH_2 : $(2 + 9)/2 = 5,5$.

Negli amminoacidi con tre gruppi funzionali, il punto isoelettrico è la media dei due pK_a più acidi o più basici.

Se l'amminoacido C ha punto isoelettrico 3, significa che è un amminoacido acido con i due pK_a acidi intorno a 2 e 4 infatti $(2+4)/2 = 3$. Il solo amminoacido acido in A è Glu (acido glutammico). (Soluzione B)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato