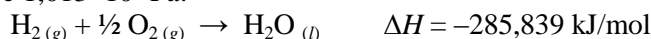


## Giochi della Chimica 2008

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Data la reazione a 25 °C e  $1,013 \cdot 10^5$  Pa:



Indicare il corretto valore di  $PV$  per  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ :

- |                 |              |                             |
|-----------------|--------------|-----------------------------|
| $\text{H}_2$    | $\text{O}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$        |
| A) 1,48 kJ/mol; | 0,74 kJ/mol; | $1,82 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol |
| B) 2,48 kJ/mol; | 1,24 kJ/mol; | 2,48 kJ/mol                 |
| C) 1,48 kJ/mol; | 1,24 kJ/mol; | 2,02 kJ/mol                 |
| D) 2,48 kJ/mol; | 1,24 kJ/mol; | $1,82 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol |

#### 1. Soluzione

Nella reazione due gas reagiscono per formare acqua liquida. Per i gas  $PV$  si ricava dalla legge dei gas:  $PV = nRT$

Per formare  $\text{H}_2\text{O}$  reagisce 1 mole di  $\text{H}_2$  a 1 atm e 298 K:  $PV = nRT = 1 \cdot 0,0821 \cdot 298 = 24,47 \text{ atm} \cdot \text{L/mol}$ .

Per avere Joule si devono trasformare atm e L in Pa e  $\text{m}^3$ :  $24,47 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} = 2478 \text{ J/mol}$  (2,48 kJ/mol).

Per formare  $\text{H}_2\text{O}$  reagisce  $\frac{1}{2}$  mole di  $\text{O}_2$ , quindi  $PV$  è la metà di quello di  $\text{H}_2$ :  $2,48/2 = 1,24 \text{ kJ/mol}$ .

La mole di  $\text{H}_2\text{O}$  che si forma ha un volume proprio: 18 g di  $\text{H}_2\text{O}$  sono 18 mL, quindi  $PV$  si calcola direttamente:

$PV = 1 \cdot 18 \cdot 10^{-3} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{L/mol}$ . Quindi:  $18 \cdot 10^{-3} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol}$ . (Risposta D)

2. Per la reazione precedente, calcolare la variazione di energia interna,  $\Delta U$ :

- A) -282,1 kJ/mol    B) -285,8 kJ/mol    C) -3,715 kJ/mol    D) +285,8 kJ/mol

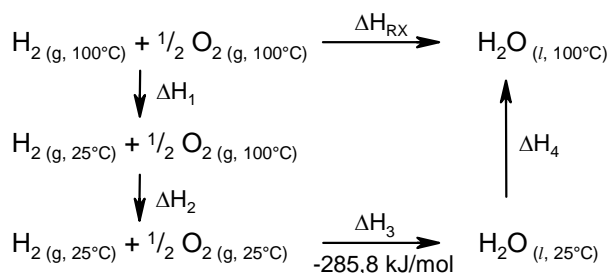
#### 2. Soluzione

Per il primo principio,  $\Delta U = Q - W$  (calore assorbito - lavoro fatto) =  $\Delta H - P\Delta V$

$\Delta U = -285,839 + 2,48 + 1,24 - 1,82 \cdot 10^{-3} = -282,1 \text{ kJ/mol}$ .

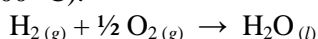
(Risposta A)

3. Si consideri il ciclo:



Sapendo che (tra 25 e 100 °C):  $c_p(\text{H}_2) = 28,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $c_p(\text{O}_2) = 29,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 75,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Calcolare  $\Delta H_{\text{RX}}$  per la reazione (a 1 atm e 100 °C):



- A) -280,148 kJ/mol  
 B) -283,448 kJ/mol  
 C) -284,551 kJ/mol  
 D) -294,669 kJ/mol

#### 3. Soluzione

$\Delta H_1 = c_p(\text{H}_2) n \Delta T = 28,9 \cdot 1 \cdot (-75) = -2,168 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_2 = c_p(\text{O}_2) n \Delta T = 29,4 \cdot \frac{1}{2} \cdot (-75) = -1,103 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_4 = c_p(\text{H}_2\text{O}) n \Delta T = 75,5 \cdot 1 \cdot (+75) = +5,663 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_{\text{RX}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -2,168 - 1,103 - 285,8 + 5,663 = -283,41 \text{ kJ/mol}$ .

(Risposta B)

4. Indicare il numero di elettroni spaiati per l'atomo di cromo nel suo stato fondamentale:

- A) 3                      B) 4                      C) 5                      D) 6

#### 4. Soluzione

Il cromo dovrebbe essere  $4s^2 3d^4$ , ma il riempimento parziale di 4 orbitali 3d crea una piccola schermatura che destabilizza l'orbitale 4s, così è più stabile la configurazione con tutti 6 gli elettroni spaiati:  $4s^1 3d^5$ . (Risposta D)

5. Indicare l'elemento con minore energia di prima ionizzazione:

- A) Ca                      B) Cd                      C) Cr                      D) Cs

### 5. Soluzione

L'energia di ionizzazione diminuisce scendendo lungo i gruppi e aumenta verso destra nei periodi, quindi la più bassa EI si trova negli atomi in basso a sinistra della tavola periodica, quindi nel cesio. (Risposta D)

6. Per la reazione:  $A \rightarrow B$

L'energia libera ( $\Delta G$ ) è definita come:  $\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$

dove  $R$  è la costante dei gas,  $T$  è la temperatura assoluta,  $Q$  è il quoziente di reazione e  $K$  è la costante di equilibrio. Indicare in quali condizioni vale l'uguaglianza  $\Delta G = \Delta G^\circ$ :

- A)  $[B] \gg [A]$               B)  $[A] = [B]$               C)  $Q < 0$               D)  $[A] = 0$

### 6. Soluzione

Il  $\Delta G$  dato si può scrivere:  $\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K$ . Ricordiamo che  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ . Sostituendo si ottiene:  $\Delta G = RT \ln Q + \Delta G^\circ$ . Si vede che  $\Delta G = \Delta G^\circ$  se:  $\ln Q = 0$  cioè se  $Q = 1$  quindi se  $[A] = [B]$ . (Risposta B)

7. Completare l'espressione in modo corretto: "l'oscillatore armonico è un modello utilizzato per descrivere..."

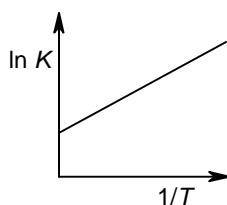
- A) la particella in una scatola  
B) l'atomo di idrogeno  
C) le vibrazioni molecolari  
D) le transizioni elettroniche

### 7. Soluzione

Nella spettroscopia IR, la vibrazione del legame in una molecola biatomica come HCl si descrive immaginando che questa si comporti come due sfere legate da una molla. Usando il modello dell'oscillatore armonico di Hooke, si ottiene la nota espressione che ci dà la frequenza di oscillazione  $\nu$  in funzione della costante di forza  $k$

del legame e della massa ridotta del sistema  $\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$ , cioè:  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ . (Risposta C)

8. Indicare l'espressione che indica la pendenza della retta nel seguente grafico. L'intercetta con l'asse delle ordinate è  $y_{\text{int}} = \Delta S^\circ/R$ .



- A)  $\frac{-\Delta H^\circ}{R}$               B)  $\frac{1}{T \cdot \ln K}$               C)  $\frac{-\Delta S^\circ \cdot T}{R}$               D)  $\frac{-\Delta H^\circ \cdot R}{T}$

### 8. Soluzione

Scrivendo la retta della figura secondo lo schema:  $y = mx + q$ , si ottiene l'equazione:  $\ln K = m \cdot 1/T + \Delta S^\circ/R$ .

Dalla relazione  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ , si ricava:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$ . Sostituendo  $\ln K$  si ottiene:

$-\Delta G^\circ/RT = m \cdot 1/T + \Delta S^\circ/R$ . Ricavando  $\Delta G^\circ$  si ottiene:  $\Delta G^\circ = -RT \cdot m \cdot 1/T - RT \cdot \Delta S^\circ/R = -mR - T\Delta S^\circ$

Ricordando l'espressione:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , deve valere:  $-mR = \Delta H^\circ$  da cui:  $m = -\Delta H^\circ/R$ . (Risposta A)

9. L'acido citrico ha le seguenti costanti acide:  $pK_{a1} = 3,13$ ;  $pK_{a2} = 4,76$ ;  $pK_{a3} = 6,40$

Indicare le specie presenti a  $\text{pH} = 2$  in ordine di concentrazione relativa:

- I.  $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^{3-}$               II.  $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_6^{2-}$               III.  $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7^-$               IV.  $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$   
A) I > II > III > IV              B) II > III > IV > I              C) III > IV > II > I              D) IV > III > II > I

### 9. Soluzione

$\text{pH} 2$  è inferiore al  $\text{p}K_{a1}$ , quindi a  $\text{pH} 2$  la specie dominante è quella totalmente protonata (IV). Le altre specie che dominano a  $\text{pH}$  più basici avranno concentrazioni via via decrescenti: IV > III > II > I. (Risposta D)

10. Indicare su quale delle seguenti proprietà molecolari, l'effetto isotopico agisce MENO.

- A) transizione elettronica  
 B) forza del legame covalente  
 C) velocità di effusione  
 D) transizione vibrazionale

**10. Soluzione**

In una molecola, la presenza di un isotopo diverso (ad es. deuterio al posto di idrogeno) abbassa la frequenza di vibrazione del legame ( $^2\text{H}$  ha massa doppia di  $^1\text{H}$ ) e quindi abbassa la forza del legame covalente, ma non influenza le transizioni elettroniche che dipendono dalla carica nucleare che non è cambiata. (Risposta A)

11. Un campione di mentolo (5 g) viene sciolto in etanolo (100 mL). La rotazione ottica della soluzione è  $+2,46^\circ$  alla temperatura di  $20^\circ\text{C}$  usando una cella di 10 cm e una lampada al sodio (riga D,  $\lambda = 589,3\text{ nm}$ ). Pertanto il potere ottico rotatorio specifico del mentolo è:

- A)  $-4,92^\circ$       B)  $+2,46^\circ$       C)  $+4,92^\circ$       D)  $+49,2^\circ$

**11. Soluzione**

L'angolo di rotazione  $\alpha$  della luce polarizzata in una soluzione è:  $\alpha = \alpha^\circ l c$ , dove  $\alpha^\circ$  è il potere rotatorio specifico,  $l$  è la lunghezza della cella (in dm),  $c$  è la concentrazione della soluzione (in g/mL).

Si ricava, quindi:  $\alpha^\circ = \alpha / (l \cdot c) = 2,46 / (1 \cdot 5/100) = 2,46 \cdot 20 = +49,2^\circ$ . (Risposta D)

12. Indicare il numero di ossidazione più comune per i lantanidi.

- A)  $-1$       B)  $+3$       C)  $+2$       D)  $+1$

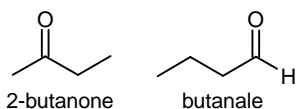
**12. Soluzione**

I lantanidi sono i 14 elementi che seguono il lantanio nella tavola periodica. La loro configurazione elettronica è  $6s^2 5d^1 4f^n$  e sono tutti chimicamente simili perchè il loro comportamento è influenzato solo dagli orbitali esterni  $6s$  e  $5d$ . Il loro stato di ossidazione tipico, quindi, è  $+3$  nel quale hanno perso gli elettroni esterni. (Risposta B)

13. Indicare quale delle seguenti molecole è un isomero del butanale.

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

**13. Soluzione**

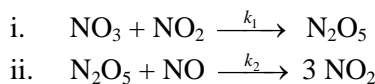


Il butano (C) è il più ridotto ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), poi viene l'1-butanol (A) (un alcol,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ), poi il 2-butanone (B) (un chetone) isomero dell'aldeide butanale ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), infine l'acido butanoico (D) ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ), il più ossidato. (Risposta B)

14. Per la reazione (non bilanciata):



È stato proposto il seguente meccanismo:



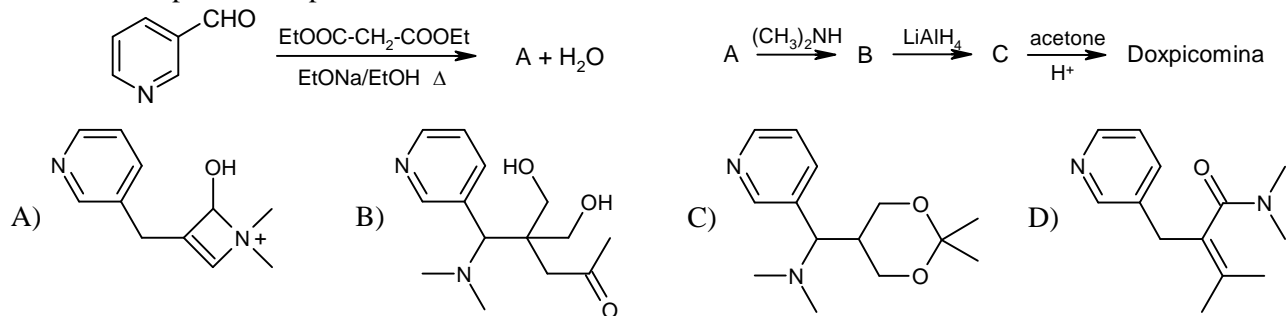
se  $k_1 \ll k_2$ , indicare l'equazione cinetica della reazione.

- A)  $\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = -k_1 k_2 [\text{NO}_2][\text{NO}_3]$       B)  $\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = -k_1 k_2 [\text{NO}][\text{NO}_3]$   
 C)  $\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = -k_1 [\text{NO}_2][\text{NO}_3]$       D)  $\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = -k_2 [\text{NO}][\text{NO}_3]$

**14. Soluzione**

Dato che  $k_1 \ll k_2$ , lo stadio 2 è molto più veloce dello stadio 1. Poichè lo stadio 2 conclude la reazione è ininfluente ai fini della cinetica e quindi:  $v = -k_1 [\text{NO}_2][\text{NO}_3]$ . (Risposta C)

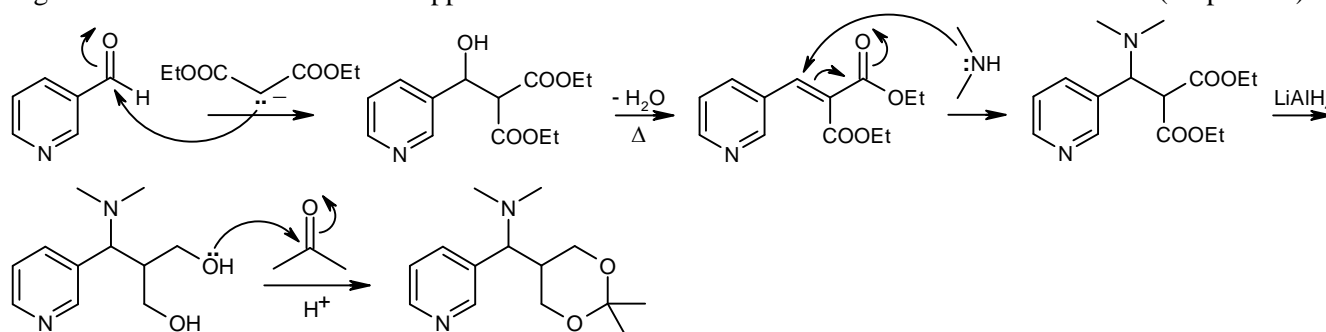
15. La doxipicomina è un analgesico 50 volte meno attivo della morfina. Indicarne la struttura considerando la sintesi sotto riportata che parte dalla nicotinaldeide.



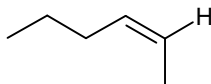
### 15. Soluzione

La prima reazione è una condensazione tra un estere e un'aldeide aromatica che forma un alcol intermedio che per riscaldamento si disidrata formando un doppio legame coniugato con l'anello e con i due carbonili.

La dimetilammina fa un attacco coniugato all'estere. La riduzione con LiAlH<sub>4</sub> riduce gli esteri ad alcoli e questi, reagendo con acetone formano un doppio acetale ciclico. (Risposta C)



16. Indicare quale tra i seguenti termini descrive la posizione dell'idrogeno mostrato in figura:



- A) vinilico
- B) geminale
- C) allilico
- D) acetilenico

### 16. Soluzione

Gli idrogeni vinilici sono quelli legati direttamente ai carboni del doppio legame.

(Risposta A)

17. Il raggio atomico del tungsteno metallico è di 139 pm, la densità è di 18,5 g/cm<sup>3</sup> e il lato della cella è di 321 pm. Indicare il tipo di impacchamento del tungsteno metallico:

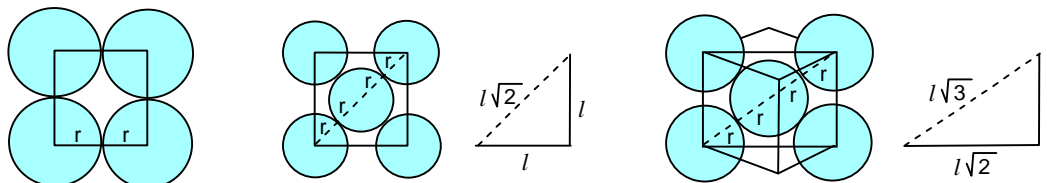
- A) cubico semplice
- B) cubico a facce centrate
- C) cubico a corpo centrato
- D) esagonale

### 17. Soluzione

Nella cella cubica semplice si ha:  $2r = l$ ; quindi:  $r = l/2 = 321/2 = 160,5$  pm (troppo grande)

Nella cella cubica a facce centrate si ha:  $4r = l\sqrt{2}$ ; quindi:  $r = l\sqrt{2}/4 = 321 \cdot \sqrt{2}/4 = 113,5$  pm (piccolo)

Nella cella cubica a corpo centrato si ha:  $4r = l\sqrt{3}$ ;  $r = l\sqrt{3}/4 = 321 \cdot \sqrt{3}/4 = 139$  pm (esatto) (Risposta C)



18. Un campione contiene solo  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Per neutralizzare totalmente il campione sono necessari 53,8 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50 M. Durante questo processo si forma un precipitato bianco fine. La massa del precipitato è di 907 mg. Calcolare la percentuale in massa di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nel campione:

- A) 66,6 %  
 B) 61,2 %  
 C) 55,4 %  
 D) 44,4 %

### 18. Soluzione

Le moli di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sono:  $n = M \cdot V = 0,5 \cdot 53,8 = 26,9$  mmol. Queste coincidono con le moli totali dei due idrossidi. Nella reazione si forma un precipitato di  $\text{BaSO}_4$ . La sua massa molare è:  $137,33 + 32 + 64 = 233,3$  g/mol.

Le moli di  $\text{BaSO}_4$  sono:  $907/233,3 = 3,89$  mmol. Le moli di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sono le rimanenti:  $26,9 - 3,89 = 23$  mmol.

La massa molare di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  è:  $24,3 + 2 \cdot 17 = 58,3$  g/mol. La sua massa è:  $58,3 \cdot 23 = 1341$  mg.

La massa molare di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  è:  $137,33 + 2 \cdot 17 = 171,3$  g/mol. La sua massa è:  $171,3 \cdot 3,89 = 666,4$  mg.

La massa totale è  $1341 + 666,4 = 2007,4$  mg. La % di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  è:  $1341/2007,4 = 66,8\%$ . (Risposta A)

19. Una soluzione, contenente solo le sostanze M e R, ha mostrato i seguenti dati (tutte le letture sono state effettuate usando una cella di 1,0 cm):

$\lambda$	$\epsilon_M$	$\epsilon_R$
425 nm	5700	2940
600 nm	150	3500

A 425 nm, la soluzione ha una trasmittanza del 32,5%, mentre a 600 nm la trasmittanza è del 49,4%. Calcolare la concentrazione molare di M e R nella soluzione:

- A)  $M = 4,14 \cdot 10^{-5}$  mol/L e  $R = 8,57 \cdot 10^{-5}$  mol/L  
 B)  $M = 1,37 \cdot 10^{-4}$  mol/L e  $R = 4,98 \cdot 10^{-5}$  mol/L  
 C)  $M = 7,12 \cdot 10^{-5}$  mol/L e  $R = 1,27 \cdot 10^{-4}$  mol/L  
 D)  $M = 3,54 \cdot 10^{-4}$  mol/L e  $R = 2,53 \cdot 10^{-4}$  mol/L

### 19. Soluzione

Le concentrazioni sono proporzionali alle assorbanze secondo la legge di Lambert beer:  $A = \epsilon l c$

L'assorbanza è data da:  $A_1 = -\log T = -\log 0,325 = 0,488$  (425 nm);  $A_2 = -\log T = -\log 0,494 = 0,306$  (600 nm);

Chiamando M e R le due concentrazioni, a 425 nm si ha:  $A = \epsilon l c \quad 0,488 = 5700 \cdot 1 \cdot M + 2940 \cdot 1 \cdot R$

A 600 nm si ha:  $A = \epsilon l c \quad 0,306 = 150 \cdot 1 \cdot M + 3500 \cdot 1 \cdot R$ .

Dalla prima equazione ricaviamo M:  $5700 M = 0,488 - 2940 R$  da cui:  $M = 0,488/5700 - R 2940/5700$ .

Sostituendo M nella seconda equazione si ha:  $0,306 = 150 (0,488/5700 - R 2940/5700) + 3500 R$

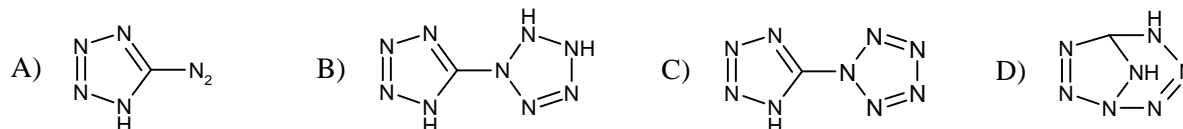
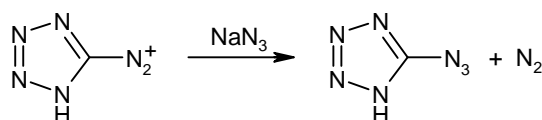
$0,306 = 0,488/38 - R 2940/38 + 3500 R \quad 11,628 = 0,488 - 2940 R + 133000 R$

$135940 R = 11,14$  da cui:  $R = 8,19 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

(Risposta A)

20. Di recente, i composti poliazotati hanno riscosso molto successo come materiali ad elevata densità di energia (HEDM). Sono noti in letteratura solo sette composti in cui la percentuale in massa di azoto è superiore al 90%.

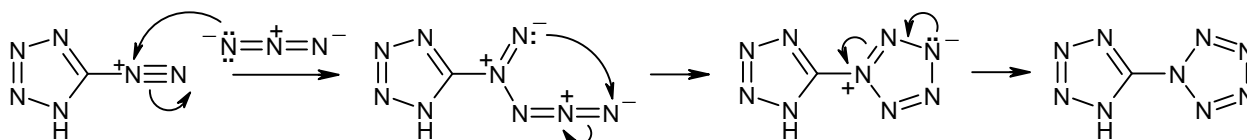
Tra questi, il TAPA è stato riconosciuto all'NMR nel 2000 come intermedio della seguente sintesi. Indicare la formula del TAPA.



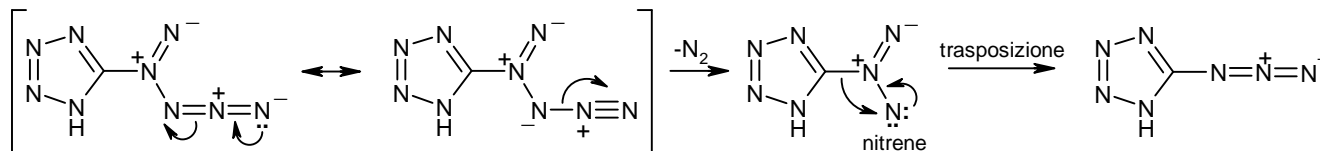
### 20. Soluzione

La sodioazide  $\text{NaN}_3$  (mostrata qui sotto) è una molecola nucleofila con struttura lineare (isoelettronica di  $\text{CO}_2$ ).

I due azoti terminali possono attaccare l'azoto positivo del gruppo diazonio così come possono attaccare il carbonile in altre reazioni organiche. La molecola che si forma può chiudere un anello a cinque termini quando il secondo azoto del diazonio attacca il terzo degli atomi di azoto dell'azide. Questo intermedio è relativamente stabile perchè può arrangiarsi in una struttura senza separazione di cariche. (Risposta C)



L'intermedio con i due anelli a 5 termini è in equilibrio con la struttura aperta. Questa può proseguire la reazione con espulsione di  $N_2$  per formare una molecola che contiene un nitrene instabile (azoto con solo 6 elettroni attorno, quindi senza otteetto). La molecola col nitrene subisce una trasposizione della catena di carboni che somiglia alla trasposizione di Curtius formando la molecola finale.



**21.** Il termine superacido (o acido magico) definisce una classe solventi più acidi dell'acido solforico al 100%, capaci di protonare gli alcani, di mantenere in soluzione carbocationi, isomerizzare e polimerizzare gli alcani, ecc. Indicare quale tra i seguenti è un superacido:

- A)  $HF / SbF_5$  (1:1)  
 B)  $FeCl_2 / HCl$  (1:1)  
 C)  $HF / H_2O$  (1:1)  
 D)  $AsBr_3 / HNO_3$  (1:1)

### 21. Soluzione

Un superacido si forma quando si mescola un acido di Lewis con un acido alogenidrico. Il migliore è HF perchè lo ione  $F^-$  è poco nucleofilo. L'acido di Lewis sequestra il fluoruro lasciando l' $H^+$  molto più libero di agire:  
 $SbF_5 + HF \rightarrow SbF_6^- + H^+$  (Risposta A)

**22.** Quando una soluzione acquosa di uno ione incognito X è trattata con basi si osservano i fenomeni riportati in tabella:

Soluzione	Reattivo	Risultati	
		Limitata quantità di reattivo	Eccesso di reattivo
X	$NaOH_{(aq)}$	Precipitato bianco	Il precipitato si scioglie
X	$NH_3_{(aq)}$	Precipitato bianco	Il precipitato si scioglie

Si può dedurre che lo ione incognito X può essere:

- A)  $Zn^{2+}$   
 B)  $Ni^{2+}$   
 C)  $Al^{3+}$   
 D)  $Ag^+$

### 22. Soluzione

Lo ione incognito è  $Zn^{2+}$  che precipita in ambiente blandamente alcalino formando  $Zn(OH)_2$ , bianco gelatinoso. Con un eccesso di  $NaOH$  ( $pH > 13,5$ ),  $Zn(OH)_2$  si scioglie formando il complesso solubile  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , incolore. Con una limitata quantità di  $NH_3$ ,  $Zn^{2+}$  precipita come  $Zn(OH)_2$  (bianco). Con un eccesso di  $NH_3$ ,  $Zn(OH)_2$  si scioglie formando il complesso solubile  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , incolore. (Risposta A)  
 Il  $Ni^{2+}$  precipita in soluzioni alcaline per  $NaOH$  formando  $Ni(OH)_2$  (verde). Con una limitata quantità di  $NH_3$ , il  $Ni^{2+}$  precipita come  $Ni(OH)_2$  (verde), ma in presenza di un eccesso di  $NH_3$  si forma il complesso solubile  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  che colora la soluzione di blu.  
 $Al^{3+}$ , in ambiente blandamente basico, precipita come idrossido  $Al(OH)_3$  bianco gelatinoso, che si scioglie per aggiunta di un eccesso di  $NaOH$  ( $pH > 12$ ) formando il complesso solubile  $[Al(OH)_4]^-$ , incolore.  
 Con  $NH_3$ ,  $Al^{3+}$  precipita come  $Zn(OH)_3$  (bianco).  
 $Ag^+$  in ambiente basico per  $NaOH$  precipita parzialmente come  $AgO$  (bianco) che non si scioglie con un eccesso di  $NaOH$ .  $Ag^+$  con  $NH_3$  forma il complesso solubile  $Ag(NH_3)_2^+$ .

23. Una soluzione acquosa di acido acetico contiene ioni acetato in concentrazione 0,01 M. Il pH della soluzione è 4,2. Indicare l'affermazione corretta:

- A) la concentrazione iniziale di acido acetico è di  $2,0 \cdot 10^{-4}$  M  
 B) è una soluzione tampone  
 C) l'acido è completamente dissociato in quanto la soluzione è diluita  
 D) i dati sono incongruenti

### 23. Soluzione

Il pH di una soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$ . Il  $\text{pK}_a$  vale:  $-\log K_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,74$   
 Si ricava:  $\log [\text{HA}]/[\text{A}^-] = \text{pK}_a - \text{pH}$        $\log [\text{HA}]/[\text{A}^-] = 4,74 - 4,2 = 0,54$       da cui:  $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 3,48$   
 e quindi:  $[\text{HA}] = 3,48 [\text{A}^-] = 3,48 \cdot 0,01 = 3,48 \cdot 10^{-2}$  M.

Il pH 4,2 è più acido del  $\text{pK}_a$ , quindi HA è più concentrato di  $\text{A}^-$  cioè  $[\text{HA}] > 0,01$  M (risposta A errata)

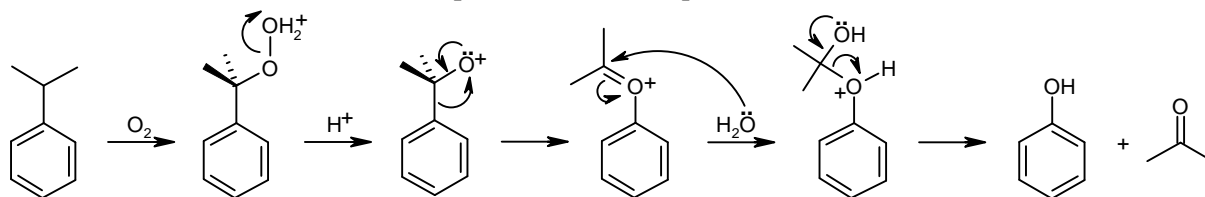
Le affermazioni C e D sono del tutto errate. Resta solo l'affermazione B, che è scontata. (Risposta B)

24. Indicare da quale delle seguenti sintesi non si ottiene un fenolo come prodotto finale:

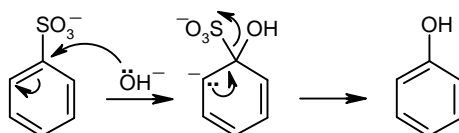


### 24. Soluzione

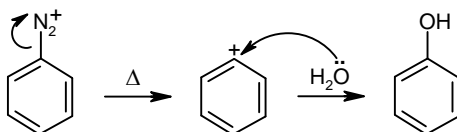
Anche senza conoscere la reazione A, davvero esotica, appare evidente che le reazioni B, C, D formano fenolo. Nella reazione B, l'isopropilbenzene con ossigeno forma idroperossido di cumile che, in ambiente acido, forma fenolo e acetone. Una reazione interessante perchè non ha sottoprodotti.



La reazione C è una sostituzione nucleofila aromatica favorita dal fatto che il gruppo solfonico è elettronattrattore e buon gruppo uscente.

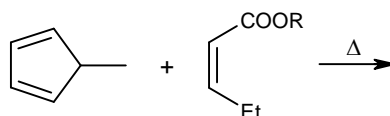


La reazione D è una sostituzione di  $\text{N}_2$  in un sale di diazonio.



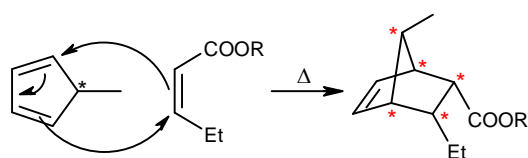
(Risposta A)

25. Indicare quanti nuovi stereocentri si formano dalla seguente reazione di Dies-Alder:



- A) 2      B) 3      C) 4      D) 5

### 25. Soluzione



Nella molecola biciclica che si forma, vi sono 5 stereocentri (asterischi rossi) e tutti si sono formati durante la reazione.

Il carbonio indicato con un asterisco grigio nella molecola di partenza (simmetrica) non era uno stereocentro. (Risposta D)

26. In una soluzione acquosa di  $\text{Cr}^{3+}$  si fa passare una corrente di 13,5 A per 1000 min. Indicare la massa di Cr che si deposita al catodo:

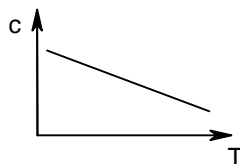
- A) 145 g                      B) 2,42 g                      C) 435 g                      D) 2,79 g

**26. Soluzione**

Al catodo avviene la riduzione:  $\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Cr}$ . La corrente che passa è:  $C = A \cdot s = 13,5 \cdot 1000 \cdot 60 = 810000 \text{ C}$   
Le moli di elettroni sono:  $n = C/F = 810000/96485 = 8,395 \text{ mol}$ .

Le moli di cromo sono un terzo ( $3 e^-$ ):  $8,395/3 = 2,798 \text{ mol}$  La massa di Cr è:  $2,798 \cdot 52 = 146 \text{ g}$ . (Risposta A)

27. Il grafico seguente riporta la conducibilità  $c$  di un elemento/composto X in funzione della temperatura T. Indicare il composto X.



- A) Cu                      B) LiI                      C)  $\text{SiO}_2$                       D) MgO

**27. Soluzione**

Il solo conduttore è il rame. La sua conducibilità diminuisce con la temperatura a causa dell'agitazione termica che ostacola il moto libero degli elettroni. (Risposta A)

28. Nei complessi dei metalli di transizione viene spesso citata la regola dei 18 elettroni come estensione della regola dell'ottetto. Alcuni complessi, però, violano questa regola. Indicare quali, tra i seguenti complessi, rispettano tale regola empirica.

- X =  $\text{Fe}(\text{CO})_5$                       Y =  $\text{V}(\text{CO})_6^-$                       Z =  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$   
A) X, Y                      B) Y, Z                      C) X, Z                      D) X, Y, Z

**28. Soluzione**

La regola dei 18 elettroni dice che sono stabili i complessi dei metalli di transizione nei quali, nel guscio di valenza, si trovano 18 elettroni come nel gas nobile seguente. Questa regola è valida soprattutto per metalli della prima serie di transizione a basso stato di ossidazione e con legandi accettori  $\pi$  come CO.

I complessi X e Z con Fe e Mn sono isoelettronici. Il ferro è del gruppo 8, tra 4s e 3d ha 8 elettroni, più 10 elettroni donati dai 5 legandi, fanno 18 elettroni.

Il complesso Y contiene vanadio che è del gruppo 5, tra 4s e 3d ha 6 elettroni ( $\text{V}^-$ ) più 12 donati dai 6 legandi fanno 18 elettroni. Tutti e tre i complessi rispettano la regola dei 18 elettroni. (Risposta D)

29. Indicare, in ognuna delle seguenti coppie, la molecola avente maggior angolo di legame:

- I.  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$     II.  $\text{OF}_2$  e  $\text{OCl}_2$     III.  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$

- |                    |                  |               |                    |                  |                      |
|--------------------|------------------|---------------|--------------------|------------------|----------------------|
| I                  | II               | III           | I                  | II               | III                  |
| A) $\text{CH}_4$ , | $\text{OCl}_2$ , | $\text{NH}_3$ | B) $\text{NH}_3$ , | $\text{OCl}_2$ , | $\text{NH}_3$        |
| C) $\text{CH}_4$ , | $\text{OF}_2$ ,  | $\text{NH}_3$ | D) $\text{CH}_4$ , | $\text{OCl}_2$ , | $\text{H}_2\text{O}$ |

**29. Soluzione**

Sono tutte molecole con l'atomo centrale ibridato  $\text{sp}^3$ , tetraedrico. Le coppie di non legame occupano uno spazio maggiore e comprimono i restanti legami.

In I,  $\text{CH}_4$  è senza coppie di non legame, quindi ha angoli maggiori ( $109^\circ$  contro i  $107^\circ$  di  $\text{NH}_3$ ).

In II,  $\text{OCl}_2$  ha l'ossigeno legato a due clori, più voluminosi, quindi ha un angolo di legame più aperto.

In III,  $\text{NH}_3$  ha una sola coppia di non legame, quindi ha angoli maggiori ( $107^\circ$  contro  $105^\circ$  di  $\text{H}_2\text{O}$ ). (Risposta A)

30. La porfirina è un macrociclo eterociclico costituito da 4 subunità di pirrolo legate tra loro. Indicare quali tra le seguenti macromolecole contiene un gruppo porfirinico.

Mioglobina (Mb), Emoglobina (Hb), Esochinasi (HK), Citocromo a3 (cit-a3), Proteina G (G)

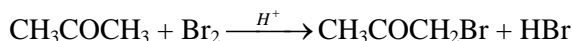
- A) HK, Cit-a3, G                      B) Mb, Hb, Cit-a3                      C) Hb, Cit-a3, G                      D) Mb, Hb, HK

**30. Soluzione**

Mioglobina, emoglobina e citocromi contengono gruppi eme con il ferro al centro. (Risposta B)



## 31. La reazione di bromurazione dell'acetone

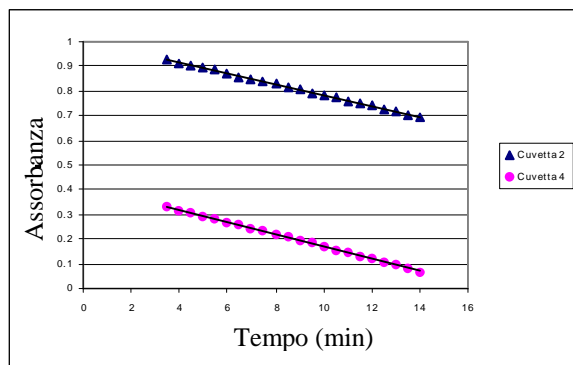


ha la seguente equazione cinetica:

$$v = k [\text{Br}_2]^0 [\text{H}^+] [\text{acetone}]$$

Si può facilmente valutare la cinetica di reazione grazie all'assorbimento del  $\text{Br}_2$  nel visibile, utilizzando uno spettrofotometro UV-Vis, leggendo l'assorbanza della soluzione ( $\lambda = 390 \text{ nm}$ ) a diversi tempi. Si lavora in forte eccesso di chetone e di acido rispetto al  $\text{Br}_2$ .

I risultati di due cinetiche sono riportate in grafico. Indicare quale tra i seguenti parametri è stato variato da una cinetica all'altra:



- A) la concentrazione del bromo
- B) la concentrazione dell'acetone
- C) la concentrazione dell'acido
- D) la temperatura

## 31. Soluzione

L'assorbanza ( $A = \epsilon l c$ ) è direttamente proporzionale alla concentrazione  $c$ , quindi le due rette qui sopra mostrano l'andamento della concentrazione nel tempo. Dato che la pendenza delle due rette è la stessa, la velocità di reazione è la stessa ( $v = -dc/dt$ ), quindi acetone, acido e temperatura sono gli stessi, cambia  $[\text{Br}_2]$ . (Risposta A)

32. Un metallo X entra a far parte di composto salino A. Si è determinato che A contiene 11,97 % di N, 3,45 % di H e 41,03 % di O. Se A viene scaldato si forma B, un ossido avente il 43,98 % di O. Indicare il numero di ossidazione del metallo X nell'ossido B:

- A) 1
- B) 3
- C) 5
- D) 7

## 32. Soluzione

In 100 g di A, le moli di N sono:  $11,97/14 = 0,855 \text{ mol}$ ; le moli di H sono:  $3,45/1,008 = 3,423 \text{ mol}$ ; le moli di O sono:  $41,03/16 = 2,564 \text{ mol}$ .

Dividendo per il valore minore si ha: N ( $0,855/0,855 = 1 \text{ mol}$ ); H ( $3,423/0,855 = 4 \text{ mol}$ ); O ( $2,564/0,855 = 3 \text{ mol}$ ). Il sale è  $\text{XNO}_3\text{H}_4$  (e potrebbe essere  $\text{XO}_2\text{NH}_3\text{OH}$ )

La % di X in A è  $100 - (11,97 + 3,45 + 41,03) = 43,55\%$ . La MM di X è:  $m/n = 43,55/0,855 = 50,94 \text{ g/mol}$  (V)

In 100 g di B, le moli di O sono:  $42,98/16 = 2,749 \text{ mol}$ . La % di V in B è:  $100 - 43,98 = 56,02\%$ .

Le moli di V sono:  $m/MM = 56,02/50,94 = 1,1 \text{ mol}$ . Dividendo per 1,1 si ha: O ( $2,749/1,1 = 2,5 \text{ mol}$ ); V (1 mol).

La formula bruta di B è:  $\text{VO}_{2,5}$ , quindi, moltiplicando per 2, si ottiene:  $\text{V}_2\text{O}_5$ . ( $\text{V}^{5+}$ ). (Risposta C)

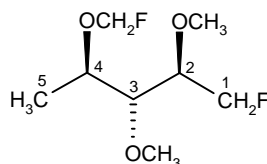
33. Alcuni metalli, tra cui il rame, non vengono attaccati dai comuni acidi ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ma si sciolgono in  $\text{HNO}_3$  concentrato. Nella reazione tra il rame e  $\text{HNO}_3$  si sviluppa un gas arancione, fortemente irritante per le vie respiratorie. Indicare quale tra le seguenti è la reazione corretta (non bilanciata) tra rame e  $\text{HNO}_3$  concentrato:

- A)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$
- B)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_2)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- C)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_2)_2 + \text{N}_2 + \text{NO} + \text{H}_2$
- D)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

## 33. Soluzione

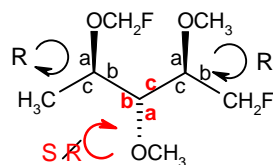
Tra gli ossidi d'azoto, quello arancione è  $\text{NO}_2$ , biossido d'azoto, fortemente irritante per le vie respiratorie, mentre  $\text{NO}$ , monossido d'azoto, è un gas incolore che si produce, per esempio, nella combustione dei motori e che poi con ossigeno si ossida a  $\text{NO}_2$ .  $\text{NO}$  è anche un importante neurotrasmettitore. (Risposta D)

34. Indicare le configurazioni R/S secondo le regole CIP per la seguente molecola:



- A) 2R, 3S, 4S      B) 2R, 3S, 4R      C) 2S, 3S, 4R      D) 2R, 3R, 4S

34. Soluzione



In tutti tre i casi, la rotazione dal sostituito a maggior priorità (a) verso quelli a priorità minore (b, c) è verso destra (R). Sul C3, però, l'idrogeno (sostituito d, non mostrato) è diretto verso di noi e, quindi, la rotazione va capovolta (R → S).  
Le tre configurazioni sono: 2R, 3S, 4R. (Risposta B)

35. Indicare quale delle seguenti affermazioni riferita alla grafite è FALSA:

- A) è una forma allotropica del diamante  
B) conduce la corrente elettrica  
C) ha atomi di carbonio ibridati  $sp^3$   
D) è usata come lubrificante

35. Soluzione

La prima affermazione è ambigua: la grafite è una forma allotropica del carbonio, non del diamante. Il diamante e il fullerene sono altre due forme allotropiche del carbonio.

La terza affermazione è errata: i carboni, nella grafite, sono ibridati  $sp^2$  (sono  $sp^3$  nel diamante). (Risposta C)

36. Indicare quale tra i seguenti composti è il meno stabile.

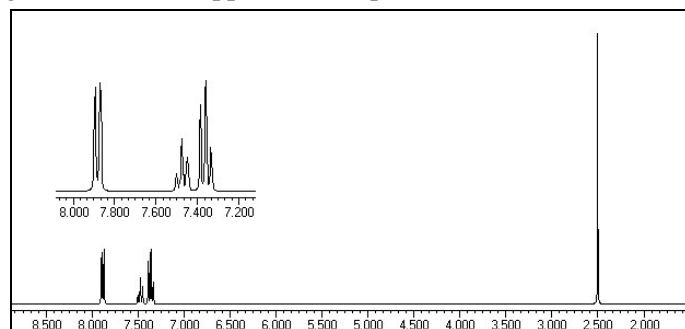
- A)  $CaF_2$       B)  $ArF_2$       C)  $KrF_2$       D)  $XeF_2$

36. Soluzione

$CaF_2$  è un sale stabile. Gli altri tre fluoruri vedono il fluoro legato a gas nobili, nessuno dei tre è stabile.

I gas nobili hanno poca tendenza a legarsi formando molecole, ma questa caratteristica si attenua scendendo lungo il gruppo. Il fluoruro meno stabile, quindi, è quello col gas nobile più leggero,  $ArF_2$ . (Risposta B)

37. Indicare a quale delle seguenti molecole appartiene lo spettro  $^1H$ -NMR mostrato in figura:



- A) Cc1ccc(C)cc1      B) COc1ccc(OC)cc1      C) COc1ccc(C(=O)O)cc1      D) CC(=O)c1ccccc1

37. Soluzione

I tre segnali tra 7 e 8 ppm sono dovuti a idrogeni aromatici. A giudicare dalla loro area i segnali sono dovuti, rispettivamente, a 2, 1, 2 idrogeni, quindi si tratta di un benzene monosostituito. La sola risposta con queste caratteristiche è D, acetofenone. Il singoletto a 2,5 ppm è dovuto al  $CH_3$  legato al carbonile che dovrebbe assorbire intorno a:  $0,9 (CH_3) + 1 (legato a C=O) + 0,4 (fenile in beta) = 2,3$  ppm. (Risposta D)

Il segnale a 7,9 ppm è dovuto ai due H in orto, è quello a frequenze maggiori (7,9) perchè le posizioni orto sono le più povere di elettroni per l'effetto elettrone-attrattore del carbonile. E' un doppietto perchè ogni idrogeno in orto è vicino ad un solo idrogeno (quello in meta). Gli altri due segnali sono tripletti (H vicini a 2 idrogeni).

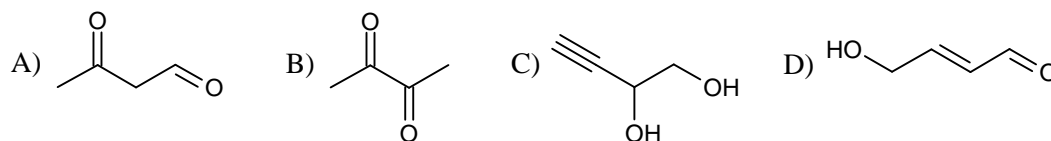
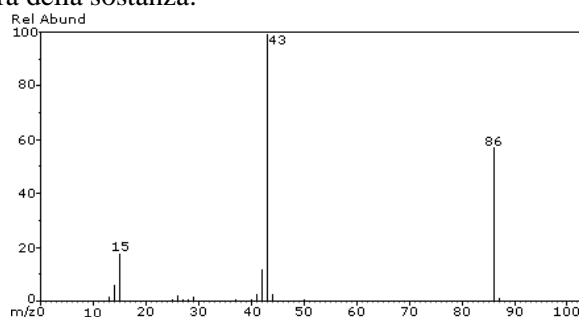
38. Lo spettro IR può essere utile per una rapida identificazione di alcuni gruppi funzionali presenti in una molecola organica. Indicare quale differenza si può sfruttare per distinguere un'aldeide da un chetone:

- A) il carbonile dell'aldeide assorbe a frequenze minori rispetto a quello del chetone  
 B) lo spettro dell'aldeide ha un picco debole nella regione degli stretching dei C-H, che non si ha nello spettro del chetone  
 C) l'intensità dello stretching del carbonile del chetone è sempre minore rispetto a quella dell'aldeide  
 D) lo spettro del chetone ha un picco stretto e poco intenso nella regione dei tripli legami, dovuto alla banda di overtone, che non si ha nello spettro dell'aldeide

### 38. Soluzione

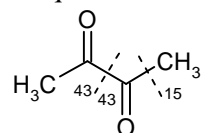
L'idrogeno sul carbonile delle aldeidi assorbe nella regione degli stretching dei C-H, ma è più a destra dei segnali del C-H degli alcani ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ), in una zona sgombra, attorno a  $2730\text{ cm}^{-1}$  e quindi è facilmente riconoscibile. Questo segnale è assente nei chetoni. (Risposta B)

39. Lo spettro di massa di una sostanza liquida incognita mostra solo tre picchi rispettivamente a  $m/z$  86, 43 e 15. Indicare la possibile struttura della sostanza:



### 39. Soluzione

Le quattro molecole sono isomeri  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ , quindi hanno tutte lo stesso peso dello ione molecolare (86).



Il frammento di massa 15 è dovuto ad un  $\text{CH}_3$  terminale ( $12 + 3$ ), questo limita la scelta alle molecole A e B. Il frammento di massa 43 è dovuto ad un acetile  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$  ( $15 + 12 + 16$ ).

Solo la molecola B produce due acetili se è tagliata al centro, mentre la molecola A produce anche un frammento  $\text{CH}=\text{O}$  (29). (Risposta B)

40. Indicare quale dei seguenti reagenti NON è utile per determinare la struttura di un peptide che contiene solo: Ala, Met, Phe, Ile, Ser, Trp, Val, Lys e Glu.

- A) fenilisotiocianato (Edman)      B) dinitrofluorobenzene (Sanger)  
 C) carbossipeptidasi      D) bromuro di cianogeno

### 40. Soluzione

Il fenilisotiocianato è il reagente usato per la sequenziazione di Edman delle proteine.

Il dinitrofluorobenzene è il reagente usato da Sanger per marcare l'amminoacido N-terminale.

La carbossipeptidasi è un enzima che stacca in sequenza gli amminoacidi dal lato C-terminale.

Il bromuro di cianogeno taglia la catena in corrispondenza della metionina ed è usato per produrre frammenti più piccoli da sottoporre alla sequenziazione. Tutti quattro i reattivi sono utili nella sequenziazione, forse il meno utile è la carbossipeptidasi perchè non è controllabile e gli amminoacidi staccati si sovrappongono. (Risposta X)

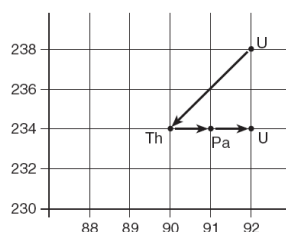
41. Indicare quale delle seguenti affermazioni è ERRATA:

- A) un solido solubile in acqua contiene  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Br}^-$   
 B) un solido solubile in ammoniaca acquosa contiene  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$   
 C) un solido solubile in acido nitrico contiene  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$   
 D) un solido solubile in acqua contiene  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{CN}^-$

### 41. Soluzione

La  $K_{ps}$  di  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  vale  $3,0 \cdot 10^{-23}$ , quindi, il solido D non è solubile in acqua. (Risposta D)

42. In figura è mostrato il decadimento da  $^{238}\text{U}$  a  $^{234}\text{U}$ . Indicare in ordine i decadimenti che subisce.



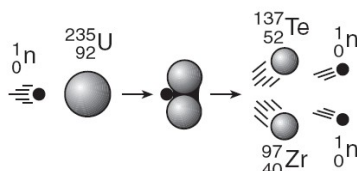
- A)  $\beta^-$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$   
 B)  $\beta^-$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$   
 C)  $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^-$   
 D)  $\gamma$ ,  $\beta^-$ ,  $\alpha$

#### 42. Soluzione

Nel primo decadimento  $^{238}\text{U}$  perde 4 nucleoni ( $238 \rightarrow 234$ ) di cui 2 sono protoni ( $92 \rightarrow 90$ ), quindi perde 2 protoni e 2 neutroni, cioè perde una particella alfa, per diventare  $^{234}\text{Th}$ .

Nel secondo e nel terzo decadimento, il numero di massa non cambia (234) ma aumentano i protoni ( $90 \rightarrow 91 \rightarrow 92$ ). Sono decadimenti beta ( $\beta^-$ ) in cui un neutrone emette un elettrone e si trasforma in protone. (Risposta C)

43. La reazione nucleare mostrata in figura rappresenta...

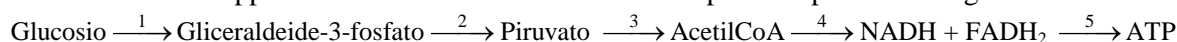


- A) una fissione nucleare  
 B) una fusione nucleare  
 C) un decadimento gamma  
 D) un decadimento positronico

#### 43. Soluzione

Si tratta di fissione (rottura) nucleare: un neutrone colpisce un nucleo di  $^{235}\text{U}$ , e ne stimola la divisione in due nuclei più piccoli che è accompagnata anche dall'emissione di 2 o 3 neutroni. (Risposta A)

44. Lo schema rappresenta in modo sintetico le molecole prodotte partendo dal glucosio fino ad ottenere ATP.



Il processo indicato con la freccia 4 è definito:

- A) ciclo di Krebs  
 B)  $\beta$ -ossidazione  
 C) glicolisi  
 D) fosforilazione ossidativa

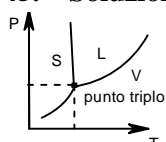
#### 44. Soluzione

Nei mitocondri, l'acetil-CoA, prodotto dalla decarbossilazione ossidativa del piruvato, viene ossidato a  $\text{CO}_2$  nel ciclo di Krebs producendo 3 NADH e un  $\text{FADH}_2$ . (Risposta A)

45. E' possibile avere la coesistenza delle tre fasi in equilibrio (solida, liquida, aeriforme) di una stessa sostanza:

- A) a qualsiasi pressione e temperatura  
 B) a qualsiasi pressione, purché sia fissata la temperatura  
 C) a qualsiasi temperatura, purché sia fissata la pressione  
 D) per un solo valore della temperatura e della pressione

#### 45. Soluzione



Le tre fasi, solida, liquida e vapore di una sostanza, coesistono in equilibrio per un solo valore della temperatura e della pressione che è detto punto triplo. (Risposta D)

46. Indicare il pH della soluzione che si ottiene mescolando 50 mL di una soluzione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (aq) 0,1 M con 75 mL di  $\text{KOH}$  (aq) 0,1 M. Per  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 3,6 \cdot 10^{-13}$ :

- A) 2,1                      B) 7,2                      C) 9,8                      D) 5,8

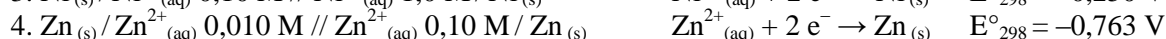
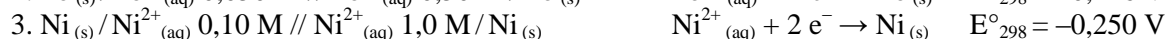
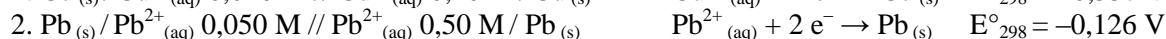
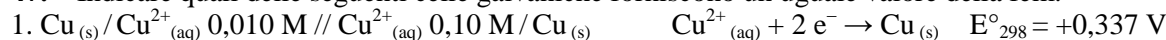
#### 46. Soluzione

Le moli di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sono:  $n = M \cdot V = 0,1 \cdot 50 = 5,0$  mmol; le moli di  $\text{KOH}$  sono:  $0,1 \cdot 75 = 7,5$  mmol.

$\text{KOH}$  neutralizza il primo  $\text{H}^+$  di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e metà del secondo. Restano 2,5 mmol di  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e 2,5 mmol di  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Si è formata una soluzione tampone, quindi:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log[\text{HA}]/[\text{A}^-] = -\log 6,2 \cdot 10^{-8} - \log 1 = 7,2$ . (Risposta B)

47. Indicare quali delle seguenti celle galvaniche forniscono un uguale valore della fem:



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

#### 47. Soluzione

Il potenziale della semicella è:  $E = E^\circ + (0,059/n) \log [\text{ox}]/[\text{rid}]$ . Nelle quattro reazioni gli elettroni scambiati sono sempre 2 e la specie ridotta è sempre un metallo che ha attività 1.

La ddp è:  $E_2 - E_1 = E^\circ + (0,059/2) \log [\text{M}^{2+}]_2 - E^\circ - (0,059/2) \log [\text{M}^{2+}]_1 = (0,059/2) \log [\text{M}^{2+}]_2/[\text{M}^{2+}]_1$

La ddp varia solo col rapporto tra le concentrazioni di  $\text{M}^{2+}$  nelle due soluzioni. Questo rapporto vale 10 in tutte e quattro le pile, la ddp è la stessa per tutte:  $\Delta E = 0,059/2 \log 10 = 0,030 \text{ V}$ . (Risposta D)

48. La cromatografia liquida su colonna ad alta efficienza (HPLC) rispetto a quella tradizionale presenta notevoli vantaggi, quali risoluzione, velocità e sensibilità superiori, convenienza per l'analisi quantitativa.

Indicare per quale motivo si ha questo miglioramento delle prestazioni:

- A) la maggiore pressione di lavoro rende alta l'efficienza  
 B) le minori dimensioni della colonna portano ad una maggiore selettività  
 C) le minori dimensioni della fase stazionaria minimizzano la diffusione  
 D) l'utilizzazione di rivelatori molto sensibili

#### 48. Soluzione

La maggior pressione serve per far fluire l'eluente con una fase stazionaria molto fine e non aumenta di per sé la risoluzione. Una colonna più corta fa diminuire la risoluzione non aumentare. Un rivelatore più sensibile non altera minimamente la risoluzione della colonna. Resta solo la risposta C. In HPLC si usano fasi stazionarie molto più fini che fanno diminuire gli spazi morti tra i granuli e diminuiscono la diffusione. (Risposta C)

49. Sapendo che la costante crioscopica dell' $\text{H}_2\text{O}$  vale  $1,86 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ , indicare il punto di congelamento di una soluzione acquosa di  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  avente concentrazione molale pari a 0,010 m:

- A)  $-0,093 \text{ }^\circ\text{C}$   
 B)  $+0,093 \text{ }^\circ\text{C}$   
 C)  $-0,465 \text{ }^\circ\text{C}$   
 D)  $+0,018 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 49. Soluzione

Ogni molecola di  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  libera 5 ioni in soluzione, quindi la concentrazione degli ioni è:  $5 \cdot 0,010 = 0,050 \text{ m}$ . L'abbassamento crioscopico è:  $\Delta T = 1,86 \cdot 0,050 = 0,093 \text{ }^\circ\text{C}$ . La T di congelamento è:  $-0,093 \text{ }^\circ\text{C}$ . (Risposta A)

50. Ad una soluzione acquosa (120 mL) contenente solo solfati alcalini si aggiunge una soluzione di  $\text{BaCl}_2$  (30 mL; 0,09 M). Per titolare l'eccesso di  $\text{BaCl}_2$  sono stati necessari 9,6 mL di EDTA 0,1 M. Indicare la concentrazione molare di solfati nella soluzione:

- A) 0,0340 M                      B) 0,0575 M                      C) 0,0145 M                      D) 0,1030 M

#### 50. Soluzione

Le moli di EDTA sono:  $n = M \cdot V = 0,1 \cdot 9,6 = 0,96$  mmol che corrispondono alle moli di  $\text{BaCl}_2$  non precipitato come  $\text{BaSO}_4$ . Le moli originali di  $\text{BaCl}_2$  erano:  $0,09 \cdot 30 = 2,7$  mmol. Le moli di solfato sono uguali alle moli di  $\text{BaCl}_2$  consumate:  $2,7 - 0,96 = 1,74$  mmol. La concentrazione di solfati è:  $1,74/120 = 0,0145 \text{ M}$ . (Risposta C)

51. Nella cromatografia su carta e su strato sottile il valore di  $R_f$  viene definito come:

- A) rapporto tra la distanza percorsa dal solvente e la distanza percorsa dal soluto
- B) la distanza percorsa dal soluto
- C) rapporto tra la distanza percorsa dal soluto e la distanza percorsa dal solvente
- D) la distanza percorsa dal solvente

**51. Soluzione**

Nella cromatografia su strato sottile, l' $R_f$  indica il rapporto tra la distanza percorsa dal soluto, e la distanza percorsa dal solvente. La sigla  $R_f$  si può ricordare come corsa relativa (R) al fronte (f) del solvente. (Risposta C)

52. La dispersione della luce da parte di un colloide è chiamata:

- A) moto browniano
- B) adsorbimento
- C) processo elettroforetico
- D) effetto Tyndall

**52. Soluzione**

Il moto browniano è il moto caotico di piccole particelle sospese a causa degli urti con le molecole circostanti invisibili che in questo modo rivelano la loro presenza.

L'adsorbimento è un fenomeno di adesione di piccole molecole sulla superficie di un solido e viene sfruttato, per esempio, nella cromatografia.

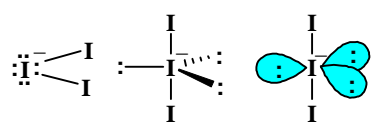
L'elettroforesi è una tecnica cromatografica che separa le molecole sotto la spinta di una differenza di potenziale. Sono tutti fenomeni che non hanno niente a che fare con le soluzioni colloidali. Resta solo l'effetto Tyndall, un fenomeno per cui la luce di frequenza più corta viene deviata di più da particelle molto fini in sospensione o in una soluzione colloidale, rispetto alla luce rossa che quasi non è deviata. (Risposta D)

53. Indicare la geometria dello ione  $I_3^-$  secondo le regole VSEPR:

- A) angolare con angolo  $> 120$
- B) angolare con angolo  $< 120$
- C) bipiramide trigonale
- D) forma T

**53. Soluzione**

Nello ione  $I_3^-$  l'atomo centrale è lo iodio che può usare orbitali  $d$  e quindi può andare oltre l'ottetto elettronico.



$I$  ha 8 elettroni di valenza ( $7+1$ ), con 2 elettroni realizza i due legami con i due atomi di iodio, restano 6 elettroni che costituiscono 3 coppie di non legame.

Attorno allo iodio centrale devono essere sistemate 5 coppie di elettroni: 2 di legame e 3 di non legame. Si dispongono a bipiramide trigonale. Le tre coppie di non legame (più ingombranti) vanno poste ai vertici della base, sulle due posizioni assiali si legano i due atomi di iodio. La molecola ha una geometria lineare. Nessuna delle soluzioni è corretta. (Risposta X)

54. Indicare quale tra i seguenti sali è utilizzato nelle radiografie perchè radio opaco:

- A)  $BaSO_4$
- B)  $MgNO_3$
- C)  $MgSO_4$
- D) KI

**54. Soluzione**

Un sale radio-opaco deve contenere un atomo di grandi dimensioni che può assorbire la radiazione X che strappa un elettrone profondo. Inoltre non deve essere assorbito dall'organismo.  $BaSO_4$  è un sale radio-opaco che transita nell'apparato digerente senza essere assorbito. (Risposta A)

55. Indicare il tipo di sistema formato dalle proteine in acqua:

- A) soluzione
- B) sospensione
- C) dispersione
- D) emulsione

**55. Soluzione**

Le proteine sono molecole troppo grandi per dare normali soluzioni in acqua. Queste si chiamano soluzioni colloidali e si possono definire dispersioni. (Risposta C)

56. Per la reazione del n-butano a 2-metilpropano a 25 °C si ha che  $K = 2,5$ . Ciò può significare che:

- A)  $\Delta G^\circ_{298} = 2,5$  kJ/mol  
 B)  $\Delta G^\circ_{298} = -2,3$  kJ/mol  
 C) la reazione si arresta quando poco meno di un terzo della quantità chimica di n-butano si è trasformata  
 D) all'equilibrio la pressione parziale del n-butano è 2,5 volte quella del 2-metilpropano

**56. Soluzione**

Il  $\Delta G^\circ$  si ottiene dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln 2,5 = -2,3$  kJ/mol. (Risposta B)

57. Il tetrossido di diazoto è sempre in equilibrio con una determinata quantità di diossido di azoto derivante dalla sua dissociazione. Le quantità dei due ossidi coesistenti dipendono da  $T$  e  $P$  alle quali è sottoposta la miscela dei due gas. Un pallone riempito della miscela dei due gas pesa 71,981 g (a 50 °C e 66,5 kPa), il pallone vuoto pesa 71,217 g e il pallone riempito con acqua (25 °C,  $d = 0,998$  g/cm<sup>3</sup>) pesa 555,9 g. Indicare la percentuale in massa di NO<sub>2</sub> nella miscela.

- A) 65 %                      B) 44 %                      C) 13 %                      D) 7 %

**57. Soluzione**

La massa dei due gas è:  $71,981 - 71,217 = 0,764$  g. La massa di acqua nel pallone è:  $555,9 - 71,217 = 484,7$  g.

Il volume dell'acqua (e quindi del pallone) è:  $V = m/d = 484,7/0,998 = 485,7$  mL.

La pressione del gas è:  $66,5/101,3 = 0,656$  atm. La temperatura del gas è:  $273 + 50 = 323$  K

Le moli di gas sono:  $n = PV/RT = (0,656 \cdot 0,4857)/(0,0821 \cdot 323) = 0,01202$  mol.

La massa molare dei due gas è: NO<sub>2</sub> (14 + 32 = 46 g/mol); N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (46 · 2 = 92 g/mol)

Ora si può scrivere:  $m_1 + m_2 = m_{\text{tot}}$                        $n_1 \cdot MM_1 + n_2 \cdot MM_2 = 0,764$                       ponendo:  $n_1 = x$  e  $n_2 = 0,012 - x$   
 $46x + 92(0,012 - x) = 0,764$                        $46x + 1,104 - 92x = 0,764$                        $46x = 0,34$                        $n_{\text{NO}_2} = x = 0,0074$  mol  
 $m_{\text{NO}_2} = n \cdot MM = 0,0074 \cdot 46 = 0,34$  g                      La % in massa di NO<sub>2</sub> è:  $0,34/0,764 = 44\%$ . (Risposta B)

58. Indicare il volume occupato da 1 cm<sup>3</sup> di CO<sub>2</sub> solida ( $d = 1,53$  g/cm<sup>3</sup>) a 20 °C e  $1,013 \cdot 10^5$  Pa.

- A) 1,230 L                      B) 0,325 L                      C) 0,841 L                      D) 0,420 L

**58. Soluzione**

La massa di CO<sub>2</sub> è:  $m = d \cdot V = 1,53 \cdot 1 = 1,53$  g. La massa molare di CO<sub>2</sub> è:  $12 + 32 = 44$  g/mol.

Le moli di CO<sub>2</sub> sono:  $n = m/MM = 1,53/44 = 0,0348$  mol. Il volume si ottiene dalla legge dei gas:  $V = nRT/P$

$V = (0,0348 \cdot 0,0821 \cdot 293)/1 = 0,837$  L. (Risposta C)

59. Indicare quale fra le seguenti reazioni è endotermica e avviene con una diminuzione di entropia.

- A) sintesi dell'ammoniaca dagli elementi costituenti  
 B) produzione della calce viva da CaCO<sub>3</sub>  
 C) idrogenazione catalitica dell'etilene  
 D) combustione del metano in un forno domestico

**59. Soluzione**

Una reazione endotermica ( $\Delta H > 0$ ) con diminuzione di entropia ( $\Delta S < 0$ ) non può avvenire ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ ).

Solo la reazione B è endotermica ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ), ma producendo un gas, CO<sub>2</sub>, avviene con aumento di entropia. Il problema è senza risposta. (Risposta X)

60. Indicare l'intervallo di energie accettato per l'energia dei legami a ponte di idrogeno.

- A) 2-4 kJ/mol                      B) 20-40 kJ/mol                      C) 200-400 kJ/mol                      D) 200-400 kcal/mol

**60. Soluzione**

L'energia dei legami a idrogeno è tra 5 e 10 kcal/mol, quindi tra 20 e 40 kJ/mol. (Risposta B)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato