

## Giochi della Chimica 2008

### Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Indicare, tra le seguenti specie, quella non planare.

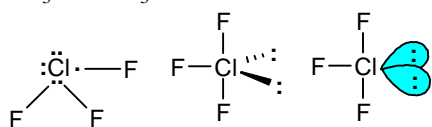
- A)  $\text{CO}_3^{2-}$   
 B)  $\text{NO}_3^-$   
 C)  $\text{ClF}_3$   
 D)  $\text{PCl}_3$

#### 1. Soluzione

E' immediato vedere che  $\text{PCl}_3$  (dato che somiglia a  $\text{NH}_3$ ) è piramidale.

(Risposta D)

$\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  sono ioni notoriamente planari. Resta da determinare  $\text{ClF}_3$ .



Il cloro ha sette elettroni di valenza, tre li usa per legare i tre atomi di fluoro, gli restano 4 elettroni che costituiscono 2 coppie di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno al cloro sono 5 (3 di legame e 2 di non legame) queste vengono disposte a bipiramide trigonale. Le due coppie di non legame vanno poste a due vertici di base dove hanno più spazio ( $120^\circ$ ). Le tre coppie di legame vanno poste nelle posizioni rimanenti e la molecola assume una geometria a T, quindi anche  $\text{ClF}_3$  è planare.

2. Il tempo di semivita del nuclide  $^{55}\text{Cr}$  è di 2,0 ore. Un laboratorio specializzato deve spedire a un richiedente una massa di  $^{55}\text{Cr}$  pari a 1,0 mg. Tenuto conto che il tempo di consegna è di 12 ore, indicare la massa di  $^{55}\text{Cr}$  che il laboratorio deve spedire.

- A) 6 mg  
 B) 12 mg  
 C) 64 mg  
 D) 100 mg

#### 2. Soluzione

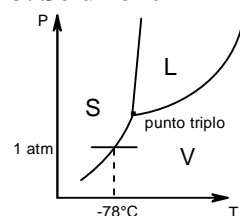
Il tempo di dimezzamento del nuclide è di 2 ore, quindi 12 ore sono 6 volte il tempo di dimezzamento. Il nuclide dimezza 6 volte quindi la sua massa diventa  $2^6$  volte minore durante il trasporto.  $2^6 = 64$ , bisogna spedire una quantità 64 volte maggiore di 1 mg, cioè 64 mg.

(Risposta C)

3. È noto che  $\text{CO}_2$  solido, a  $P$  e  $T$  ambiente, si trasforma in  $\text{CO}_2$  gassoso, senza passare per la fase liquida. Indicare quale, tra le seguenti affermazioni, permette di spiegare il fenomeno osservato.

- A) il punto triplo di  $\text{CO}_2$  è ad una pressione maggiore rispetto a quella atmosferica  
 B)  $\text{CO}_2$  è un solido molecolare  
 C) il diagramma di fase di  $\text{CO}_2$  non ha un punto triplo  
 D) la pressione critica di  $\text{CO}_2$  è di circa  $1,013 \cdot 10^5$  Pa

#### 3. Soluzione



Nel diagramma di stato della  $\text{CO}_2$ , qui a lato, si vede che il punto triplo si trova ad una pressione superiore a quella atmosferica, quindi, ad 1 atm, la  $\text{CO}_2$  solida si trasforma direttamente in  $\text{CO}_2$  gassosa per sublimazione (a  $-78^\circ\text{C}$ ) senza formare  $\text{CO}_2$  liquida che può esistere solo a pressioni superiori a quelle del punto triplo.

(Risposta A)

4. Indicare quale delle seguenti reazioni non è una reazione acido-base secondo Lewis:

- A)  $\text{Al}(\text{OH})_3(s) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-(aq)$   
 B)  $\text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{HOCl}(aq) + \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$   
 C)  $\text{SnCl}_4(s) + 2 \text{Cl}^-(aq) \rightarrow \text{SnCl}_6^{2-}(aq)$   
 D)  $\text{CO}_2(g) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{HCO}_3^-(aq)$

#### 4. Soluzione

La reazione B è una ossidoriduzione nella quale  $\text{Cl}_2$  subisce una dismutazione, in parte si ossida a  $\text{Cl}^+$ , formando ipoclorito  $\text{HOCl}$ , e in parte si riduce a  $\text{Cl}^-$ .

(Risposta B)

5. Sulla base dei potenziali di riduzione standard misurati a 25 °C, indicare quale, tra i seguenti, è il più forte agente riducente alla stessa temperatura e in condizioni standard:

- A)  $\text{Cd}_{(s)}$   
 B)  $\text{Cu}^+_{(aq)}$   
 C)  $\text{Ag}^+_{(aq)}$   
 D)  $\text{Ag}_{(s)}$

### 5. Soluzione

Un agente riducente è una specie che tende ad ossidarsi (ha un basso potenziale di riduzione) e quindi cede elettroni alla specie che viene ridotta.

$\text{Ag}^+$  è escluso perché è già ossidato.

$\text{Ag}$  ha una bassa tendenza ad ossidarsi dato che è un metallo nobile (ha un potenziale alto:  $E^\circ = 0,8 \text{ V}$ ).

$\text{Cu}^+$  (che può ossidarsi a  $\text{Cu}^{2+}$ ) ha un potenziale  $E^\circ = 0,153 \text{ V}$ .

$\text{Cd}$  (che può ossidarsi a  $\text{Cd}^{2+}$ ) ha un potenziale  $E^\circ = -0,403 \text{ V}$  e quindi è questa la specie col potenziale più basso che ha la più forte tendenza ad ossidarsi. (Risposta A)

6. Un campione di calcare è impuro di sali che non contengono calcio. Se il contenuto di  $\text{Ca}$  nel campione è del 30% in massa, calcolare la percentuale in massa di  $\text{CaCO}_3$  nel campione.

- A) 30%  
 B) 40%  
 C) 75%  
 D) 100%

### 6. Soluzione

La massa molare di  $\text{CaCO}_3$  è:  $40 + 12 + 48 = 100 \text{ g/mol}$ . La % di  $\text{Ca}$  in  $\text{CaCO}_3$  puro è  $40/100 = 40\%$ .

Se il contenuto di  $\text{Ca}$  nel campione impuro è del 30%, la percentuale di  $\text{CaCO}_3$  nel campione è  $30/40 = 75\%$ .

(Risposta C)

7. Indicare le concentrazioni molari più vicine a quelle degli ioni metallici presenti all'equilibrio in una soluzione ottenuta mescolando un volume noto di una soluzione acquosa di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (200 mL;  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) con un volume noto di una soluzione acquosa di  $\text{FeSO}_4$  (160 mL;  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ):

- A)  $\text{Ag}^+ = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\text{Fe}^{3+} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
 B)  $\text{Ag}^+ = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\text{Fe}^{3+} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 4,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$   
 C)  $\text{Ag}^+ = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\text{Fe}^{3+} = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 4,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$   
 D)  $\text{Ag}^+ = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\text{Fe}^{3+} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

### 7. Soluzione

Il potenziale della coppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  è:  $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ . Il potenziale della coppia  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  è:  $E^\circ = 0,80 \text{ V}$ .

In soluzione avviene la reazione  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$

La quantità di  $\text{Fe}^{2+}$  deve diminuire e quindi le risposte A, B, C sono da scartare

Le moli iniziali di  $\text{Fe}^{2+}$  sono:  $0,160 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . Devono coincidere con le moli totali di  $\text{Fe}$  finali.

Nella risposta D le moli finali di  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  sono:  $0,360 \cdot (4,3 + 0,141) \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . (Risposta D)

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

		<i>Risultati</i>	
<i>Soluzione</i>	<i>Reattivo</i>	<i>Limitata quantità di reattivo</i>	<i>Eccesso di reattivo</i>
X	$\text{NaOH}_{(aq)}$	Precipitato bianco	Il precipitato si scioglie
X	$\text{NH}_3_{(aq)}$	Precipitato bianco	Precipitato bianco

Se ne può dedurre che lo ione incognito X può essere:

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

**8. Soluzione**

Lo ione incognito è  $\text{Al}^{3+}$ . L'  $\text{Al}^{3+}$  precipita come idrossido  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bianco gelatinoso in ambiente blandamente basico, poi si scioglie per aggiunta di un eccesso di  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} > 12$ ) con formazione del complesso solubile  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , incolore.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in presenza di ammoniaca non si scioglie. (Risposta C)

Lo  $\text{Zn}^{2+}$ , con  $\text{NaOH}$ , si comporta come  $\text{Al}^{3+}$ : precipita in ambiente blandamente alcalino formando  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , bianco gelatinoso, poi si scioglie con un eccesso di  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} > 13,5$ ) formando il complesso solubile  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , incolore. In presenza di un eccesso di  $\text{NH}_3$ , però,  $\text{Zn}^{2+}$  si scioglie formando il complesso solubile  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , incolore.

Il  $\text{Ni}^{2+}$  precipita in soluzioni alcaline per  $\text{NaOH}$  formando  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  che, però, è verde.

In presenza di una limitata quantità di  $\text{NH}_3$ , il  $\text{Ni}^{2+}$  precipita come  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (verde), e in presenza di un eccesso di  $\text{NH}_3$  si forma il complesso solubile  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , che colora la soluzione di blu.

**9.** Un miscuglio contenente solo polvere finemente suddivisa di rame e di un altro metallo (1,13 g) è trattato con un eccesso di una soluzione acquosa di  $\text{HCl}$ . Quando la produzione di gas è terminata, si filtra il solido rimasto sul fondo e si secca completamente, fino a massa costante (0,76 g).

Il gas liberato durante l'analisi ha un volume di 0,37 L (temperatura  $25,0^\circ\text{C}$  e pressione  $1,013 \cdot 10^5$  Pa). Indicare quale tra i seguenti elementi è l'altro metallo presente nel miscuglio:

- A) magnesio
- B) alluminio
- C) ferro
- D) argento

**9. Soluzione**

Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  si ricavano le moli di  $\text{H}_2$ :  $n = PV/RT = (1 \cdot 0,37)/(0,0821 \cdot 298) = 15,1$  mmol

Le reazioni sono:  $\text{Mg} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$  (Mg: $\text{H}_2 = 1:1$ )      $\text{Al} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3/2 \text{H}_2$  (Al o Fe: $\text{H}_2 = 1:1,5$ )

La massa del metallo incognito è:  $1,13 - 0,76 = 0,37$  g.

Le moli di Mg sarebbero:  $0,37/24,3 = 15,2$  mmol e sono in accordo con le moli di  $\text{H}_2$  prodotte. (Risposta A)

**10.** Calcolare il rapporto tra la velocità quadratica media di una molecola di idrogeno e quella di una di elio, alla T di 300 K e alla pressione di  $1,5 \cdot 10^5$  Pa.

- A) 1,27
- B) 1,41
- C) 2,27
- D) 3,51

**10. Soluzione**

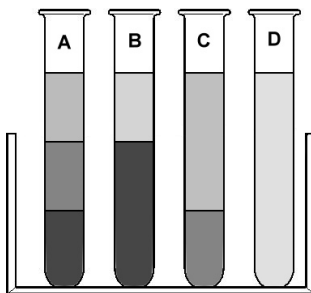
L'energia cinetica media di una molecola per ogni grado di libertà è  $1/2 kT$ . Dato che ogni molecola ha 3 gradi di libertà (si può muovere lungo i tre assi x, y, z), la sua energia cinetica media è  $3/2 kT = 1/2 m v^2$ .

Ad una stessa temperatura le energie cinetiche medie di  $\text{H}_2$  e  $\text{He}$  sono uguali:  $1/2 m_1 v_1^2 = 1/2 m_2 v_2^2$

Quindi, il rapporto tra i quadrati delle velocità di  $\text{H}_2$  e di  $\text{He}$  è:  $v_1^2/v_2^2 = m_2/m_1 = 4/2 = 2$

Il rapporto tra le velocità è  $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{v_1^2}{v_2^2}} = \sqrt{2} = 1,41$  (Risposta B)

**11.** Indicare quale tra le seguenti provette meglio illustra la situazione che si ottiene mescolando insieme volumi uguali di acqua, esano ed etanolo:



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

**11. Soluzione**

Acqua ed etanolo sono miscibili in tutti i rapporti e non sono miscibili con esano (molecola apolare), quindi nella provetta avremo due strati (B o C). La densità dell'esano è minore ( $\approx 0,7 \text{ g/mL}$ ) di quella della miscela degli altri due, quindi l'esano costituisce lo strato superiore nella provetta e deve essere  $1/3$  del totale. (Risposta B)

**12.** Una tavoletta d'oro di 80 g, inizialmente alla temperatura di 650 K è raffreddata con 100 g di un liquido a 298 K, all'interno di un contenitore isolato. Calcolare la temperatura del sistema, una volta raggiunto l'equilibrio termico, ( $C_{pm}(\text{Au}) = 25,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_p(\text{liquido}) = 4,186 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ):

- A) 409 K  
B) 381 K  
C) 307 K  
D) 556 K

**12. Soluzione**

Le moli di oro sono:  $80/196,97 = 0,4062 \text{ mol}$ . Chiamiamo x la temperatura finale di equilibrio.

Il calore ceduto dall'oro è uguale a quello assorbito dal liquido.  $-Q_1 = Q_2 \quad -c n \Delta T = c m \Delta T$   
 $-25,4 \cdot 0,4062 (x - 650) = 4,186 \cdot 100 (x - 298) \quad -10,316 x + 6705,6 = 418,6 x - 124742,8$   
 $428,92 x = 131448 \text{ da cui si ricava: } x = 306,5 \text{ K}$  (Risposta C)

**13.** Per convenzione il fattore di comprimibilità di un gas ideale è uguale a:

- A) zero  
B) uno  
C) due  
D) dipende dal gas

**13. Soluzione**

Dalla legge dei gas ideali  $PV = nRT$  si ricava il fattore di comprimibilità:  $Z = PV/nRT = 1$ . (Risposta B)

**14.** Indicare l'entropia molare standard del vapore d'acqua alla temperatura di 100 °C, sapendo che:

- l'entropia molare standard per l'acqua a 298 K è di  $69,91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- l'entalpia di evaporazione molare dell'acqua a 373 K è di  $40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- si può assumere che il calore specifico dell'acqua liquida non dipenda dalla temperatura:

- A)  $16,91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
B)  $73,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
C)  $195,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
D)  $273,22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

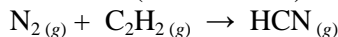
**14. Soluzione**

L'entropia molare standard del vapore a 100°C è data dalla somma dell'entropia dell'acqua a 298 K + l'entropia di riscaldamento fino a 100° + l'entropia di evaporazione. La T media tra 298 e 373 è:  $(298 + 373)/2 = 335,5 \text{ K}$

$$\Delta S^\circ_{v100^\circ} = \Delta S^\circ_{aq298} + Q/T (298 \rightarrow 373) + \Delta S_{ev} (\Delta H_{ev}/T) = 69,91 + (4,184 \cdot 18 \cdot 75)/335,5 + 40660/373$$

$$\Delta S^\circ_{v100^\circ} = 69,91 + 16,84 + 109 = 195,75 \text{ J/K mol.} \quad \text{(Risposta C)}$$

**15.** La costante di equilibrio della seguente reazione (da bilanciare):



è  $K_c = 2,50 \cdot 10^{-4}$  (a 25 °C). Sapendo che in un reattore termostato a 25 °C, prima dell'inizio della reazione, sono presenti reagenti e prodotti in uguale concentrazione molare:  $[\text{N}_2] = [\text{C}_2\text{H}_2] = [\text{HCN}] = 1 \text{ M}$ , calcolare la concentrazione di acido cianidrico presente all'equilibrio:

- A) 0,0236 M      B) 0,488 M      C) 1,02 M      D) 1,98 M

**15. Soluzione**

La reazione bilanciata è:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCN}(\text{g})$  (La K vale  $2,50 \cdot 10^{-4}$ , la reazione va a sinistra)

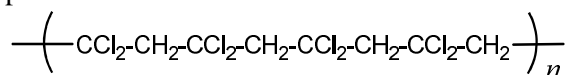
Moli iniziali (mol)      1      1      1  
Moli finali (mol)       $1+x$        $1+x$        $1-2x$  (HCN diminuisce: le risposte C e D sono escluse)

$$\text{La K vale: } K = \frac{[\text{HCN}]^2}{[\text{N}_2][\text{C}_2\text{H}_2]} = 2,5 \cdot 10^{-4} = \frac{(1-2x)^2}{(1+x)^2} =$$

$$\text{Da cui si ottiene: } 1,58 \cdot 10^{-2} = \frac{(1-2x)}{(1+x)} \quad 1,58 \cdot 10^{-2} + 1,58 \cdot 10^{-2} x = 1 - 2x$$

$$2,0158 x = 0,9842 \quad x = 0,488 \quad \text{HCN} = 1 - 2x = 0,0235 \text{ M.} \quad \text{(Risposta A)}$$

16. Il polivinilidene cloruro è un polimero di struttura:



generalmente commercializzato con il nome di *Saran*<sup>TM</sup>. Se ne deduce che il monomero utilizzato per il suo ottenimento per polimerizzazione è:



### 16. Soluzione

L'unità ripetente è  $-(\text{CCl}_2-\text{CH}_2)-$ , quindi il monomero è:  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ .

(Risposta C)

17. Funzioni emiacetaliche e acetaliche sono spesso presenti in:

- A) acidi grassi poliinsaturi
- B) DNA ciclici
- C) proteine globulari
- D) carboidrati semplici e complessi

### 17. Soluzione

I carboidrati semplici come il glucosio si trovano in forma ciclica come semiacetali dato che un gruppo OH della loro catena chiude un anello reagendo con l'aldeide sul C1.

Le catene di disaccaridi, oligosaccaridi e polisaccaridi sono unite da legami acetalici.

(Risposta D)

18. Nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  dell'etanolo, registrato in  $\text{CDCl}_3$ , si individuano i segnali con i relativi chemical shift ( $\delta$  in ppm) e intensità (int.):

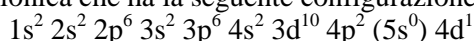
- A)  $\text{CH}_3$  ( $\delta$  4,0 ; int.1);  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  3,6 ; int.2); OH ( $\delta$  1,2 ; int.3)
- B)  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  4,0 ; int.2); OH ( $\delta$  1,2 ; int.1);  $\text{CH}_3$  ( $\delta$  3,6 ; int.3)
- C)  $\text{CH}_3$  ( $\delta$  1,2 ; int.3);  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  3,6 ; int.2); OH ( $\delta$  4,0 ; int.1)
- D)  $\text{CH}_3$  ( $\delta$  1,2 ; int.1);  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  3,6 ; int.2); OH ( $\delta$  4,0 ; int.3)

### 18. Soluzione

$\begin{matrix} d=2-5 \\ A=1 \\ m=1 \\ \text{OH} \\ | \\ d=1,1 \\ A=3 \\ m=3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ | \\ d=3,3 \\ A=2 \\ m=4 \end{matrix}$  Il chemical shift del  $\text{CH}_2$  è previsto a 1,3 ( $\text{CH}_2$ ) + 2 (legato ad un OH) = 3,3 ppm, con area 2 (vedi tabella B NMR).  
Il chemical shift del  $\text{CH}_3$  è previsto a 0,9 ( $\text{CH}_3$ ) + 0,2 (in posizione beta ad un OH) = 1,1 ppm, con area 3.  
Il chemical shift dell' OH ha una posizione variabile tra 2 e 5 ppm, con area 1.

(Risposta C)

19. Individuare la specie atomica o ionica che ha la seguente configurazione elettronica:



- A)  $\text{Y}^{3+}$
- B)  $\text{Sr}^{2+}$
- C) stato eccitato di Rb
- D) stato eccitato di As

### 19. Soluzione

Una configurazione con un elettrone in 4d quando l'orbitale 4p non è completato non può essere di un atomo nel suo stato fondamentale, ma è quella di un atomo eccitato che ha subito una transizione  $4p \rightarrow 4d$ .

Nello stato fondamentale di questo atomo l'elettrone deve tornare in 4p:  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3 = \text{As}$ . (Risposta D)

20. Indicare le affermazioni ERRATE.

- I. la struttura esagonale compatta è di tipo ABABAB
  - II. una cella cubica a corpo centrato contiene 4 atomi per cella
  - III. la disposizione degli atomi in una struttura cubica a corpo centrato è un esempio di impaccamento compatto
  - IV. la fase  $\alpha$  del Polonio cristallizza in una struttura cubica semplice, quindi ogni atomo di Po ha sei primi vicini
- A) I, III                      B) II, III                      C) II, IV                      D) I, II, IV

**20. Soluzione**

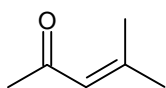
Una cella cubica a corpo centrato contiene 2 atomi: uno sui vertici ( $1/8 \cdot 8 = 1$ ) e uno al centro (II errata).

La struttura cubica a corpo centrato è meno compatta di quella cubica faccio-centrata (III errata). (Risposta B)

Nella struttura cubica semplice, ogni atomo ha 4 atomi nel piano più uno sopra e uno sotto a distanza  $l$ , lato del cubo.

**21.** Il 4-metil-3-penten-2-one in isoottano presenta, nello spettro UV, due bande di assorbimento: una intensa a 230 nm e una debole a 320 nm. Indicare, nell'ordine, a quali transizioni sono attribuibili le due bande.

- A)  $d \rightarrow d^*$      $s \rightarrow s^*$   
 B)  $s \rightarrow s^*$      $p \rightarrow p^*$   
 C)  $p \rightarrow p^*$      $n \rightarrow p^*$   
 D)  $n \rightarrow p^*$      $p \rightarrow p^*$

**21. Soluzione**

Nei due legami pigrco coniugati della molecola sono coinvolti 4 orbitali 2p pigrco che, sovrapponendosi, danno luogo a 4 orbitali molecolari pigrco, due di legame e due di antilegame. Vi sono poi due orbitali 2p di non legame dell'ossigeno che si trovano ad una energia intermedia tra legame e antilegame.

La banda UV di energia più alta a 230 nm è attribuibile alla transizione  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mentre la banda UV di più bassa energia a 320 nm è attribuibile alla transizione  $n \rightarrow \pi^*$ . (Risposta C)

**22.** L'espressione analitica della costante di equilibrio  $K_c$  della seguente reazione di dissociazione termica del pentacloruro di fosforo:



in funzione del grado di dissociazione  $\alpha$  è:

- A)  $K_c = \frac{a^3 c}{(1-a)^2}$  con  $c$  = concentrazione di  $\text{PCl}_5$  all'equilibrio  
 B)  $K_c = \frac{a^2 c}{1-a}$  con  $c$  = concentrazione di  $\text{PCl}_5$  all'equilibrio  
 C)  $K_c = \frac{a^3 c}{(1-a)^2}$  con  $c$  = concentrazione iniziale di  $\text{PCl}_5$   
 D)  $K_c = \frac{a^2 c}{1-a}$  con  $c$  = concentrazione iniziale di  $\text{PCl}_5$

**22. Soluzione**

La reazione è:



Moli iniziali



Moli finali



L'espressione della  $K$  è:  $K = [\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5]$      $K = \alpha^2 c^2 / (1-\alpha)c$      $K = \alpha^2 c / (1-\alpha)$ . (Risposta D)

**23.** Indicare quale delle seguenti affermazioni è ERRATA se riferita ad un sistema che compia solo lavoro di volume.

- A) la variazione di energia interna di un processo si misura dal calore assorbito (o ceduto) a volume costante  
 B) la variazione di entalpia di un processo si misura dal calore assorbito (o ceduto) a pressione costante  
 C) una bomba calorimetrica misura in modo diretto la variazione di entalpia  
 D) l'acqua che gela durante la notte è un esempio di processo esotermico.

**23. Soluzione**

Le affermazioni A, B, D sono corrette. L'affermazione C è errata perché una bomba calorimetrica misura il calore prodotto dalla combustione di una sostanza a volume costante, mentre l'entalpia è il calore prodotto da una reazione a pressione costante. Quindi una bomba calorimetrica permette di misurare  $\Delta U$  e non  $\Delta H$ . La variazione di entalpia si può ricavare dalla relazione  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)_{\text{gas}}$  dove si considerano solo le variazioni di volume dei gas trascurando quelle di liquidi e solidi. La relazione diventa  $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gas}} RT$  dalla quale si può ricavare  $\Delta H$  sapendo la variazione del numero di moli di gas nella reazione. (Risposta C)

24. Completare la frase “Il valore della costante di equilibrio di una reazione dipende:”

- A) dalla concentrazione dei prodotti, solo se espressi come molarità  
 B) dalla concentrazione dei reagenti e dei prodotti, espressi come molalità  
 C) solo dalla pressione totale dei reagenti e dei prodotti  
 D) solo dalla temperatura del sistema

#### 24. Soluzione

La costante di equilibrio si può ottenere dalla concentrazione di reagenti e prodotti presenti all'equilibrio, ma non varia cambiando le concentrazioni. La costante di equilibrio varia solo cambiando la temperatura, infatti la  $K$  è legata al  $\Delta G^\circ$  dalla relazione  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  con  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . (Risposta D)

25. Se si scalda una proteina, questa si denatura, ovvero si ha una modifica delle sue strutture secondaria, terziaria e quaternaria (ove esiste). Indicare il segno di  $\Delta H$  e  $\Delta S$  per tale processo:

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

#### 25. Soluzione

Nel processo di denaturazione, si rompono innumerevoli legami deboli non covalenti, il processo richiede energia e quindi  $\Delta H > 0$ . La situazione finale, però, è caotica dato che la proteina può assumere molte conformazioni diverse, quindi  $\Delta S > 0$ . (Risposta B)

26. La costante di velocità di una reazione a  $40,0^\circ\text{C}$  è esattamente il triplo di quella a  $20,0^\circ\text{C}$ . Se ne deduce (in base alla teoria di Arrhenius) che l'energia di attivazione della reazione vale:

- A) 366 kJ/mol  
 B) 41,9 kJ/mol  
 C) 3,20 kJ/mol  
 D) 3,00 kJ/mol

#### 26. Soluzione

La relazione di Arrhenius è:  $k = A e^{\frac{-DEA}{RT}}$  da cui si ricava la costante  $A$ :  $A = k e^{\frac{DEA}{RT}}$

Alle due temperature del problema si ha:  $A = k_1 e^{\frac{DEA}{RT_1}} = k_2 e^{\frac{DEA}{RT_2}}$  da cui si ha:  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{\frac{DEA}{RT_2}}}{e^{\frac{DEA}{RT_1}}}$   $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{DEA}{RT_2} - \frac{DEA}{RT_1}$

$R \ln \frac{k_1}{k_2} = DEA \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  sostituendo i dati:  $8,31 \times \ln 3 = DEA \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{313} \right)$

$\Delta EA = 8,31 \cdot \ln 3 / 2,18 \cdot 10^{-4} = 41862 \text{ J/mol (41,9 kJ/mol)}$  (Risposta B)

27. Indicare il nuclide che si ottiene da una cattura neutronica del nuclide  $^{238}\text{U}$ , seguita da due emissioni beta:

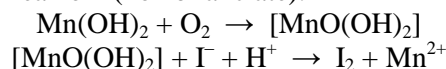
- A)  $^{239}\text{Np}$   
 B)  $^{235}\text{Ra}$   
 C)  $^{235}\text{U}$   
 D)  $^{239}\text{Pu}$

#### 27. Soluzione

Le reazioni sono:  $^{238}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow ^{239}_{92}\text{U}$   $^{239}_{92}\text{U} \rightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + 2\beta^-$

Nella cattura neutronica il numero di protoni resta uguale per cui si ottiene un isotopo dell'uranio con numero di massa aumentato di una unità ( $^{239}_{92}\text{U}$ ). Nella emissione beta, il numero eccessivo di neutroni provoca l'emissione di un elettrone veloce ( $\beta^-$ ), mentre il neutrone diventa un protone. Il numero di massa non cambia (239), ma per ogni emissione beta aumenta di una unità il numero di protoni, così si ottiene  $^{239}_{94}\text{Pu}$ . (Risposta D)

28. La determinazione dell'ossigeno disciolto in acqua si può effettuare mediante analisi iodometrica secondo il metodo Winkler che sfrutta le seguenti reazioni (non bilanciate):



Lo iodio che si libera viene titolato con tiosolfato di sodio. Un campione di 500 mL di acqua di fiume ha richiesto 4,70 mL di tiosolfato 0,025 M. Indicare la concentrazione dell'ossigeno disciolto nell'acqua analizzata:

- A) 1,88 mg/L  
B) 3,76 mg/L  
C) 7,52 mg/L  
D) 11,28 mg/L

### 28. Soluzione

La prima reazione è immediatamente bilanciata:  $2 \text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 [\text{MnO(OH)}_2]$

Anche la seconda si bilancia direttamente:  $[\text{MnO(OH)}_2] + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{Mn(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Infine la reazione di  $\text{I}_2$  col tiosolfato è:  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

Il rapporto in moli  $\text{O}_2 : \text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  è: 1 : 2 : 4.

Le moli di tiosolfato usate sono  $4,7 \cdot 0,025 = 0,1175$  mmol (per 500 mL). Per 1 L:  $0,1175 \cdot 2 = 0,235$  mmol

Le moli di  $\text{O}_2$  sono:  $0,235/4 = 0,05875$  mmol. La massa di  $\text{O}_2$  è:  $0,05875 \cdot 32 = 1,88$  mg. (Risposta A)

29. Indicare quale affermazione NON descrive ciò che avviene in una tipica reazione radicalica:

- A) la concentrazione degli intermedi, avendo vita breve, può essere spesso approssimata con l'ipotesi dello stato stazionario  
B) si ottiene il prodotto o i prodotti derivanti dal carbocatione più stabile  
C) può essere iniziata da un perossido  
D) può essere iniziata da un riscaldamento a temperature elevate.

### 29. Soluzione

L'affermazione errata è la B perché dice che l'intermedio della reazione è un carbocatione, ma i carbocationi si formano solo nelle reazioni ioniche in ambiente acido. Nelle reazioni radicaliche, l'intermedio è un radicale e la reazione procede attraverso il radicale più stabile. (Risposta B)

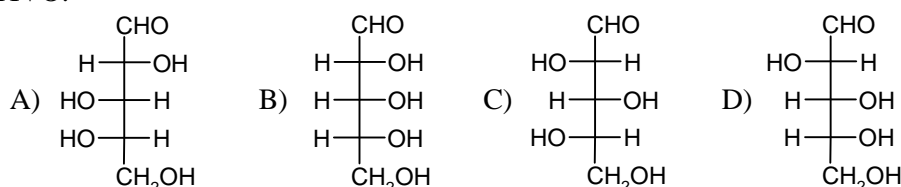
30. Una reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$ , effettuata in un solvente polare aprotico, rispetto alla stessa reazione effettuata in un solvente polare protico è generalmente:

- A) più veloce  
B) più lenta  
C) la stessa  
D) unimolecolare

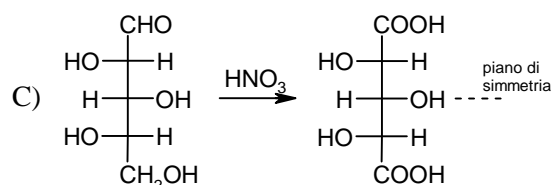
### 30. Soluzione

Le reazioni  $\text{S}_{\text{N}}2$  in solventi polari aprotici sono molto più veloci di quanto sarebbero in un solvente polare protico. Un solvente polare aprotico, infatti, non possiede idrogeni in grado di fare legami idrogeno col nucleofilo che così è molto più libero di reagire e può attaccare l'elettrofilo senza essere ostacolato dal solvente. (Risposta A)

31. Indicare da quale zucchero della serie sterica L, per trattamento con  $\text{HNO}_3$ , si ottiene un acido dicarbossilico otticamente INATTIVO:



### 31. Soluzione



Gli zuccheri B e D sono esclusi perché appartengono alla serie D. Tra i due zuccheri A e C, solo C, per ossidazione con  $\text{HNO}_3$  dil., forma un diacido simmetrico e quindi privo di attività ottica.

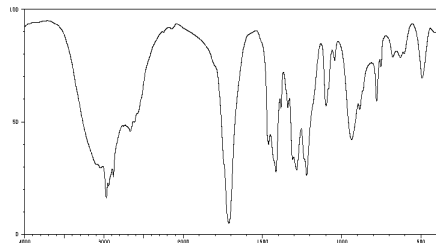
(Risposta C)



32. Indicare tra i seguenti composti quello che mostra all'IR una banda allargata tra 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$  e una banda stretta a 1710  $\text{cm}^{-1}$ :

- A) acetato di propile
- B) acetil cloruro
- C) acido butanoico
- D) acrilato di metile

### 32. Soluzione



La banda allargata tra 2500 e 3300  $\text{cm}^{-1}$  è tipica dello stretching del legame OH degli acidi carbossilici, la sua larghezza è dovuta al fatto che l'acido forma legami idrogeno: le molecole che formano legami H più intensi hanno un legame OH meno forte che assorbe a frequenze minori (2500  $\text{cm}^{-1}$ ), mentre le molecole che formano legami idrogeno molto labili hanno un legame OH più forte che assorbe a frequenze maggiori (3300  $\text{cm}^{-1}$ ). La banda stretta a 1710  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta allo stretching del doppio legame C=O e conferma la presenza di un acido carbossilico.

Il solo acido carbossilico tra le molecole proposte è acido butanoico.

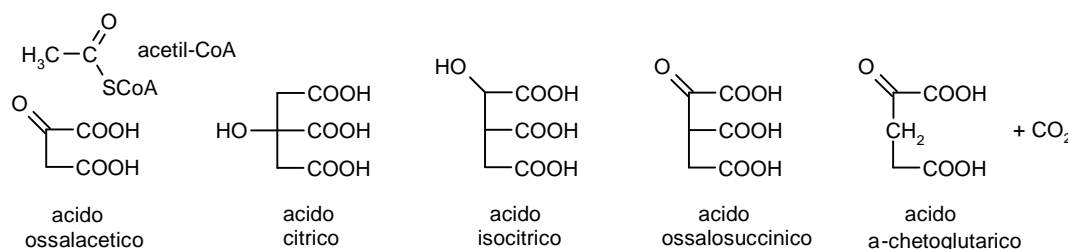
(Risposta C)

33. Indicare in quale delle seguenti reazioni del ciclo di Krebs (o ciclo degli acidi tricarbossilici o ciclo dell'acido citrico) si ha produzione di  $\text{CO}_2$ :

- A) formazione del citrato
- B) formazione dell'  $\alpha$ -chetoglutarato
- C) formazione dell'isocitrato
- D) formazione del succinato

### 33. Soluzione

Nel ciclo di Krebs si verificano due decarbossilazioni. Per ricordare dove avvengono conviene disegnare le molecole del ciclo fino alla decarbossilazione cercata:



La prima delle due decarbossilazioni si realizza sull'acido ossalosuccinico che, perdendo  $\text{CO}_2$ , forma l'acido  $\alpha$ -chetoglutarico. (Risposta B)

Questa decarbossilazione avviene facilmente perché l'acido ossalosuccinico è beta-gamma insaturo, cioè il carbossile che viene staccato come  $\text{CO}_2$  è separato da due legami singoli dal doppio legame C=O del carbonile.

34. Indicare quale tra i seguenti fenomeni avviene durante la fosforilazione ossidativa nei mitocondri:

- A) gli elettroni vengono pompati dallo spazio intermembrana alla matrice mitocondriale
- B) gli elettroni vengono pompati dalla matrice mitocondriale allo spazio intermembrana
- C) i protoni vengono pompati dallo spazio intermembrana alla matrice mitocondriale
- D) i protoni vengono pompati dalla matrice mitocondriale allo spazio intermembrana

### 34. Soluzione

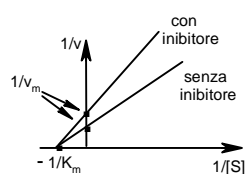
Nella membrana interna dei mitocondri vi sono tre pompe protoniche (complessi 1, 3 e 4) che, mentre sono percorse dal flusso di elettroni della catena respiratoria, spingono protoni dalla matrice allo spazio intermembrana e così creano, a cavallo della membrana interna, una differenza di pH che aziona l'enzima ATP sintasi. (Risposta D)

35. Indicare quale delle seguenti affermazioni è FALSA, riferita ad un inibitore non competitivo:

- A) non modifica la  $K_m$  ma solo la  $v_{\text{max}}$
- B) in un normale grafico dei doppi reciproci, la pendenza non cambia in presenza dell'inibitore
- C) l'inibitore e il substrato si legano all'enzima in siti differenti
- D) esempi di inibitori di questo tipo sono i metalli pesanti e l'aspirina

**35. Soluzione**

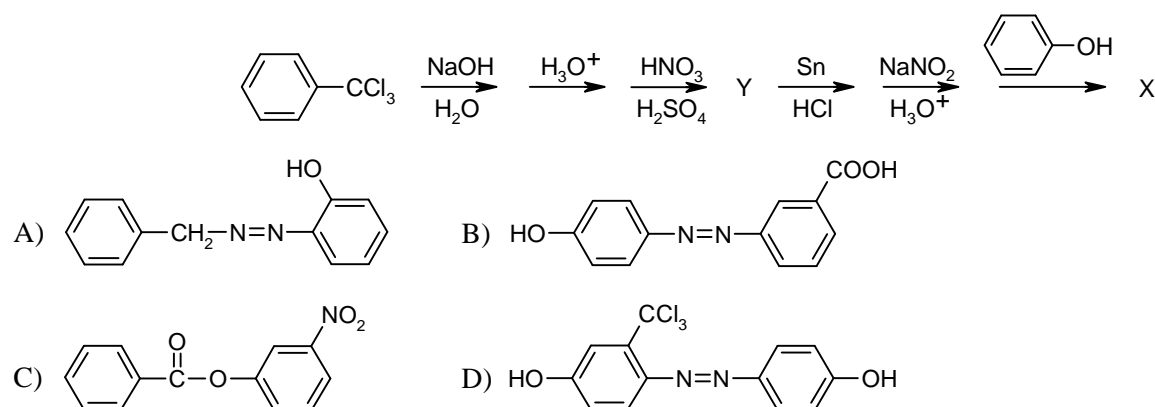
Su questo argomento può esserci un po' di confusione perché qualche anno fa gli inibitori non competitivi sono stati rivisti e sono stati sostituiti da due nuove categorie: inibitori incompetitivi e misti.



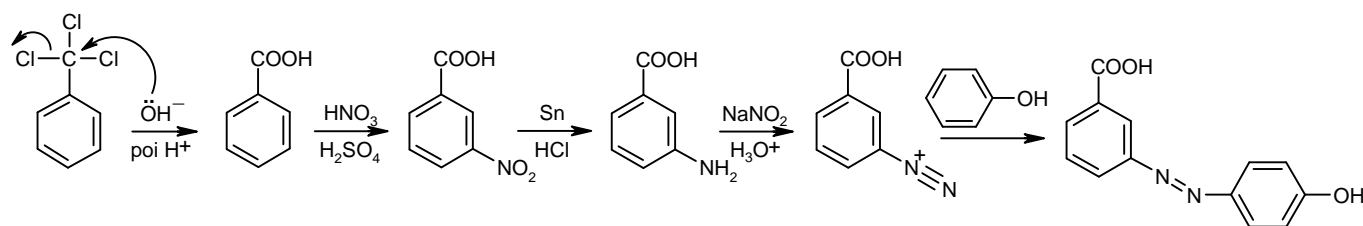
Se assumiamo la vecchia definizione di inibitore non competitivo, l'affermazione A è corretta. Però, se A è corretta, l'affermazione B è errata perché nel grafico dei doppi reciproci, se  $K_m$  è fissa e  $V_m$  varia, la pendenza della retta varia come si vede nel grafico qui a lato. (Risposta B)??

D'altra parte, i metalli pesanti e l'aspirina non sono inibitori non competitivi perché sono inibitori irreversibili. I metalli pesanti si legano allo zolfo delle cisteine e alterano la struttura tridimensionale degli enzimi denaturandoli in modo irreversibile. L'aspirina entra nel sito attivo dell'enzima cicloossigenasi e cede il gruppo acetile all'OH in catena laterale della serina 530 trasformandola in modo irreversibile. La serina acetilata blocca l'accesso alla parte più profonda del sito attivo. (Risposta D)??

**36.** Indicare il composto X che si ottiene dalla seguente sequenza sintetica.

**36. Soluzione**

Con la prima reazione,  $\text{SN}_2$ ,  $\text{OH}^-$  sostituisce  $\text{Cl}^-$  tre volte e si forma benzoato che poi con  $\text{H}^+$  diventa acido benzoico. Questo subisce una nitratura in posizione meta formando acido m-nitrobenzoico. La riduzione con stagno e  $\text{HCl}$  riduce il nitrogruppo ad ammina. La successiva nitrosazione forma il sale di diazonio. Nell'ultima reazione, il fenolo, con il suo carbonio in para, attacca il sale di diazonio con una reazione di copulazione formando il diazocomposto B. (Risposta B)



**37.** Indicare quale delle seguenti equazioni rappresenta in modo corretto la reazione tra l'acido fluoridrico gassoso e l'ossido di silicio:

- A)  $4 \text{HF}_{(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{SiF}_{4(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$   
 B)  $4 \text{HF}_{(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{Si}_{(s)} + 2 \text{F}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$   
 C)  $2 \text{H}_2\text{F}_{(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{SiF}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$   
 D)  $4 \text{F}^-_{(aq)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{SiF}_4(g) + 2 \text{O}^{2-}_{(aq)}$

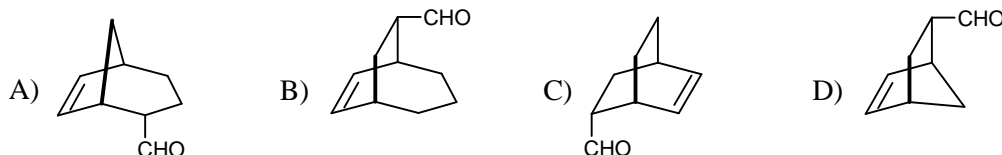
**37. Soluzione**

Le reazioni C e D sono da scartare perché non partono da acido fluoridrico HF.

La reazione B è da scartare perché la  $\text{SiO}_2$  non è un ossidante e non può ossidare lo ione fluoruro  $\text{F}^-$  a fluoro gassoso  $\text{F}_2$  che ha il potenziale di riduzione più alto.

Resta la reazione A che ci mostra come l'acido fluoridrico intacca il vetro fluorurando la  $\text{SiO}_2$ . (Risposta A)

38. Indicare quale delle seguenti molecole contiene un gruppo funzionale carbonilico in posizione exo:

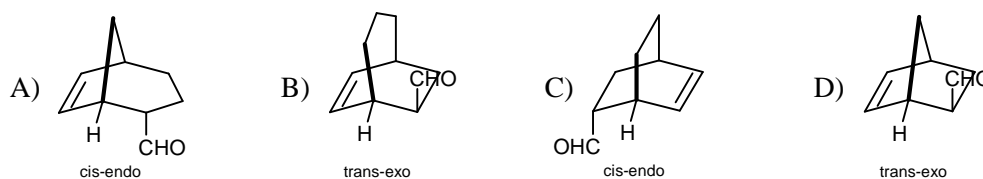


### 38. Soluzione

La nomenclatura endo-exo è usata per le molecole bicicliche che si ottengono dalla reazione di cicloaddizione di Diels-Alder. In questo esercizio, solo le molecole B, C, D sono ottenibili con reazioni di Diels-Alder.

La nomenclatura endo indica le molecole in cui il sostituyente elettron-attrattore sul dienofilo (in questo caso CHO) si trova dalla stessa parte (cis) del doppio legame residuo del diene. Oppure, se non si è formata una molecola biciclica, indica le molecole in cui CHO si trova dalla stessa parte del sostituyente nel punto di fusione di diene e dienofilo (in questi 4 casi un atomo di idrogeno).

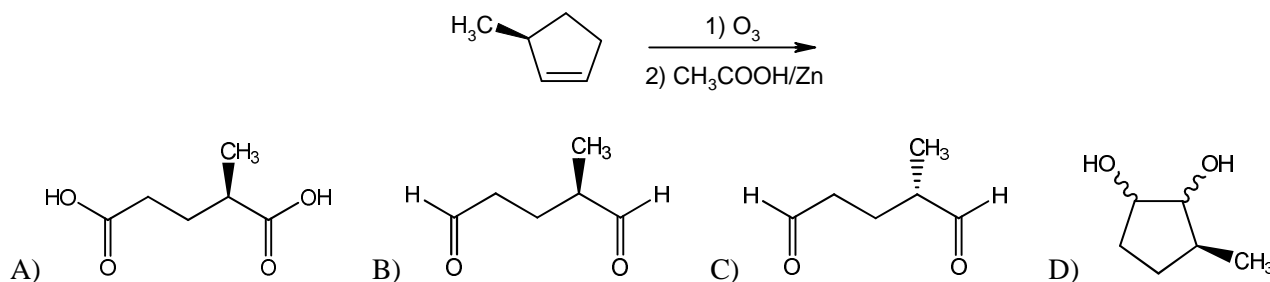
Qui sotto, le quattro molecole sono state raddrizzate in modo da facilitare la comprensione della loro struttura. Se il gruppo CHO si trova in cis rispetto al doppio legame o all'idrogeno che resta nel punto di fusione tra gli anelli, va attribuita la nomenclatura endo, se si trova in trans, va attribuita la nomenclatura exo.



Le molecole endo sono A e C. Le molecole exo sono B e D.

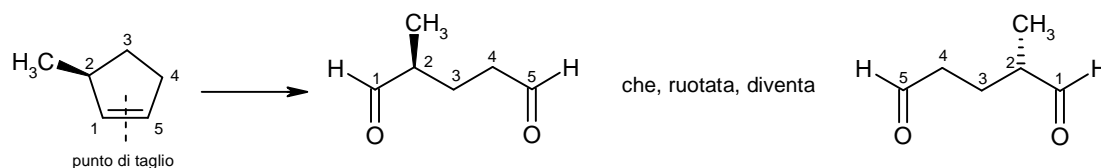
(Risposta B e D)??

39. Indicare il prodotto che si ottiene nel seguente processo di ozonolisi riduttiva:



### 39. Soluzione

La reazione di ozonolisi riduttiva taglia la molecola a livello dei doppi legami C=C e lega atomi di ossigeno nei punti di taglio. I carboni che partecipano al doppio legame diventano aldeidi o chetoni. (Risposta C)



40. Indicare in quale delle seguenti tecniche strumentali, il campione non viene irradiato con una radiazione elettromagnetica:

- A)  $^{13}\text{C-NMR}$  B) GC-MS C) Diffrazione raggi X D) FT-IR

### 40. Soluzione

Nella spettroscopia  $^{13}\text{C-NMR}$  il campione, immerso in un campo magnetico, viene irradiato con onde radio.

Nella diffrazione a raggi X, il cristallo del campione viene irradiato con raggi X monocromatici.

Nella spettroscopia FT-IR il campione viene irradiato con radiazione infrarossa.

Nella GC-MS, le diverse sostanze di un campione si separano con una gascromatografia. In uscita dalla colonna le sostanze vengono identificate con la spettrometria di massa che le identifica per il loro rapporto massa/carica da cui dipende il tempo di percorrenza nello strumento, dato che hanno tutte la stessa energia cinetica. Nella GC-MS le sostanze si muovono in un campo magnetico e non sono irradiate con radiazioni elettromagnetiche. (Risposta B)

41. Una soluzione acquosa di  $\text{KMnO}_4$  ha una concentrazione  $2,83 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , e un'assorbanza di 0,510 misurata in una cella di 0,982 cm a 520 nm. Pertanto l'assorbidività molare di  $\text{KMnO}_4$  alla stessa lunghezza d'onda è:

- A)  $1,84 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$   
 B)  $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$   
 C)  $2,84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$   
 D) mancano alcuni dati per il calcolo

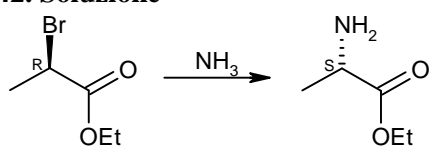
#### 41. Soluzione

Dalla legge di Lambert-Beer:  $A = \epsilon l c$  si ricava  $\epsilon = A/lc = 0,51/0,982 \cdot 2,83 \cdot 10^{-4} = 1835 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ . (Risposta A)

42. Se si effettua una reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$  sul (*R*)-2-bromo-propionato di etile, il prodotto ha configurazione:

- A) esclusivamente *R*  
 B) esclusivamente *S*  
 C) miscela di *R* e *S*  
 D) *R* o *S* in base al reattivo

#### 42. Soluzione



Le reazioni  $\text{S}_{\text{N}}2$  avvengono con inversione di configurazione, quindi, partendo da una molecola *R*, si ottiene un prodotto *S*.

Per avere ritenzione di configurazione devono avvenire in sequenza due  $\text{S}_{\text{N}}2$ , per esempio con la partecipazione prima del solvente e poi del nucleofilo, ma questi sono casi molto particolari. (Risposta B)??

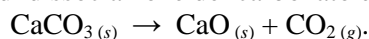
43. Completare in modo corretto: "Il potere ottico rotatorio specifico di una sostanza otticamente pura:"

- A) non dipende dalla lunghezza d'onda della luce incidente  
 B) non dipende dalla temperatura  
 C) dipende dal solvente  
 D) dipende dalla lunghezza del cammino ottico

#### 43. Soluzione

Il potere ottico rotatorio specifico di un enantiomero dipende dalla lunghezza d'onda, dalla temperatura, dal solvente, mentre non dipende dal cammino ottico di cui si tiene conto nella formula. (Risposta C)

44. Si consideri l'equilibrio eterogeneo di dissociazione del carbonato di calcio:



Indicare il numero di componenti indipendenti  $c$  e la varianza  $\nu$  (o grado di libertà):

- A)  $c = 3$  e  $\nu = 3$   
 B)  $c = 3$  e  $\nu = 4$   
 C)  $c = 2$  e  $\nu = 1$   
 D)  $c = 2$  e  $\nu = 2$

#### 44. Soluzione

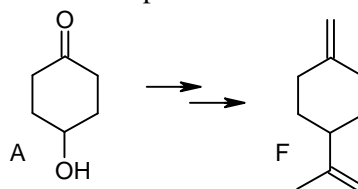
La varianza è data dalla:  $\nu = c - F + 2$  ( $c$  = componenti indipendenti,  $F$  = fasi,  $2$  = variabili termodinamiche)

Dato che le fasi sono 3 (due fasi solide e una gassosa) l'espressione iniziale diventa:  $\nu = c - 1$  cioè la varianza è uguale al numero di componenti indipendenti meno 1. Questo si verifica solo in C. (Risposta C)

I componenti in C sono due, infatti la quantità di  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaO}$  sono correlate e la loro attività a fissata ad 1, mentre la pressione di  $\text{CO}_2$  può assumere qualsiasi valore.

La varianza quindi vale:  $\nu = 2 - 3 + 2 = 1$ . Questo indica che si può variare un solo parametro termodinamico, per esempio, fissata la temperatura, la pressione di  $\text{CO}_2$  è determinata.

45. Indicare l'ordine corretto dei processi necessari per trasformare A in F



- $\text{LiAlH}_4$  in dietil etere anidro
- $\text{CH}_3\text{MgI}$  in dietil etere anidro
- Wolff-Kishner ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$  + base forte)
- Reattivo di Jones ( $\text{CrO}_3$  in  $\text{H}_3\text{O}^+$  e acetone)
- $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  in tetraidrofurano anidro
- HBr conc. a caldo
- NaCN in acetone/acqua
- Wittig ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  in dietil etere anidro)
- $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  in piridina

- f, g, h, a, d, b
- c, d, c, b, h, a
- i, g, h, b, e, h
- i, h, g, a, d, b, f

#### 45. Soluzione

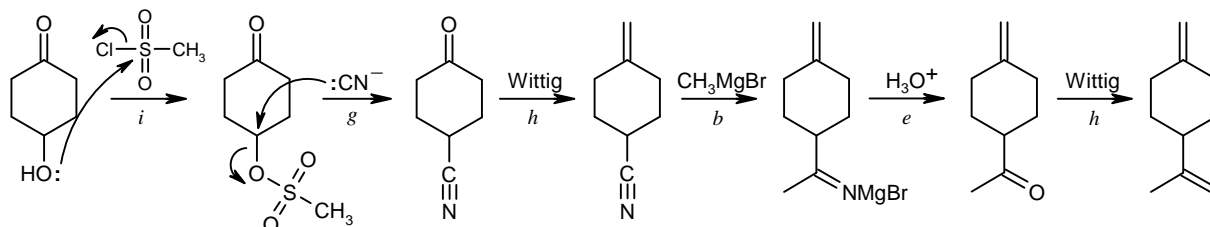
Ricordiamo che un gruppo OH può diventare un buon gruppo uscente se lo si trasforma in estere di toluensolfonile (tosile) o di metansolfonile (mesile).

Ricordiamo inoltre che la reazione di Wittig con le ilidi del fosforo permette di introdurre un doppio legame C=C dove c'è un doppio legame C=O.

Ricordiamo infine che un reattivo di Grignard, reagendo con un nitrile, lo trasforma in un'immina che è facilmente idrolizzata a chetone.

La serie di reazioni è quindi: i, g, h, b, e, h.

(Risposta C)



46. L'esperimento di Millikan delle goccioline di olio permise al ricercatore statunitense di determinare con un errore inferiore all'1% il valore della carica dell'elettrone. Ciò fu possibile perchè:

- le goccioline di olio erano così piccole da non essere influenzate dalla gravità
- ogni gocciolina di olio conteneva un numero intero di elettroni
- le goccioline di olio non interagivano con i campi elettrici applicati
- ogni gocciolina di olio aveva la stessa identica carica elettrica.

#### 46. Soluzione

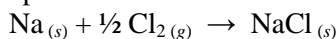
Nell'esperimento di Millikan le goccioline di olio si caricano negativamente strofinando sull'ugello del nebulizzatore che le genera e cadono con velocità costante all'interno di un condensatore a piastre piane.

Osservando con un microscopio una singola gocciolina, si può misurare la sua velocità di discesa  $v_1$ .

Applicando poi una ddp opportuna al condensatore, la gocciolina viene sospinta in alto grazie all'azione del campo elettrico sulla sua carica negativa e raggiunge una nuova velocità costante  $v_2$ . Dalla differenza tra le due velocità, si risale alla carica elettrica  $q$  presente sulla gocciolina osservata. Ripetendo molte volte l'esperimento si osserva che le diverse cariche  $q$  misurate sono sempre un multiplo intero di una quantità minima che si è assunta come carica elementare dell'elettrone dato che ogni gocciolina contiene un numero intero di elettroni.

(Risposta B)

47. Usando i seguenti dati, calcolare l'entalpia standard di formazione del cloruro di sodio ( $\Delta H_f^\circ \text{NaCl}$ ) a 298 K.



Sapendo che a 298 K si ha:

Energia di ionizzazione di Na = 495 kJ/mol

Energia di legame di  $\text{Cl}_2$  = 239 kJ/mol

A) + 292 kJ/mol

B) - 292 kJ/mol

C) - 414 kJ/mol

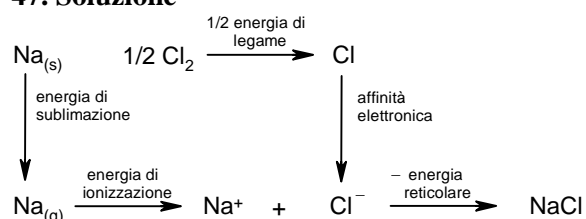
D) - 1980 kJ/mol

Energia reticolare di NaCl = 789 kJ/mol

Affinità elettronica di Cl = - 349 kJ/mol

Entalpia di sublimazione di Na = 109 kJ/mol

#### 47. Soluzione



Le energie da considerare per la formazione di NaCl sono:

$$\Delta H_f^\circ = E_{\text{subl Na}} + E_{\text{ion Na}} + \frac{1}{2} E_{\text{leg Cl}_2} + AE_{\text{Cl}} - E_{\text{reticolare NaCl}}$$

$$\Delta H_f^\circ = 109 + 495 + 239/2 - 349 - 789 = - 414 \text{ kJ/mol}$$

(Risposta C)

48. Indicare quale delle seguenti relazioni è vera per un processo isotermico che coinvolge un gas ideale:

( $q$  = calore,  $w$  = lavoro)

A)  $q = -w$

B)  $\Delta U > 0$

C)  $q = 0$

D)  $\Delta U = w$

#### 48. Soluzione

L'energia interna è costante a temperatura costante, quindi in un processo isoterma  $\Delta U = 0$ .

Dalla prima legge della termodinamica (in forma egoistica)  $\Delta U = q + w$  segue  $q = -w$ .

(Risposta A)

49. Si deve eseguire una cromatografia preparativa su 1 g di campione. Indicare quale delle seguenti tecniche è preferibilmente utilizzata:

A) gascromatografia (GC)

B) cromatografia su strato sottile (TLC)

C) cromatografia su colonna ad alta efficienza (HPLC)

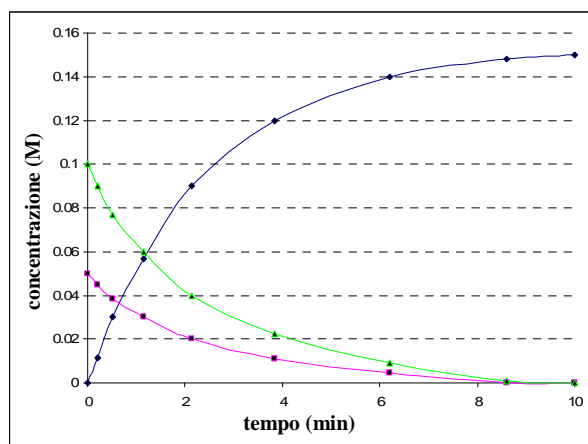
D) cromatografia su colonna tradizionale (LC)

#### 49. Soluzione

La tecnica più usata per una cromatografia preparativa di queste dimensioni è LC tradizionale.

(Risposta D)

50. Per una reazione chimica si è monitorata la concentrazione di ciascun componente nel tempo. Il risultato dell'esperimento è riportato in figura. Indicare quale, tra le seguenti reazioni, è stata utilizzata in tale esperimento:



A)  $A + 3 B \rightarrow C$

B)  $D \rightarrow 2 E \rightarrow 2 F$

C)  $G + 2 H \rightarrow 3 I$

D)  $J \rightarrow K + 2 L$

#### 50. Soluzione

Dopo 2 minuti si osserva (in unità di  $10^{-2}$  mol):  $A_{\text{magenta}} (5 \rightarrow 2)$ ;  $B_{\text{verde}} (10 \rightarrow 4)$ ;  $C_{\text{nero}} (0 \rightarrow 9)$

quindi:  $3 A + 6 B \rightarrow 9 C$ . Dividendo per 3 si ottiene:  $A + 2 B \rightarrow 3 C$ .

(Risposta C)

51. Si consideri il seguente processo elettrolitico che coinvolge un elettrodo di cloro formato da cloro adsorbito su platino platinato:



che si svolge a 25 °C e alla pressione di 1 atm. Il suo potenziale è dato dall'espressione:

- A)  $E = E^0 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}}$   
 B)  $E = E^0 - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-}$   
 C)  $E = E^0 + 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-}$   
 D)  $E = E^0 - 0,0591 \log a_{\text{Cl}_2}$

### 51. Soluzione

Alla pressione di 1 atm, l'attività di  $\text{Cl}_2$  vale 1, quindi l'espressione:  $E = E^0 + 0,059/2 \log a_{\text{Cl}_2}/a_{\text{Cl}^-}^2$  diventa:  
 $E = E^0 + 0,059/2 \log a_{\text{Cl}^-}^{-2}$  che si può scrivere così:  $E = E^0 - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-}$ . (Risposta B)

52. Indicare quale tra le seguenti affermazioni riferite all'ozono è corretta:

- A) è presente in tutta l'atmosfera terrestre, ma il 90% è concentrato nella troposfera.  
 B) il primo stadio della formazione dell'ozono troposferico è la fotolisi di una molecola di  $\text{O}_2$  (ad una lunghezza d'onda minore di 242 nm), così come avviene per la formazione dell'ozono stratosferico  
 C) nella troposfera l'ozono si forma dalla reazione tra ossigeno atomico e quello molecolare. L'ossigeno atomico si forma durante fotodissociazione dell' $\text{NO}_2$  a NO (ad una lunghezza d'onda minore di 420 nm)  
 D) la concentrazione dell'ozono troposferico nelle zone urbane non ha una significativa variazione tra giorno e notte, a causa dell'elevata produzione di  $\text{NO}_x$ .

### 52. Soluzione

L'esercizio fa riferimento allo smog fotochimico. Questo è legato alla produzione di NO nei motori a scoppio favorita dalle alte pressioni e dalle alte temperature dei motori diesel ( $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$ ). In assenza di marmitta catalitica che riconverte NO in  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  (reazione favorita a bassa pressione e bassa temperatura), NO viene emesso in atmosfera dove, reagendo con  $\text{O}_2$ , si ossida a  $\text{NO}_2$  ( $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ ). Nelle ore di massima insolazione estiva, le radiazioni del vicino ultravioletto provocano la fotodissociazione di  $\text{NO}_2$  ( $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ ) che libera ossigeno atomico. Questo, reagendo con  $\text{O}_2$ , produce  $\text{O}_3$ , un gas molto reattivo e tossico che provoca irritazioni e malattie delle vie aeree. (Risposta C)

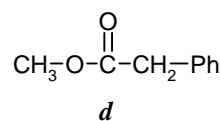
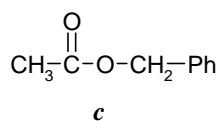
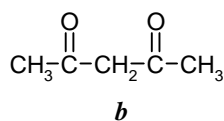
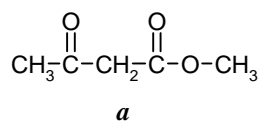
53. Indicare per quale delle seguenti reazioni il valore di  $K_p$  è uguale a quello di  $K_c$ .

- A)  $2 \text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_{(g)}$   
 B)  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$   
 C)  $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$   
 D)  $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HI}_{(g)}$

### 53. Soluzione

Dalla legge dei gas si ricava la pressione:  $P = (n/V) RT = M RT$ . Da qui si vede che un'espressione con le pressioni come  $K_p$  può coincidere con un'espressione in molarità come  $K_c$  se vi sono le stesse moli a sinistra e a destra della reazione in modo che il fattore RT si semplifichi e scompaia dall'espressione della  $K_p$ . Nelle reazioni date solo l'ultima soddisfa questo criterio (2 molecole  $\rightarrow$  2 molecole). (Risposta D)

54. Mettere in ordine di acidità, dal più acido al meno acido, i seguenti composti organici.



- A) *a, b, c, d*  
 B) *b, a, d, c*  
 C) *a, b, d, c*  
 D) *b, a, c, d*

**54. Soluzione**

In questo esercizio si confrontano le acidità degli idrogeni in alfa al carbonile.

Il composto più acido è (b) acetilacetone (pentan-2,4-dione) nel quale il CH<sub>2</sub> centrale è in alfa a due carbonili e il suo pK<sub>a</sub> è 9. La carica negativa che si forma sul C centrale quando perde H<sup>+</sup> può essere stabilizzata in modo uguale da entrambi i carbonili.

Il secondo composto per acidità è (a) estere acetacetico (3-oxo-butanoato di metile). Anche il suo CH<sub>2</sub> centrale è in alfa a due carbonili, ma il carbonile di destra è un estere ed è impegnato anche nella risonanza con l'ossigeno alcolico, quindi è meno disponibile a stabilizzare l'anione sul carbonio in alfa centrale. Il suo pK<sub>a</sub> è 11.



Ci sono due risposte che iniziano con b, a, quindi bisogna ragionare sull'acidità delle restanti due molecole (c, d).

La molecola d è la più acida delle due perché ha un CH<sub>2</sub> in alfa sia al carbonile di un estere sia all'anello benzenico.

La molecola c ha un CH<sub>3</sub> in alfa solo al carbonile di un estere. L'ordine è b, a, d, c.

(Risposta B)

**55.** Ad una determinata temperatura, il prodotto di solubilità del Mg(OH)<sub>2</sub> vale  $7,0 \cdot 10^{-12}$ . Calcolare il pH di una soluzione satura di Mg(OH)<sub>2</sub> a quella temperatura (si consideri  $K_w = 10^{-14}$ ):

- A) 10,38  
B) 11,04  
C) 11,35  
D) 12,01

**55. Soluzione**

La reazione di dissociazione è:  $\text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$   $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$   $K_{ps} = [\text{OH}^-]^3$   
 $[\text{OH}^-] = K_{ps}^{1/3} = (7,0 \cdot 10^{-12})^{1/3} = 1,91 \cdot 10^{-4}$   $\text{pOH} = -\log(1,91 \cdot 10^{-4}) = 3,72$   $\text{pH} = 10,28$ . (Risposta A)

**56.** Un picco cromatografico ha un tempo di ritenzione ( $t_R$ ) di 3,756 min e l'ampiezza della base del picco ( $w$ ) è di 0,412 min. Ne deriva che il numero di piatti teorici ( $N$ ) per il picco è:

- A)  $1,11 \cdot 10^3$   
B)  $1,22 \cdot 10^3$   
C)  $1,33 \cdot 10^3$   
D)  $1,44 \cdot 10^3$

**56. Soluzione**

Il numero N di piatti teorici è legato al tempo di ritenzione e alla larghezza del picco dalla relazione:  $N = 16 (t_R/w)^2$   
 $N = 16 (3,756/0,412)^2 = 1330$   $N = 1,33 \cdot 10^3$ . (Risposta C)

**57.** Indicare tra le seguenti reazioni quelle utili che avvengono all'interno di una marmitta catalitica:

- a)  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$   
b)  $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$   
c)  $\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
d)  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$   
e)  $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$   
f)  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2$   
A) a, b, c  
B) a, c, e, f  
C) a, b, c, d,  
D) a, b, d, e, f

**57. Soluzione**

In una marmitta catalitica lo zolfo (b) non deve essere presente perché avvelena il catalizzatore, questo esclude le risposte A, C, D. Resta solo la risposta B. (Risposta B)

Gli ossidi di azoto che sono instabili a bassa pressione e bassa temperatura vengono degradati:

(e) Monossido di azoto:  $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  (f) Biossido di azoto:  $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{O}_2$

I composti che si sono ossidati troppo poco vengono poi fatti reagire con O<sub>2</sub>:

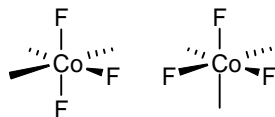
(c) Idrocarburi incombusti:  $\text{C}_x\text{H}_y + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (a) Monossido di carbonio:  $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$



58. Indicare quanti isomeri esistono per il complesso ottaedrico di formula  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ :

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

58. Soluzione



Dato che le 6 posizioni di un ottaedro sono tutte equivalenti, tre sostituenti possono legarsi solo in due modi. Nel primo isomero vi sono due sostituenti opposti, nel secondo non vi sono sostituenti opposti. (Risposta B)

59. Il sodio tiosolfato idratato è comunemente usato come fissante fotografico. Un fotografo, appassionato di chimica, decide di valutare l'esatta stechiometria tra il tiosolfato e l'acqua di cristallizzazione. Effettuando 3 prove, raccoglie i seguenti dati:

	Massa del tiosolfato idrato (g)	Massa del tiosolfato anidro (g)
Esp. 1	4,96	3,17
Esp. 2	7,44	4,72
Esp. 3	9,92	6,34

Dai dati raccolti deduce che il rapporto stechiometrico tra il tiosolfato di sodio e l'acqua è:

- A) 2 di tiosolfato e 3 di  $\text{H}_2\text{O}$   
B) 1 di tiosolfato e 3 di  $\text{H}_2\text{O}$   
C) 1 di tiosolfato e 5 di  $\text{H}_2\text{O}$   
D) 1 di tiosolfato e 7 di  $\text{H}_2\text{O}$

59. Soluzione

La massa molare del tiosolfato di sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  è:  $2 \cdot 23 + 2 \cdot 32 + 48 = 158 \text{ g/mol}$

Nel 1° esperimento, le moli di tiosolfato sono:  $3,17/158 = 0,0200 \text{ mol}$ .

La massa di  $\text{H}_2\text{O}$  è  $4,96 - 3,17 = 1,79 \text{ g}$ . Le moli di  $\text{H}_2\text{O}$  sono:  $1,79/18 = 0,1 \text{ mol}$

Il rapporto in moli  $\text{H}_2\text{O}/\text{tiosolfato}$  è:  $0,1/0,02 = 5:1$ . Cioè: 1 di tiosolfato e 5 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

(Risposta C)

60. Di un soluto S si conosce il coefficiente di ripartizione tra cloroformio e acqua  $K_D = 5,00$ . Una soluzione acquosa di S ( $50,0 \text{ mL}$ ;  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) viene estratta con  $15,0 \text{ mL}$  di cloroformio. Calcolare la concentrazione finale del soluto nel solvente organico:

- A)  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
B)  $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
C)  $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
D)  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

60. Soluzione

Se indichiamo con  $x$  le moli finali in cloroformio, le moli finali in  $\text{H}_2\text{O}$  sono  $(50 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2}) - x = 0,0025 - x$

Vale la relazione:  $K_D = M_{\text{cloroformio}}/M_{\text{acqua}}$ . Quindi:  $M_{\text{cloroformio}} = 5 \cdot M_{\text{acqua}}$   $x/15 = 5 \cdot (0,0025 - x)/50$

$50x = 75 \cdot (0,0025 - x)$   $50x = 0,1875 - 75x$   $125x = 0,1875$   $x = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

La concentrazione finale del cloroformio è:  $1,5 \cdot 10^{-3}/15 \cdot 10^{-3} = 0,1 \text{ M}$ .

(Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato