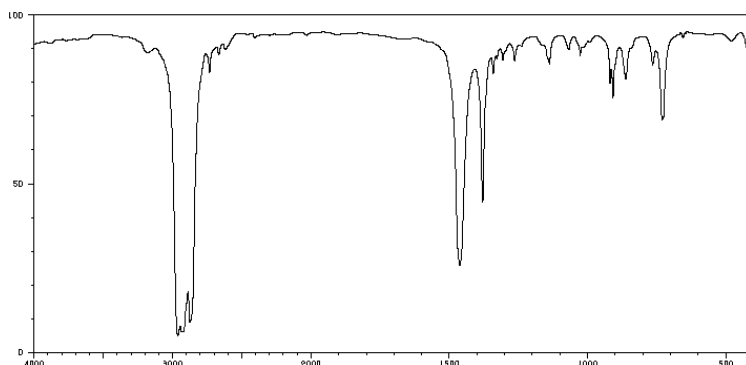


## Giochi della Chimica 2009 Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Indicare la molecola a cui appartiene il seguente spettro IR:

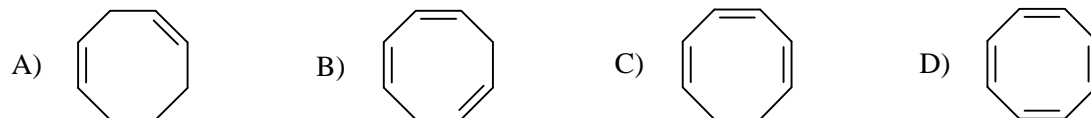


- A) n-butano  
B) 1-butene  
C) 1-butino  
D) 1-butanol

### 1. Soluzione

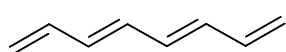
Lo spettro IR si riferisce ad un alcano, infatti mostra il segnale di stretching del CH a  $2900\text{ cm}^{-1}$  e i segnali di bending del  $\text{CH}_2$  e del  $\text{CH}_3$  a  $1450$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ . La molecola è n-butano. (Risposta A)

2. Indicare quale delle seguenti molecole ha il maggior valore della lunghezza d'onda massima di assorbimento.



### 2. Soluzione

Più alto è il numero di doppi legami  $\text{C}=\text{C}$  coniugati in una molecola, minore è la differenza di energia tra gli orbitali  $\pi$  di legame e di antilegame e quindi più bassa è l'energia che deve essere fornita per provocare la transizione elettronica  $\pi \rightarrow \pi^*$  responsabile dell'assorbimento nel visibile o nell'ultravioletto. Secondo questo ragionamento la risposta al quesito dovrebbe essere la molecola D, che sembra avere 4 doppi legami coniugati. Il cicloottatetraene (D), però, non è adatto per applicare questo ragionamento, perchè i suoi doppi legami non sono coniugati anche se lo sembrano (sono separati da un legame singolo). Il cicloottatetraene non è planare perchè non ubbidisce alla regola di Huckel  $4n+2$  dato che contiene 8 elettroni  $\pi$ . Se fosse planare con doppi legami coniugati avrebbe un'energia maggiore, per questo preferisce assumere una conformazione a barca, per minimizzare la tensione di anello. I suoi doppi legami non giacciono nello stesso piano, non sono coniugati, ma si comportano come doppi legami isolati.

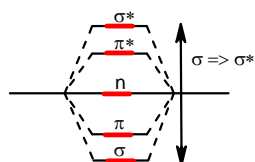


In questo esercizio, sarebbe stato meglio proporre una molecola lineare, come l'otta-1,3,5,7-tetraene mostrato qui a lato. (???????????)

3. Indicare quale tra le seguenti transizioni è quella a più alta energia.

- A)  $n \rightarrow \sigma^*$   
B)  $n \rightarrow \pi^*$   
C)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$   
D)  $\pi \rightarrow \pi^*$

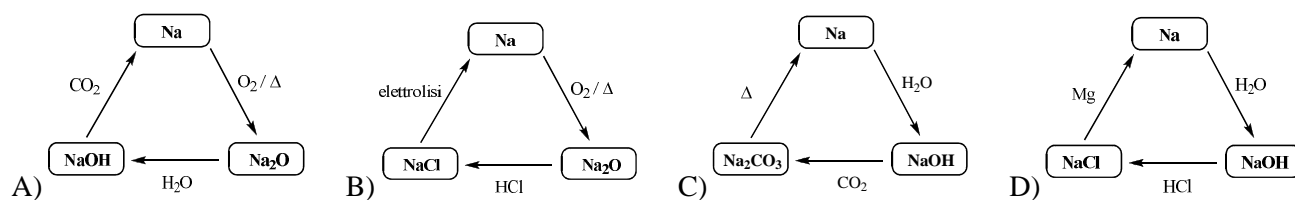
### 3. Soluzione



La transizione a più bassa energia è quella tra orbitale di non legame e orbitale pigroco di antilegame  $n \rightarrow \pi^*$  che spesso può cadere nel visibile.

La transizione a più alta energia è quella tra orbitale sigma di legame e orbitale sigma di antilegame  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  che cade nel lontano ultravioletto. (Risposta C)

4. Indicare quale dei seguenti diagrammi è corretto:



#### 4. Soluzione

Nel diagramma A la reazione errata è  $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}$

Nel diagramma C la reazione errata è  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{calore} \rightarrow \text{Na}$

Nel diagramma D la reazione errata è  $\text{NaCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{Na}$

Il diagramma corretto è B.

(Risposta B)

5. In diversi processi industriali si usa  $\text{BF}_3$  come catalizzatore in quanto è:

- A) un forte acido di Lewis  
 B) un forte agente riducente  
 C) un blando riducente  
 D) un forte ossidante

#### 5. Soluzione

$\text{BF}_3$  è un forte acido di Lewis perché il boro, ibridato  $\text{sp}^2$ , ha l'orbitale  $2p_z$  vuoto e la carica positiva sul boro è accentuata dal legame con i tre atomi elettronattrattori di fluoro.

(Risposta A)

6. Indicare quale indicatore si usa nella titolazioni dello iodio con tiosolfato di sodio.

- A) lievito                      B) amido                      C) pectina                      D) fluoresceina

#### 6. Soluzione

$\text{I}_2$ , in presenza di  $\text{I}^-$ , forma il complesso  $\text{I}_3^-$  bruno, solubile. Titolando lo iodio con tiosolfato si osserva che la soluzione, vicino al punto di equivalenza, schiarisce. A questo punto si aggiunge, come indicatore, salda d'amido. Il residuo di  $\text{I}_3^-$  si lega all'interno della catena a spirale dell'amilosio e forma un complesso blu scuro. Continuando la titolazione, il punto di equivalenza è individuato dalla scomparsa della colorazione blu.

(Risposta B)

7. Un cadavere ritrovato in una grotta a Stonehenge ha una concentrazione di  $^{14}\text{C}$  che è il 62,3 % rispetto ad un essere vivente. Il tempo di dimezzamento del  $^{14}\text{C}$  è di 5730 anni. Indicare approssimativamente l'anno di morte.

- A) 300 d.C.                      B) 1900 a.C.                      C) 6100 a.C.                      D) 8100 a.C.

#### 7. Soluzione

L'equazione della cinetica del primo ordine è:  $\ln [A_0]/[A] = kt$        $k = \ln [A_0]/[A] / t$

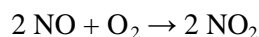
Trascorso un  $t_{1/2}$  si ha:  $[A_0] = 2[A]$       quindi:  $k = \frac{\ln \frac{2[A]}{[A]}}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln \frac{[A_0]}{[A]}}{t}$

Da cui si ricava il tempo  $t$ :  $t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{[A_0]}{[A]} = \frac{5730}{\ln 2} \ln \frac{100}{62,3} = 3912$  anni (tempo trascorso)

Datazione:  $3912 - 2009 = 1903$  a.C.

(Risposta B)

8. Per la reazione di ossidazione dell'ossido di azoto:  
 sono noti i seguenti dati sperimentali, misurati a 25 °C:



Esperimento	[NO] mol/L	[O <sub>2</sub> ] mol/L	Velocità mol/(L·s)
1	0,0020	0,0010	$2,8 \cdot 10^{-5}$
2	0,0040	0,0010	$1,1 \cdot 10^{-4}$
3	0,0020	0,0020	$5,6 \cdot 10^{-5}$

Calcolare la costante di velocità della reazione, utilizzando, come unità di misura: moli, litri e secondi.

- A)  $7,0 \cdot 10^3$                       B)  $2,1 \cdot 10^3$                       C)  $3,9 \cdot 10^4$                       D)  $9,3 \cdot 10^4$

**8. Soluzione**

Nella tabella si nota che quando [NO] raddoppia, la velocità quadruplica, mentre un raddoppio di [O<sub>2</sub>] fa raddoppiare la velocità. Quindi la legge cinetica è:  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$  da cui

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} \quad \text{sostituendo si ricava: } k = \frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{(2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 10^{-3}} \quad k = 7,0 \cdot 10^3 \quad (\text{Risposta A})$$

**9.** Una soluzione di etanolo in acqua ha una concentrazione molare di 9,919 mol/L e una densità di 0,9139 kg/L. Indicare la frazione molare dell'etanolo in tale soluzione.

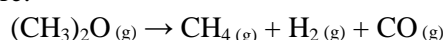
- A) 0,0559                      B) 0,2148                      C) 0,1399                      D) 0,2811

**9. Soluzione**

La massa molare dell'etanolo C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH è: 24 + 6 + 16 = 46 g/mol. La massa di etanolo è: 9,919 · 46 = 456,3 g/L. Massa della soluzione: 913,9 g/L. Massa di H<sub>2</sub>O: 913,9 – 456,3 = 457,6 g. Moli di H<sub>2</sub>O: 457,6/18 = 25,42 mol. Le moli totali (etanolo + H<sub>2</sub>O) in 1 L sono quindi: 9,919 + 25,42 = 35,34 mol.

La frazione molare dell'etanolo è  $9,919/35,34 = 0,2807$ . (Risposta D)

**10.** La decomposizione del dimetiletere:



è una reazione di primo ordine con un t<sub>1/2</sub> di 1733 s a 500 °C. Se la pressione iniziale del dimetiletere è di 91,2 kPa, indicare dopo quanto tempo si accumulano 70,9 kPa di metano:

- A) 1 ora e 55 min  
B) 1 ora e 3 min  
C) 2 ore e 9 min  
D) 5 ore e 14 min

**10. Soluzione**

Se T e V sono costanti, la pressione è proporzionale al numero di moli.

La reazione data è: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + CO

Pressione iniziale (kPa)    91,2                      0

Pressione finale (kPa)    20,3                      70,9

Le moli di etere reagite coincidono con quelle di metano formate.

Quindi la pressione finale di etere è: 91,2 – 70,9 = 20,3 kPa.

L'equazione della cinetica del primo ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A) / t$

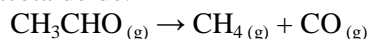
Dopo un tempo di dimezzamento  $A_0 = 2A$  quindi:  $A_0/A = 2$        $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 1733$        $k = 4,0 \cdot 10^{-4}$ .

Ora si può calcolare t:  $t = \ln(A_0/A) / k$        $t = \ln(91,2/20,3) / 4,0 \cdot 10^{-4}$ .

t = 3756 s che corrispondono a: 1 ora, 2 min, 36 s.

(Risposta B)

**11.** La reazione di decomposizione dell'acetaldeide:



è una reazione di primo ordine e ha una costante di velocità di 0,085 s<sup>-1</sup> a 477 °C e 140 s<sup>-1</sup> a 727 °C.

Indicare l'energia di attivazione:

- A) 101 kJ/mol                      B) 159 kJ/mol                      C) 185 kJ/mol                      D) 222 kJ/mol

**11. Soluzione**

L'equazione di Arrhenius lega la costante di velocità k all'energia di attivazione:  $k = A e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$

la costante A vale:  $A = \frac{k}{e^{\frac{-\Delta E}{RT}}}$  Per le due situazioni del problema si ha:  $A = \frac{k_1}{e^{\frac{-\Delta E}{RT_1}}} = \frac{k_2}{e^{\frac{-\Delta E}{RT_2}}}$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{\frac{-\Delta E}{RT_1}}}{e^{\frac{-\Delta E}{RT_2}}} \quad \text{da cui si ottiene: } \ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta E}{RT_1} + \frac{\Delta E}{RT_2} = -\frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad -\Delta E = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31 \ln \frac{0,085}{140}}{\frac{1}{750} - \frac{1}{1000}}$$

$$\Delta E = 185 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \quad \Delta E = 185 \text{ kJ/mol}$$

(Risposta C)

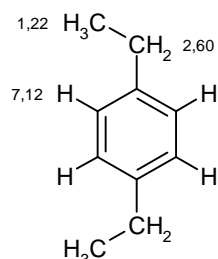
12. Indicare quale tra gli isomeri di formula  $C_{10}H_{14}$  mostra i seguenti segnali  $^1H$ -NMR:

1,22 ppm (t) 6 H; 2,60 ppm (q) 4 H; 7,12 ppm (s) 4 H

(s = singoletto, t = tripetto, q = quartetto)

- A) 1,3-dietilbenzene.  
 B) isobutilbenzene.  
 C) para-dietilbenzene  
 D) 1,2,3,4-tetrametilbenzene

### 12. Soluzione



I due segnali di tripetto e quadrupletto sono accoppiati tra loro e indicano idrogeni vicini.

I 6 H del tripetto a 1,22 ppm sono attribuibili a due  $CH_3$  identici legati ai due  $CH_2$  del quadrupletto a 2,60 ppm. Si tratta di due gruppi etile identici.

I 4 H del singoletto a 7,12 ppm sono gli idrogeni di un anello benzenico.

Questo è confermato dall'analisi della formula bruta  $C_{10}H_{14}$ . Se la molecola fosse satura sarebbe  $C_{10}H_{22}$ , quindi ha 8 H in meno che indicano 4 insaturazioni. Queste sono compatibili con un anello benzenico (tre doppi legami e un anello:  $3 + 1 = 4$  insaturazioni).

I quattro idrogeni dell'anello danno un solo segnale di singoletto, quindi sono tutti equivalenti e questo può accadere solo in un benzene para disostituito con due sostituenti identici.

La molecola, quindi, è para-dietilbenzene.

(Risposta C)

13. Si devono preparare 10 L di una soluzione di tampone fosfatico a pH 12 e una concentrazione di 0,5 mol/L di fosfati. Si hanno a disposizione campioni di  $H_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  e  $Na_3PO_4$  le cui costanti sono:

$$K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}; K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}; K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$$

Indicare le quantità delle sostanze chimiche da utilizzare.

- A) 360 g di  $Na_2HPO_4$  e 215 g di  $Na_3PO_4$   
 B) 500 g di  $Na_2HPO_4$  e 242 g di  $Na_3PO_4$   
 C) 392 g di  $NaH_2PO_4$  e 215 g di  $Na_3PO_4$   
 D) 155 g di  $NaH_2PO_4$  e 315 g di  $Na_3PO_4$

### 13. Soluzione

Per ottenere pH 12 si deve usare un acido con un  $pK_a$  vicino a 12.  $Na_2HPO_4$  ha  $K_a = 4,2 \cdot 10^{-13}$  quindi  $pK_a = 12,38$ . L'acido e la base coniugata da utilizzare, quindi, sono  $Na_2HPO_4$  e  $Na_3PO_4$ . (risposte A e B)

Il pH di una soluzione tampone è:  $pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$  da cui si ottiene:  $\log \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_a - pH$

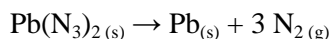
$$\log \frac{[HA]}{[A^-]} = 12,38 - 12 = 0,38 \quad \frac{[HA]}{[A^-]} = 10^{0,38} = 2,4 \quad [HA] = 2,4 [A^-]$$

Le moli totali devono essere 5, quindi:  $[HA] + [A^-] = 5 \text{ mol}$   $2,4 [A^-] + [A^-] = 5$   $3,4 [A^-] = 5$   
 $[A^-] = 5 / 3,4 = 1,47 \text{ mol}$   $[HA] = 5 - 1,47 = 3,53 \text{ mol}$

La massa molare di  $Na_2HPO_4$  (HA) è:  $2 \cdot 23 + 1 + 31 + 64 = 142 \text{ g/mol}$ . La sua massa è:  $142 \cdot 3,53 = 501 \text{ g}$

La massa molare di  $Na_3PO_4$  ( $A^-$ ) è:  $3 \cdot 23 + 31 + 64 = 164 \text{ g/mol}$ . La sua massa è:  $164 \cdot 1,47 \text{ g}$ . (Risposta B)

14. La piombo azide (massa molare: 291,2 g/mol) è un esplosivo molto pericoloso. La costante di equilibrio per la sua reazione di disproporzionamento



a 25 °C è  $K = 6,59 \cdot 10^{83}$ .

Un campione di piombo azide (1,169 kg) viene messo in un contenitore ermetico di 3,000 L, contenente solo azoto, alla pressione di 101,3 kPa. Dopo il raggiungimento dell'equilibrio, indicare la pressione dell'azoto nel contenitore.

- A)  $1,004 \cdot 10^7 \text{ Pa}$   
 B)  $4,320 \cdot 10^7 \text{ Pa}$   
 C)  $9,941 \cdot 10^6 \text{ Pa}$   
 D)  $1,100 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

**14. Soluzione**

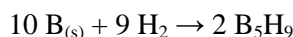
La reazione di disproporzionamento della piomboazide è in equilibrio per una  $pN_2$  molto elevata:  $4,04 \cdot 10^{28}$  Pa, quindi tutta la piomboazide nel contenitore si trasforma in  $N_2$ . Le moli di piomboazide sono  $1169/291,2 = 4,01$  mol ognuna dà origine a 3 moli di  $N_2$  quindi 12,04 mol.

La pressione si ottiene dalla legge generale dei gas  $PV = nRT$  da cui si ottiene  $P = \frac{nRT}{V}$

$$P = \frac{12,04 \cdot 0,0821 \cdot 298}{3} \quad P = 98,19 \text{ atm} \quad \text{cioè} \quad P = 98,19 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 9,947 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad \text{a questa pressione}$$

bisogna aggiungere la pressione iniziale (101,3 kPa) si ottiene  $P = 1,005 \cdot 10^7$  Pa. (Risposta A)

**15.** Per la reazione seguente:



la costante di equilibrio (a 298 K) è  $K = 6,44 \cdot 10^{-61}$ . Calcolare l'energia standard di formazione a 298 K del pentaborano ( $B_5H_9$ ).

- A) 343 kJ/mol  
B) 172 kJ/mol  
C) 199 kJ/mol  
D) 443 kJ/mol

**15. Soluzione**

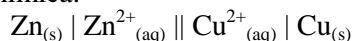
La reazione di formazione del  $B_5H_9$  è  $5 B_{(s)} + 9/2 H_2 \rightarrow B_5H_9$

La reazione data dal problema è esattamente il doppio di questa, quindi  $\Delta G^\circ_{\text{form}} = \Delta G^\circ/2$

Dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si ottiene:  $\Delta G^\circ = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln 6,44 \cdot 10^{-61}$

$$\Delta G^\circ = 343 \text{ kJ/mol} \quad \text{Quindi: } \Delta G^\circ_{\text{form}} = \Delta G^\circ/2 = 343/2 = 172 \text{ kJ/mol.} \quad \text{(Risposta B)}$$

**16.** Si consideri la seguente cella elettrochimica:



$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337 \text{ V}; \quad E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 \text{ V}$$

le cui soluzioni sono state preparate dai rispettivi sali di solfato di zinco e rame. Se la concentrazione di zinco solfato nella semicella di sinistra è 0,005 M, mentre quella del rame solfato nella semicella di destra è 0,002 M, il voltaggio prodotto dalla cella a 298 K è vicino a:

- A) 0,891 V  
B) 1,017 V  
C) 1,150 V  
D) 1,088 V

**16. Soluzione**

Il potenziale della semicella del rame si ricava dalla relazione  $E_2 = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]$

$$E_2 = 0,337 + \frac{0,059}{2} \log 0,002 \quad E_2 = 0,257 \text{ V.}$$

Il potenziale della semicella dello zinco si ricava dalla relazione  $E_1 = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}]$

$$E_1 = -0,763 + \frac{0,059}{2} \log 0,005 \quad E_1 = -0,831 \text{ V.}$$

La differenza di potenziale della pila è quindi:  $\Delta E = E_2 - E_1 = 0,257 + 0,831 = 1,088 \text{ V.}$  (Risposta D)

**17.** Una soluzione di  $NaIO_3$  0,04 M inizialmente a pH 4, è utilizzata in una cella elettrochimica la cui seconda semicella è un elettrodo standard a idrogeno. Le due semicelle hanno la soluzione in comune e la separazione dei reattivi è fatta gorgogliando  $H_2$  a 101,3 kPa ad un elettrodo e non all'altro. All'elettrodo a iodato, si osserva una colorazione bruna per la formazione di  $I_2$ . Dopo pochi secondi, la concentrazione di iodio è  $1,3 \cdot 10^{-6}$  mol/L e il voltaggio è di 1,090 V. Calcolare il potenziale standard di riduzione dello iodato. La cella opera a 25 °C.

- A) 0,987                      B) 1,022                      C) 1,119                      D) 1,237

**17. Soluzione**

La semireazione di riduzione dello iodato  $\text{IO}_3^-$  è:  $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

il potenziale è:  $E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{I}_2]^{1/2}}$  sostituendo si ha:  $E_2 = E_2^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot (10^{-4})^6}{(1,3 \cdot 10^{-6})^{1/2}}$

Si ottiene  $E_2 = E_2^\circ - 0,265\text{ V}$

La semireazione di ossidazione dell'idrogeno è:  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$

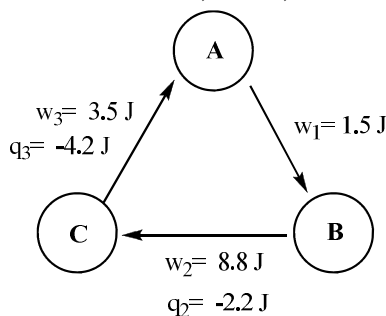
il potenziale è:  $E_1 = E_1^\circ + 0,059 \log [\text{H}^+]$  sostituendo si ha:  $E_1 = 0 + 0,059 \log (10^{-4})$   $E_1 = -0,236\text{ V}$

La ddp è:  $\Delta E = E_2 - E_1$   $1,090 = E_2^\circ - 0,265 + 0,236$   $1,090 = E_2^\circ - 0,029$

$E_2^\circ = 1,090 + 0,029$   $E_2^\circ = 1,119\text{ V}$ .

(Risposta C)

**18.** Si consideri il seguente processo ciclico a tre stadi: A, B e C, dove  $w$  = lavoro e  $q$  = calore.



Si calcoli la variazione di energia termica  $q_1$  del processo  $A \rightarrow B$ .

A)  $-7,4\text{ J}$     B)  $-3,6\text{ J}$     C)  $-2,9\text{ J}$     D)  $+2,9\text{ J}$

**18. Soluzione**

Lavoro e calore vanno interpretati come variazioni di energia per il processo indicato.

Nel processo  $B \rightarrow C$  si ha  $\Delta E_{BC} = 8,8 - 2,2 = 6,6\text{ kJ/mol}$

Nel processo  $C \rightarrow A$  si ha  $\Delta E_{CA} = 3,5 - 4,2 = -0,7\text{ kJ/mol}$

Complessivamente nei due processi  $B \rightarrow C \rightarrow A$  si ha  $\Delta E_{BCA} = 6,6 - 0,7 = 5,9\text{ kJ/mol}$

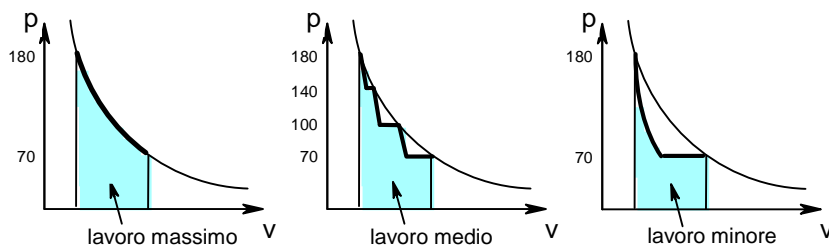
Dato che si tratta di un ciclo,  $\Delta E_{\text{totale}} = 0$ , quindi nel processo  $A \rightarrow B$  deve essere  $\Delta E_{AB} = -5,9\text{ kJ/mol}$

$\Delta E_{AB} = w + q = -5,9$  da cui:  $q = -5,9 - w$   $q = -5,9 - 1,5$   $q = -7,4\text{ kJ/mol}$ .

(Risposta A)

**19.** Un gas ideale (0,5 mol) alla temperatura di 300 K e alla pressione di 180 kPa viene espanso isotermicamente in 3 passaggi. In ciascun passaggio la pressione viene diminuita bruscamente e mantenuta costante fino a che non si ristabilisce l'equilibrio. La pressione nei tre passaggi è rispettivamente di 140, 100 e 70 kPa. Indicare come varia il lavoro fatto dal gas in un secondo esperimento nel quale l'espansione viene fatta avvenire in un singolo passaggio.

- A) aumenta  
B) diminuisce  
C) resta costante  
D) non si può stabilire dai dati forniti

**19. Soluzione**

Il lavoro massimo in un processo di espansione isoterma si ottiene operando sempre alla pressione di equilibrio. Se l'espansione avviene in tre stadi, prima in modo adiabatico e poi in modo isobaro come nel primo processo del problema, il lavoro ottenuto è un po' minore perché il percorso si abbassa rispetto all'isoterma e quindi opera a

pressioni minori.

Se l'espansione si effettua in un solo stadio con un'adiabatica fino a 70 kPa e poi continuando l'espansione lungo l'isobara (come nel secondo esperimento del problema), il percorso si discosta molto di più dall'isoterma e produce un lavoro ancora minore.

(Risposta B)

**20.** Indicare la sequenza di valutazioni: Vere (V) o False (F), riferite alle 4 seguenti affermazioni.

- I. In un qualsiasi processo che ritorna allo stato iniziale del sistema, la variazione di energia interna è nulla ( $\Delta U = 0$ ) in quanto  $U$  è funzione di stato.
- II. Se in una reazione, a  $T$  e  $P$  costanti, la variazione di energia libera di Gibbs è negativa ( $\Delta G < 0$ ), la reazione è spontanea.
- III. Se la variazione di entropia di una reazione è negativa ( $\Delta S < 0$ ), la reazione non è spontanea.
- IV. L'entalpia di formazione dello ione idrogeno è arbitrariamente posta uguale a zero ( $\Delta_f H^\circ_{(\text{H}^+, \text{aq})} = 0$ ).
- A) V, V, F, V  
 B) V, F, F, V  
 C) V, V, F, F  
 D) F, F, V, V

**20. Soluzione**

Dato che l'energia interna  $U$  è una funzione di stato, in un processo ciclico  $\Delta U = 0$  (I – Vera)

Operando a  $T$  e  $P$  costanti, una reazione è spontanea se  $\Delta G < 0$  (II – Vera)

Dato che  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , il  $\Delta S$  da solo non decide la spontaneità della reazione (III – Falsa)

L'entalpia di formazione standard  $\Delta H^\circ_{\text{form}}$  di una sostanza si riferisce all'entalpia della reazione di formazione di una mole di quella sostanza a partire dagli elementi costitutivi nel loro stato standard nella loro forma più stabile (solida, liquida, gassosa, tutti con  $p = 1$  atm).

Il  $\Delta H_f^\circ$  degli ioni in soluzione acquosa, però, pone un problema perché non è possibile preparare una soluzione contenente solo cationi o solo anioni, ma si possono solo misurare i  $\Delta H_f^\circ$  combinati di catione e anione insieme. Per risolvere il problema si è fissato, per convenzione, il  $\Delta H_f^\circ$  dello ione  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ , uguale a zero. In questo modo il  $\Delta H_f^\circ$  di  $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$  coincide con il  $\Delta H_f^\circ$  di  $\text{HBr}_{(\text{aq})}$ . Sottraendo poi questo valore dal  $\Delta H_f^\circ$ , per esempio, di  $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$  si può calcolare il  $\Delta H_f^\circ$  di  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  e così via. (IV – Vera) (Risposta A)

**21.** Indicare quale dei seguenti atomi è diamagnetico

- A) Ca  
 B) O  
 C) Cl  
 D) Sc

**21. Soluzione**

L'ossigeno ( $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ ), il cloro ( $3s^2 2p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$ ), lo scandio ( $4s^2 3d^1$ ), hanno elettroni spaiati e quindi sono paramagnetici.

Mentre il Ca ( $[\text{Ar}] 4s^2$ ) non ha elettroni spaiati, quindi è diamagnetico. (Risposta A)

**22.** Indicare in quale livello energetico ( $n$ ) sono permessi al massimo 32 elettroni.

- A)  $n = 2$                       B)  $n = 3$                       C)  $n = 4$                       D)  $n = 5$

**22. Soluzione**

Con  $n = 2$  ci sono orbitali  $2s$  e  $2p$  che possono ospitare  $2 + 6 = 8$  elettroni

Con  $n = 3$  ci sono orbitali  $3s$ ,  $3p$  e  $3d$  che possono ospitare  $2 + 6 + 10 = 18$  elettroni

Con  $n = 4$  ci sono orbitali  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  e  $4f$  che possono ospitare  $2 + 6 + 10 + 14 = 32$  elettroni. (Risposta C)

**23.** Il 6 marzo 1869 Mendeleev presentò la relazione: "L'interdipendenza fra le proprietà degli elementi" in cui riportava per la prima volta gli elementi in una tabella che riusciva a prevedere le proprietà di elementi non ancora scoperti. In quell'occasione Mendeleev dispose gli elementi in base alla sequenza crescente di:

- A) numero atomico  
 B) massa atomica  
 C) numero di ossidi  
 D) potenziale di prima ionizzazione

**23. Soluzione**

Nel 1869 le particelle subatomiche, come il protone e il neutrone, non erano ancora note, quindi il concetto di numero atomico era prematuro. In quei primi tentativi di ordinare gli atomi in modo sistematico si poteva utilizzare solo la massa atomica. (Risposta B)

**24.** Indicare quali delle seguenti affermazioni riferite ad un gas ideale sono FALSE

- I. le molecole sono puntiformi
  - II. non vi è dispersione di energia durante gli urti
  - III. le forze di interazione tra le molecole del gas aumentano al diminuire della distanza
  - IV. le molecole del gas hanno un volume proprio trascurabile rispetto al volume totale del gas
  - V. il gas può essere liquefatto per compressione
- A) III  
 B) III, V  
 C) II, III, IV  
 D) III, IV, V

**24. Soluzione**

In un gas ideale le molecole si considerano puntiformi (I – Vera)

Gli urti sono perfettamente elastici (II – Vera)

Le forze di interazione tra le molecole sono trascurabili (III – Falsa)

Le molecole di un gas ideale sono puntiformi e non hanno un volume proprio (IV – Falsa)

Un gas ideale resta tale a qualsiasi pressione e temperatura (V – Falsa) Sono false: III, IV, V (Risposta D)

**25.** Completare la frase : “Il polietilene è un polimero:

- A) derivante dall’etene
- B) derivante dall’etano
- C) contenente dei doppi legami
- D) derivante dall’etino

**25. Soluzione**

Etilene è il nome tradizionale di etene, quindi polietilene è il polimero dell’etene.

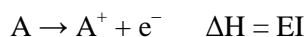
(Risposta A)

**26.** Indicare la configurazione elettronica dell’atomo con energia di prima ionizzazione relativamente più elevata.

- A)  $1s^2 2s^2 2p^5$
- B)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
- C)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
- D)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

**26. Soluzione**

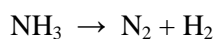
L’energia di prima ionizzazione è l’energia minima richiesta per strappare un elettrone ad un atomo neutro e isolato e trasformarlo in ione positivo.



L’energia di ionizzazione cresce andando verso destra nei periodi o salendo in alto nei gruppi.

Tra gli atomi del problema (F, Mg, Ca, K) quello più a destra e più in alto è  $1s^2 2s^2 2p^5$  (fluoro). (Risposta A)

**27.** Completare la frase: “Ad una determinata temperatura  $T$ , la costante di equilibrio  $K_p$  della seguente reazione (non bilanciata):



- A) diminuisce all’aumentare della pressione
- B) aumenta all’aumentare della pressione
- C) aumenta all’aumentare della concentrazione dell’idrogeno
- D) rimane costante

**27. Soluzione**

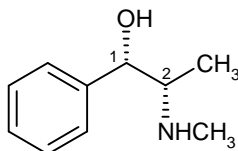
La reazione bilanciata è:  $2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$  Poiché da 2 molecole se ne formano 4, la reazione, condotta a volume costante, produce un aumento di pressione. Se la reazione è all’equilibrio, per rispettare la  $K_p$ , reagisce ad un aumento della pressione in modo da diminuirla, cioè spostandosi verso sinistra.

La  $K_p$ , però, a  $T$  costante, rimane costante.

(Risposta D)

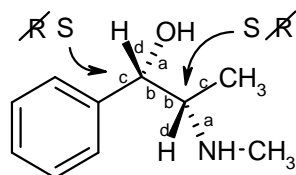


28. La pseudoefedrina è il principio attivo presente in molti medicinali usati per via orale come decongestionanti nasali. Indicare i descrittori di configurazione per i due stereocentri indicati:



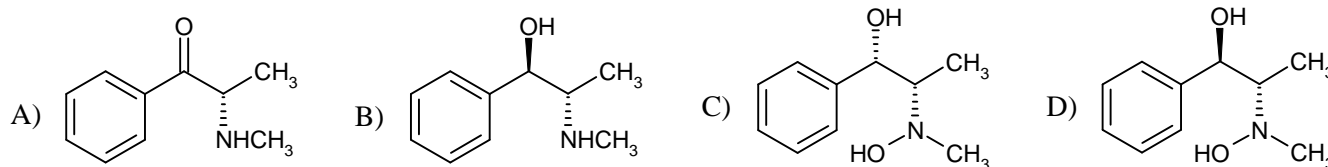
- A) 1*R*, 2*R*  
 B) 1*R*, 2*S*  
 C) 1*S*, 2*R*  
 D) 1*S*, 2*S*

### 28. Soluzione



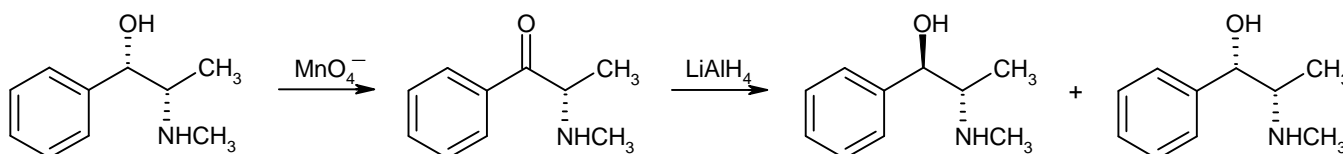
Per entrambi i carboni la rotazione osservata abc è verso destra (*R*), ma va capovolta in *S* perchè il sostituto più leggero d (l'idrogeno) è diretto verso di noi, dal lato opposto a quello convenzionale. La molecola è (1*S*, 2*S*). (Risposta D)

29. Per trattamento blando della pseudoefedrina con una soluzione acida di permanganato diluito si ottiene il metcatinone, una droga ricreativa con effetti eccitanti e stimolanti. Per trattamento del metcatinone con  $\text{LiAlH}_4$  si ottiene un solo prodotto X, un alcaloide delle piante del genere *Ephedra*, avente punto di fusione diverso dalla pseudoefedrina. Indicare il composto X.



### 29. Soluzione

L'ossidazione con permanganato diluito trasforma l'alcol in un chetone. La riduzione con  $\text{LiAlH}_4$  riduce il chetone ad alcol. In teoria dovrebbero formarsi tutti e due i prodotti mostrati qui sotto *R,S* ed *S,S*. Il fatto che si formi un solo prodotto X, con PF diverso da quello di partenza indica che si è formata solo la molecola *R,S* (B) che è un diastereoisomero di *S,S* e quindi ha PF diverso. Probabilmente questioni di ingombro sterico da parte del centro stereogenico con l'azoto rendono un lato della molecola diverso dall'altro. (Risposta B)



30. Indicare la differenza tra semiconduttori e isolanti.

- A) i semiconduttori hanno la banda di valenza semipiena, mentre gli isolanti vuota.  
 B) nei semiconduttori la banda di valenza è sovrapposta a quella di conduzione, mentre negli isolanti c'è un gap energetico.  
 C) i semiconduttori hanno la banda di conduzione semipiena, mentre gli isolanti completamente piena.  
 D) i semiconduttori hanno una piccola differenza tra la banda di valenza e quella di conduzione mentre negli isolanti la differenza è elevata.

### 30. Soluzione

La differenza di energia tra la banda di valenza (o di legame) e quella di conduzione (o di antilegame) è un fattore critico per determinare se una sostanza è conduttore, semiconduttore o isolante.

Nei conduttori le due bande di valenza e conduzione sono contigue. Nei semiconduttori questa differenza di energia è piccola, negli isolanti è elevata. (Risposta D)

**31.** Indicare quali delle seguenti affermazioni sull'ATP è corretta:

- A) una molecola di ATP può perdere due molecole di fosfato per diventare AMP
- B) l'ATP è formato da adenina (Adenine), timina (Thymine) e 3 molecole di fosfato (Phosphate)
- C) l'idrolisi dell'ATP ad ADP è la reazione più energetica tra quelle che avvengono all'interno dell'organismo
- D) l'ATP è l'apoenzima dell'enzima esochinasi, appartenente alla classe delle transferasi

**31. Soluzione**

ATP (adenosina trifosfato) non è un apoenzima (enzima senza il suo coenzima), ma è un coenzima che per idrolisi del legame anidridico libera 30,5 kJ/mol formando AMP e pirofosfato, oppure ADP e fosfato. (Risposta A)

**32.** Indicare quale delle seguenti affermazioni è FALSA:

- A) tra protoni, neutroni, particelle  $\alpha$ , particelle  $\beta$ , le particelle  $\beta$  hanno la minor massa
- B) applicando un campo elettrico ad un fascio di raggi gamma, il raggio viene deviato
- C) la fusione nucleare nel sole converte idrogeno in elio, rilasciando energia
- D) durante un decadimento nucleare, la massa è convertita in energia

**32. Soluzione**

Le particelle  $\alpha$  sono nuclei di elio e quindi sono pesanti. Le particelle  $\beta$  sono elettroni veloci quindi sono le più leggere tra quelle proposte nell'affermazione A che quindi è vera.

L'affermazione B, invece, è falsa perché i raggi  $\gamma$  sono radiazioni elettromagnetiche (come la luce) e non vengono deviate dai campi elettrici. (Risposta B)

**33.** Indicare quali dei seguenti fattori contribuisce ad aumentare la conduttività elettrica in un semiconduttore.

- I. aumento della temperatura
  - II. esposizione alla luce
  - III. drogaggio con impurità
- A) I
  - B) III
  - C) I, III
  - D) I, II, III

**33. Soluzione**

L'aumento di temperatura manda più elettroni nella banda di conduzione dei semiconduttori e quindi ne aumenta la conduttività (I – Vera)

Anche l'esposizione alla luce può mandare elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione aumentando la conduttività dei semiconduttori (II – Vera)

Il drogaggio del semiconduttore non tanto con generiche impurità, ma con atomi come As o Ga, che hanno un elettrone di valenza in più o in meno, aumenta il numero di portatori di carica negativi o positivi aumentando la conduttività. Si ottengono così semiconduttori drogati, rispettivamente, di tipo *n* o *p*. (III – Vera)

Le affermazioni vere sono: I, II, III. (Risposta D)

**34.** Indicare l'espressione corretta per il calcolo del calore di formazione (Q) del fluoruro di sodio, avendo a disposizione i seguenti dati termochimici:

S = calore di sublimazione del sodio

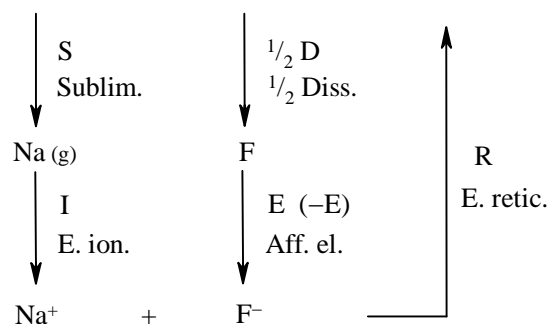
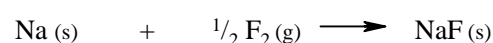
I = energia di ionizzazione del sodio

D = energia di dissociazione del fluoro

E = affinità elettronica del fluoro

R = energia reticolare

- A)  $Q = S + I + \frac{1}{2} D - E - R$
- B)  $Q = S + I + D - E - R$
- C)  $Q = S + I - \frac{1}{2} D - E - R$
- D)  $Q = S + I + \frac{1}{2} D + E - R$

**34. Soluzione**

modificata:  $Q = S + I + \frac{1}{2} D - E - R$

La reazione può essere scomposta come è mostrato qui a lato:

Il calore di formazione Q di NaF può essere calcolato come somma dei calori dei processi elementari:

$$Q = S + I + \frac{1}{2} D + E - R \quad (\text{Risposta D})$$

Dove con le energie indicate si intende il  $\Delta H$  di ogni passaggio.

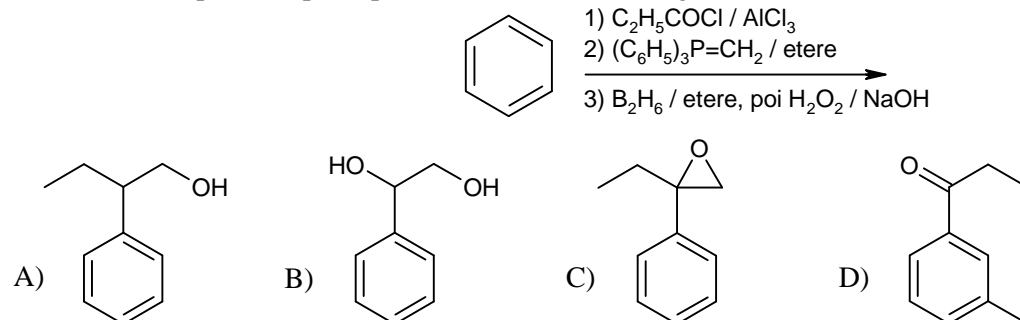
Nei libri di testo, però, vi sono due diverse convenzioni per l'affinità elettronica. In alcuni testi si intende (come mostrato qui sopra)

$E_{ae} = \Delta H$  del processo di formazione dello ione negativo, mentre in altri si intende l'energia liberata in quel processo,  $E_{ae} = -\Delta H$ .

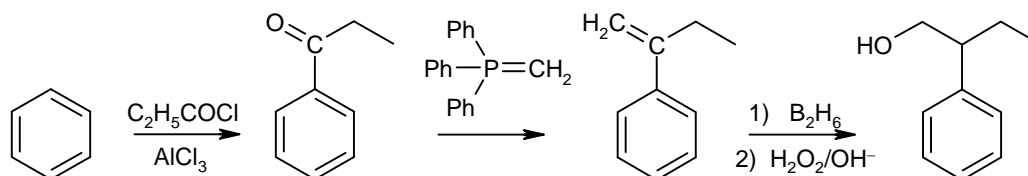
In questo esercizio non si dice quale delle due convenzioni va usata. In questa seconda ipotesi, l'espressione di Q va così

(Risposta A)

**35.** Indicare il prodotto principale che si ottiene dalla seguente sintesi:

**35. Soluzione**

La prima reazione è una acilazione di Friedel Craft che forma un chetone aromatico, la seconda è una reazione di Wittig con le ilidi del fosforo che trasforma il chetone in un alchene, la terza reazione è una idroborazione-ossidazione che trasforma l'alchene in un alcol anti-Markovnikov. (Risposta A)



**36.** Indicare il pH che si ha durante la titolazione di  $\text{NaClO}_3$  (100 mL, 1,000 M) con  $\text{HCl}$  1,000 M, dopo l'aggiunta di 50 mL di acido. ( $K_b(\text{NaClO}_3) = 3,6 \cdot 10^{-7}$ )

- A) 6,21  
B) 6,45  
C) 7,55  
D) 7,79

**36. Soluzione**

La reazione è:  $\text{ClO}_3^- + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{Cl}^-$

Moli iniziali (mol)      0,1      0,05      0      0

Moli finali (mol)      0,05      0      0,05      0,05

Il pH di una soluzione tampone è:  $pH = pK_a - \log \frac{[\text{HClO}_3]}{[\text{ClO}_3^-]}$

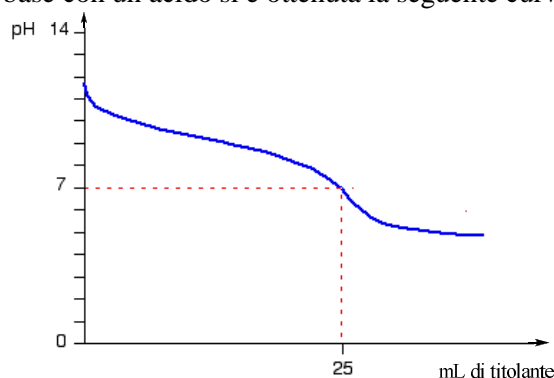
poiché l'acido debole e la sua base coniugata sono presenti in uguale concentrazione, ci troviamo di fronte ad una soluzione tampone ottimale:  $pH = pK_a - \log 1$  cioè  $pH = pK_a$ .

Dato che  $K_b = 3,6 \cdot 10^{-7}$        $pK_b = 6,44$        $pK_a = 14 - pK_b$        $pK_a = 14 - 6,44$        $pK_a = 7,56$

Il pH della soluzione è quindi  $pH = 7,56$ .

(Risposta C)

37. Durante la titolazione di una base con un acido si è ottenuta la seguente curva di titolazione:



Si può quindi dedurre che si tratta della titolazione di:

- A) base debole con acido forte
- B) base forte con acido debole
- C) base forte con acido forte
- D) base debole con acido debole

### 37. Soluzione

Dal grafico si vede che prima del punto equivalente la variazione di pH è tamponata attorno a pH 8,5 quindi la base titolata è debole. A 12,5 mL di titolante aggiunto esisteva il tampone base/baseH<sup>+</sup>.

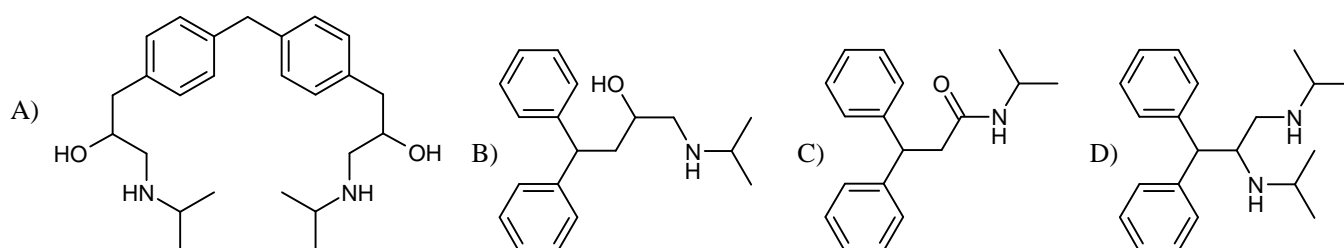
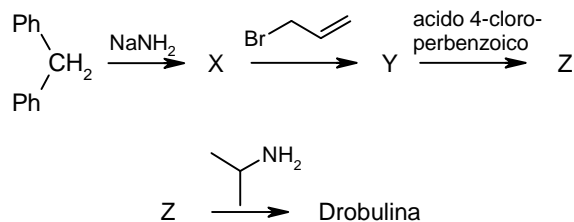
Il punto equivalente è a pH 7, questo significa che la forza della base e dell'acido sono uguali.

Dopo il punto equivalente si osserva una seconda zona tamponata attorno a pH 5 questo conferma che anche l'acido titolante è debole. Alla fine è presente il tampone HA/A<sup>-</sup>.

Quindi la titolazione è base debole con acido debole.

(Risposta D)

38. La Drobulina è una molecola utilizzata per la prevenzione e trattamento delle aritmie cardiache. Indicare la corretta struttura della Drobulina, prodotto finale della seguente breve sequenza sintetica.

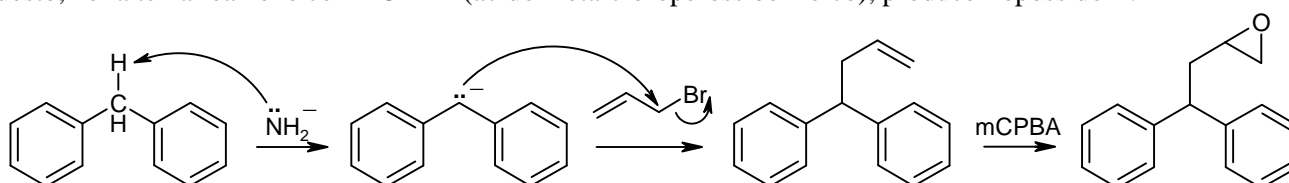


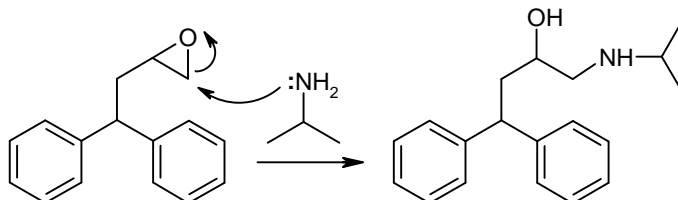
### 38. Soluzione

Nella prima reazione la sodioamide strappa l'idrogeno acido nella posizione doppiamente benzilica formando il carbanione X stabilizzato per risonanza.

Nella seconda reazione il carbanione attacca con una SN2 il bromuro di allile (80 volte più reattivo verso le SN2 di un alogenuro primario) formando l'alchene Y.

Questo, nella terza reazione con mCPBA (acido meta-cloroprossibenzoico), produce l'epossido Z.



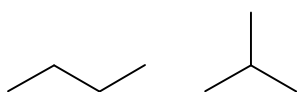


Nell'ultima reazione la 2-propanammina apre l'anello epossidico attaccando con una SN2 il carbonio meno ingombrato. (Risposta B)

39. Un composto organico ha massa molare pari a 58 g/mol e formula minima  $C_2H_5$ . Indicare quante possibili differenti strutture possono esistere per questo composto.

- A) due  
B) tre  
C) quattro  
D) cinque

### 39. Soluzione



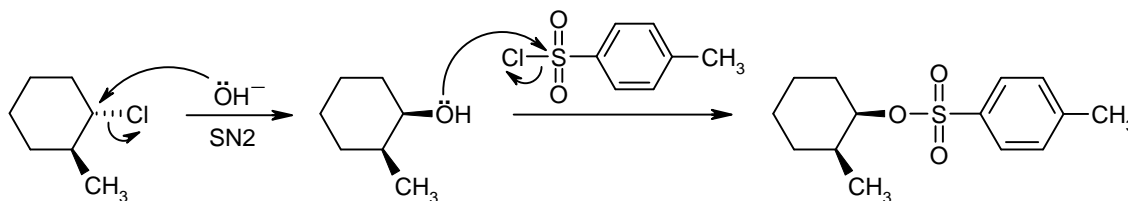
La massa molare della formula minima  $C_2H_5$  è:  $24 + 5 = 29$  g/mol.  
Dato che  $58/29 = 2$ , il composto dato è il doppio della formula minima:  $C_4H_{10}$ .  
Gli isomeri di  $C_4H_{10}$  sono solo due: butano e 2-metilpropano. (Risposta A)

40. Il *trans*-1-cloro-2-metil-cicloesano reagisce con sodio idrossido per dare un composto X. Il composto X reagisce con il p-toluensolfonilcloruro (tosilcloruro) in presenza di trietilammina per dare il composto Y. Indicare quale tra i seguenti è il composto Y.

- A) *cis*-1-cloro-2-metil-cicloesano  
B) *trans*-1-cloro-2-metil-cicloesano  
C) *cis*-2-metil-1-tosil-cicloesano  
D) *trans*-2-metil-1-tosil-cicloesano

### 40. Soluzione

La prima reazione con  $OH^-$  è una SN2 che procede con inversione di configurazione e produce un alcol con i due sostituenti in posizione *cis*. La successiva reazione col tosilcloruro non altera la configurazione dei carboni dell'anello del cicloesano, quindi, si ottiene *cis*-2-metil-1-tosilcicloesano. (Risposta C)



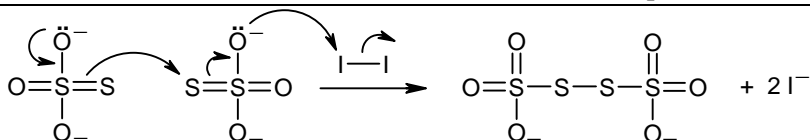
41. Un campione impuro contenente  $K_2Cr_2O_7$  avente massa di 1,01 g è stato sciolto in acido solforico diluito e portato a volume in un matraccio da 250 mL. Un'aliquota di 25 mL viene messa in una beuta, si aggiunge un eccesso di ioduro di potassio e l'indicatore. La soluzione assume un colore blu intenso. Si titola con una soluzione di tiosolfato di sodio 0,10 M.

Dopo aver aggiunto 20,0 mL di titolante, la soluzione diventa incolore. Calcolare la percentuale di impurezze presenti nel campione (le impurezze non interferiscono con l'analisi).

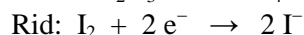
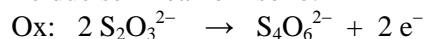
- A) 3,0 %  
B) 4,6 %  
C) 9,2 %  
D) 10,0 %

**41. Soluzione**

La reazione del tiosolfato con lo iodio è:



Le due semireazioni sono:



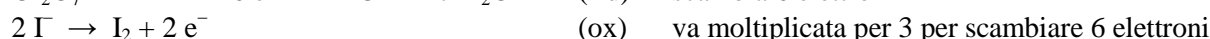
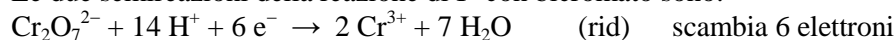
Sommando membro a membro si ottiene:  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

per ogni molecola di  $\text{I}_2$  ridotta servono due molecole di tiosolfato.

Le moli di  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  usate per la titolazione sono:  $20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3}$  mol,

Le moli di  $\text{I}_2$  titolate sono la metà:  $10^{-3}$  mol

Le due semireazioni della reazione di  $\text{I}^-$  con bicromato sono:



Moltiplicando per 3 e sommando membro a membro si ha:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{I}_2$

Le molecole di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sono 1/3 di quelle di  $\text{I}_2$ , quindi sono  $10^{-3}/3$  cioè  $3,33 \cdot 10^{-4}$  mol di  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in 25 mL.

In 250 mL le moli di bicromato sono 10 volte di più:  $3,33 \cdot 10^{-3}$  mol.

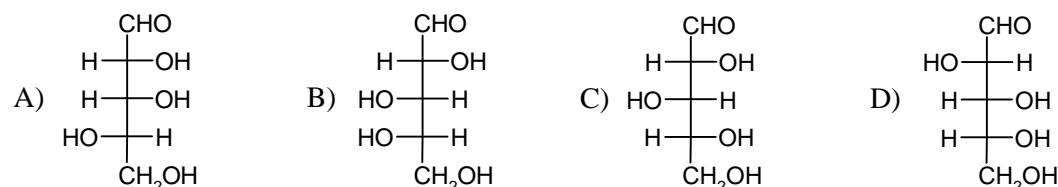
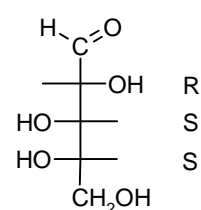
Dato che  $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,2$  g/mol, la massa di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nel campione è:  $294,2 \cdot 3,33 \cdot 10^{-3} = 0,9806$  g.

Il campione impuro iniziale pesava 1,01 g quindi conteneva  $1,01 - 0,9806 = 0,0294$  g di impurità.

Queste rappresentano il  $0,0294/1,01 = 2,91\%$  in massa.

(Risposta A)

**42.** Il (+)-arabinosio è il (2R,3S,4S)-aldopentoso. Indicare la struttura seguente del (+)-arabinosio.

**42. Soluzione**

Ricordiamo che, negli aldosi, i carboni con l'OH a destra hanno configurazione R se la molecola è disegnata verticale con il gruppo aldeidico in alto.

L'aldopentoso (2R,3S,4S) è quello disegnato qui a fianco: L-arabinosio. (Risposta B)

Si deve ricordare che l'indicazione (+) non ha niente a che fare con la notazione D.

(+) si riferisce al verso di rotazione della luce polarizzata che attraversa il campione in un polarimetro, mentre

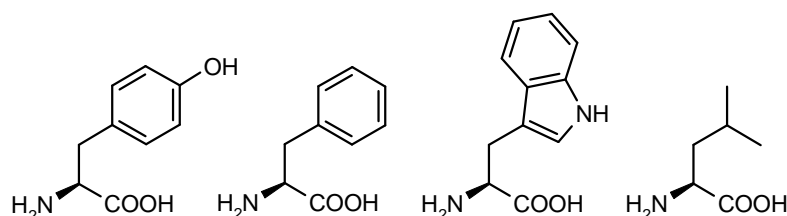
(D) si riferisce alla configurazione assoluta dell'ultimo centro stereogenico.

In questo caso il (+)-arabinosio è L-arabinosio.

**43.** Dall'idrolisi totale di un esapeptide si è stabilito che contiene Ala, Gly, Phe e Val. Sia l'amminoacido N-terminale che quello C-terminale sono Val.

Per trattamento dell'esapeptide con chimotripsina si ottengono due tripeptidi entrambi aventi Val come amminoacido N-terminale. Dall'idrolisi parziale si è identificato un frammento Ala-Val.

La chimotripsina scinde un peptide dal lato C-terminale di uno dei seguenti amminoacidi:



Stabilire la sequenza dell'esapeptide.

A) Val-Gly-Phe-Val-Ala-Val

B) Val-Ala-Phe-Val-Gly-Val

C) Val-Gly-Ala-Val-Phe-Val

D) Val-Phe-Val-Gly-Ala-Val

**43. Soluzione**

L'esapeptide contiene 6 amminoacidi (Aa). L'analisi ha rivelato che contiene quattro Aa diversi: Ala, Gly, Phe, Val, quindi 2 Aa sono ripetuti.

Sia l'Aa N-terminale (a sinistra) che quello C-terminale (a destra) sono Val, quindi la sequenza è:  
Val1-Aa2-Aa3-Aa4-Aa5-Val6

L'idrolisi con chimotripsina, un enzima che taglia i peptidi sul carbossile degli Aa apolari (in questo caso Phe), produce due tripeptidi, entrambi hanno Val come Aa N-terminale, quindi Aa3 è Phe e Aa4 è Val:

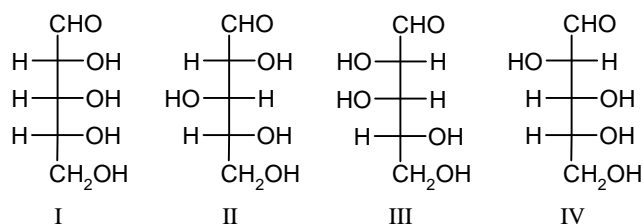


L'identificazione di un frammento Ala-Val chiarisce che Aa5 è Ala, quindi Aa2 deve essere Gly.

La sequenza dell'esapeptide è così determinata: Val1-Gly2-Phe3-Val4-Ala5-Val6 (Risposta A)

**44.** Due aldopentosi X e Y danno lo stesso osazone. Per ossidazione di X con acido nitrico diluito si ottiene un composto otticamente attivo.

Dalla degradazione di Ruff di Y si ottiene un tetrosio, il quale per trattamento con acido nitrico diluito dà un composto otticamente attivo. Indicare X e Y tra i seguenti aldosi.

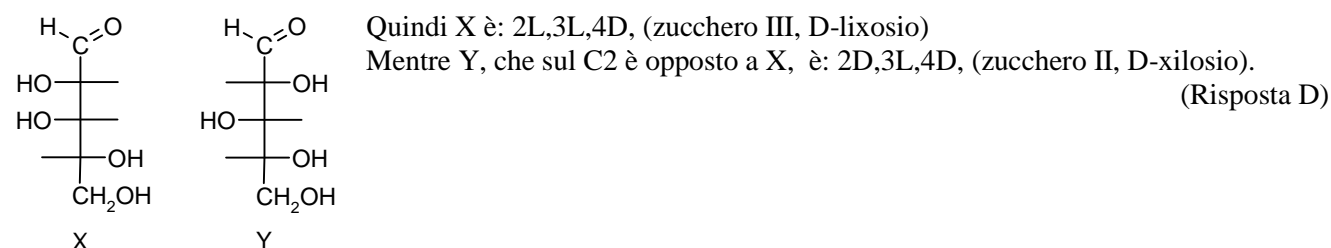
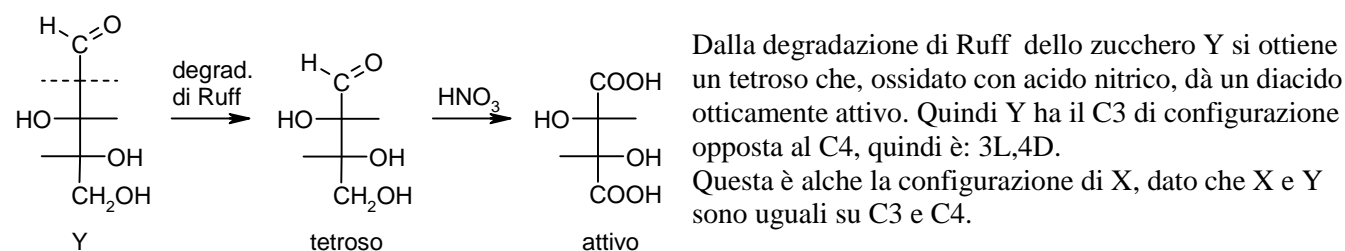
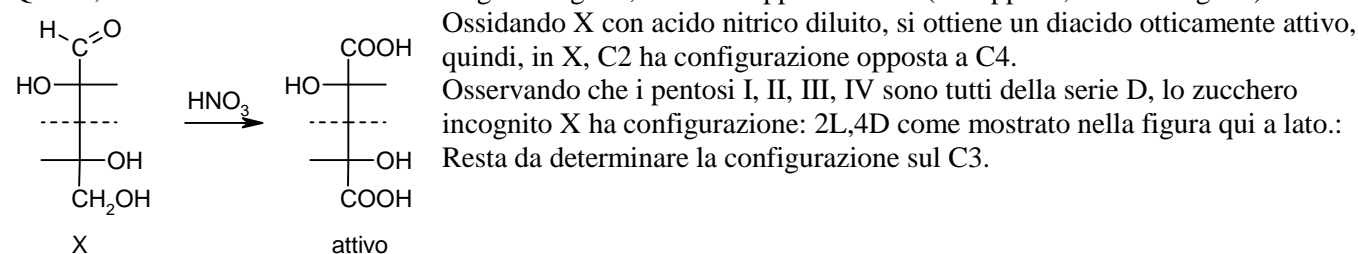


- A) X = I      Y = IV  
 B) X = IV      Y = I  
 C) X = II      Y = III  
 D) X = III      Y = II

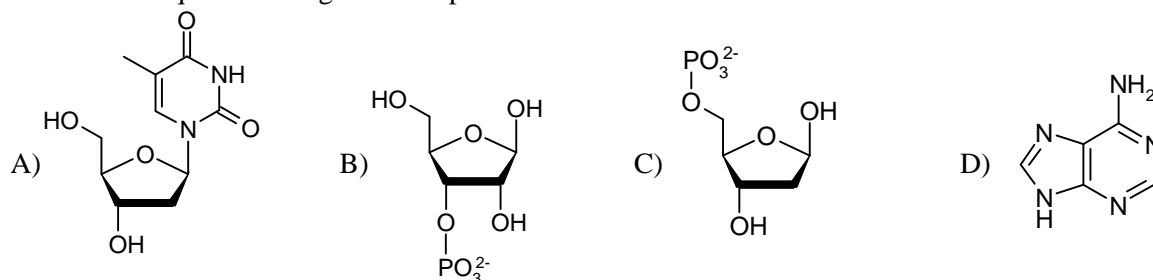
**44. Soluzione**

Dato che formano lo stesso osazone, X e Y sono epimeri sul C2: nell'osazone, infatti, si perde la configurazione del C2 dato che viene ossidato.

Quindi, X e Y hanno tutti i centri stereogenici uguali, ma sono opposti sul C2 (C2 opposti, C3 e C4 uguali).



45. Indicare quale tra i seguenti composti è un nucleoside.



#### 45. Soluzione

Un nucleoside è costituito da una molecola di ribosio legato ad una base azotata. La molecola A è l'unica che risponde a questo requisito e si tratta di timidina (deossiribosio + timina) un nucleoside del DNA. (Risposta A)

46. Indicare quale delle seguenti affermazioni generali sui lipidi è corretta.

- A) i lipidi sono generalmente solubili in acqua e insolubili in solventi organici  
 B) i lipidi sono generalmente insolubili in acqua e solubili in solventi organici  
 C) tutti i lipidi hanno due o più anelli fusi insieme  
 D) i lipidi hanno generalmente un'elevata percentuale in peso di ossigeno (> 40 %)

#### 46. Soluzione

I lipidi, per definizione, sono molecole che non hanno un gruppo funzionale caratteristico, ma sono accomunati dalla proprietà di essere insolubili in acqua e solubili in un solvente organico come cloroformio. (Risposta B)

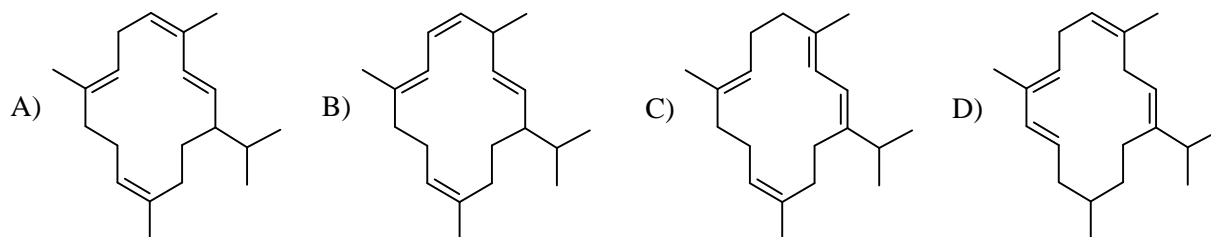
47. Il cembrene, un idrocarburo di formula  $C_{20}H_{32}$ , ha una lunghezza d'onda massima di assorbimento all'UV di 240 nm.

Per idrogenazione di tutti i doppi legami si ottiene: 4-isopropil-1,7,11-trimetil-ciclotetradecano.

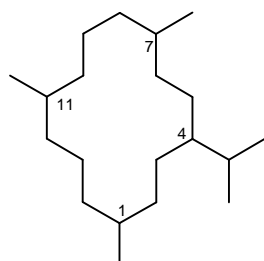
Per ozonolisi del cembrene seguita da trattamento con Zn e  $H_3O^+$  si ottengono quantità equimolari di:



Indicare la struttura del cembrene.



#### 47. Soluzione

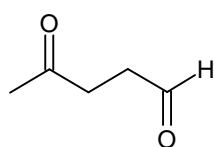


Il cembrene dopo riduzione dei doppi legami diventa:

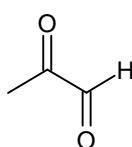
4-isopropil-1,7,11-trimetilciclotetradecano,

cioè ha la struttura di atomi di carbonio mostrata qui a lato.

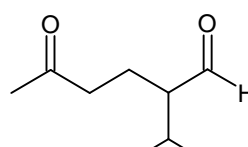
Dalla reazione di ozonolisi seguita da idrolisi in presenza di Zn si ottengono i seguenti quattro frammenti:



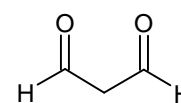
a



b



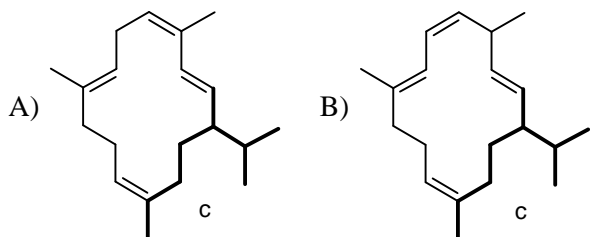
c



d

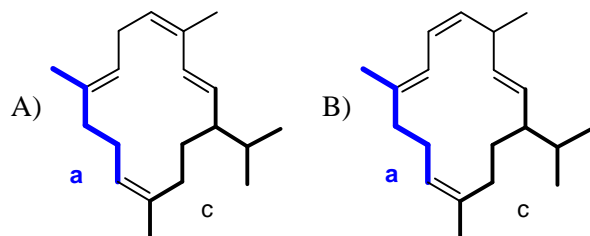


I frammenti vanno riuniti unendo tra loro i doppi legami dei carbonili C=O che così diventano doppi legami C=C.

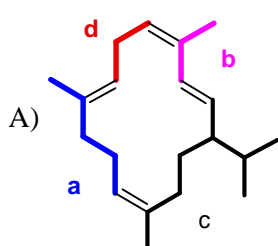


Cominciamo cercando le strutture che contengono il frammento *c*, che è facilmente riconoscibile per la presenza del sostituente isopropilico.

Solo le strutture A e B contengono il frammento *c*, evidenziato in grassetto nella figura qui a lato.



Entrambe le strutture A e B contengono anche il frammento *a* evidenziato in blu nella figura qui a lato.



Solo la struttura A, però, contiene i frammenti *b* e *d*, entrambi di 3 carboni.

Nella struttura B, invece, i due frammenti sarebbero stati di 4 e 2 carboni.

La molecola di cembrene, quindi, è la A.

(Risposta A)

48. Indicare quale dei seguenti metodi non è un metodo per la determinazione dei cloruri nell'acqua:

- A) metodo di Mohr (indicatore:  $K_2CrO_4$ )
- B) metodo di Fajans (indicatore: fluoresceina)
- C) metodo di Suzuki (indicatore:  $KIO_3$ )
- D) metodo di Volhard (indicatore:  $Fe(NO_3)_3$ )

#### 48. Soluzione

I metodi di Mohr, Fajans e Volhard servono alla determinazione dei cloruri nell'acqua. Il metodo di Mohr prevede di titolare gli ioni  $Cl^-$  con  $AgNO_3$ , che precipita come  $AgCl$  e, dopo il punto equivalente, in presenza dell'indicatore  $K_2CrO_4$ , precipita come  $Ag_2CrO_4$  rosso.

La reazione di Suzuki, invece, è un'importante reazione per la sintesi di molecole organiche complesse, che consente di unire tra loro due catene di carboni usando il palladio come catalizzatore.

(Risposta C)

49. Una soluzione preparata sciogliendo 0,40 g di un polipeptide in 1,0 L di acqua ha una pressione osmotica di 498,5 Pa alla temperatura di 300 K.

Indicare la massa molare del polipeptide.

- A)  $2,0 \cdot 10^3$  g/mol
- B)  $2,0 \cdot 10^4$  g/mol
- C)  $2,0 \cdot 10^6$  g/mol
- D)  $2,5 \cdot 10^6$  g/mol

#### 49. Soluzione

Per la pressione osmotica vale la legge dei gas:  $PV = nRT$ . La pressione è  $498,5/1,013 \cdot 10^5 = 4,92 \cdot 10^{-3}$  atm. Dai dati a disposizione si può ricavare  $n$ , il numero di moli del peptide in soluzione.

$$n = \frac{PV}{RT} \quad n = \frac{4,92 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{0,0821 \cdot 300} \quad \text{si ottiene } n = 1,998 \cdot 10^{-4} \text{ mol (peptide)}$$

$$MM_{(\text{peptide})} = 0,4/1,998 \cdot 10^{-4} \quad MM_{(\text{peptide})} = 2002 \text{ g/mol} \quad (2,0 \cdot 10^3 \text{ g/mol})$$

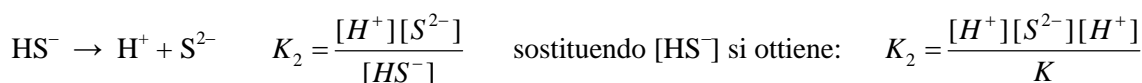
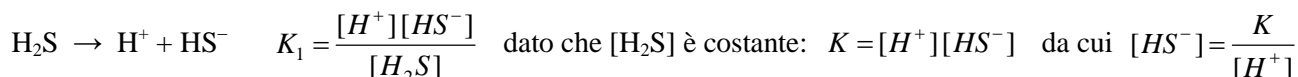
(Risposta A)

**50.** In chimica analitica, per la precipitazione selettiva di solfuri di metalli si usa spesso l'acido solfidrico, ottenuto in forma gassosa e gorgogliato nella soluzione contenenti i metalli. Una soluzione satura di  $H_2S$  ha una concentrazione molare di circa 0,1 mol/L. L'acido solfidrico è un acido diprotico avente due diverse costanti di dissociazione  $K_1$  e  $K_2$ . A 25 °C si ha che  $K_1 \cdot K_2 = 6,8 \cdot 10^{-23}$ . La concentrazione dello ione  $S^{2-}$  è pH dipendente. Ad esempio, a pH = 1 la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$  in una soluzione satura di  $H_2S$  è di  $6,8 \cdot 10^{-22}$  mol/L. Indicare la relazione che lega la concentrazione di ioni solfuro con il pH di una soluzione satura di  $H_2S$ .

- A)  $[S^{2-}]$  è direttamente proporzionale ad  $[H^+]$   
 B)  $[S^{2-}]$  è direttamente proporzionale alla radice quadrata di  $[H^+]$   
 C)  $[S^{2-}]$  è inversamente proporzionale al quadrato di  $[H^+]$   
 D)  $[S^{2-}]$  è inversamente proporzionale alla radice quadrata di  $[H^+]$

### 50. Soluzione

Le due reazioni di dissociazione di  $H_2S$ , in soluzione satura, sono:



Da cui si ricava  $[S^{2-}]$   $[S^{2-}] = \frac{K K_2}{[H^+]^2}$   $[S^{2-}]$  è inversamente proporzionale a  $[H^+]^2$ . (Risposta C)

**51.** Indicare quale delle seguenti affermazioni è FALSA:

- A) esistono elettrodi a membrana per diversi ioni quali ad esempio:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Li^+$ ...  
 B) l'elettrodo a vetro per la misura del pH è un elettrodo a membrana  
 C) esistono elettrodi in cui la membrana è costituita da un singolo cristallo, come ad esempio  $LaCl_3$  drogato con  $Eu(II)$   
 D) l'elettrodo di riferimento comunemente usato per la misura del pH è quello standard a idrogeno

### 51. Soluzione

Le prime tre affermazioni sono corrette. L'affermazione D è errata perchè l'elettrodo ad idrogeno è quello di riferimento perchè ha potenziale standard  $E^0 = 0$ , ma non è usato correntemente perchè è poco pratico e dà misure poco riproducibili. Come elettrodo di riferimento sperimentale si usa quello a calomelano saturo che, avendo una superficie dell'elettrodo molto vasta, ha sovratensioni trascurabili e un potenziale stabile. (Risposta D)

**52.** La Whewellite è un minerale composto da ossalato di calcio idrato ( $CaC_2O_4 \cdot x H_2O$ ).

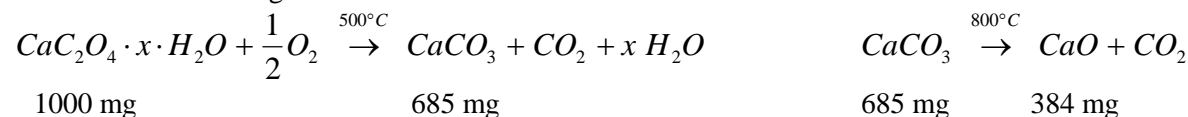
Per riscaldamento di 1 g di Whewellite a 500 °C si ottengono 685 mg di un sale di calcio anidro.

Per riscaldamento successivo a 800 °C si ottengono 384 mg di residuo e si libera esclusivamente  $CO_2$ . Indicare il valore di  $x$  nella formula minima della Whewellite.

- A)  $x = 1$   
 B)  $x = 2$   
 C)  $x = 3$   
 D)  $x = 4$

### 52. Soluzione

Le reazioni che avvengono sono:



Il problema può essere risolto considerando solo la prima reazione.

Le masse molari sono:  $M(CaC_2O_4) = 128$  g/mol;  $M(CaCO_3) = 100$  g/mol.

Le moli ottenute di  $CaCO_3$  sono:  $685/100 = 6,85$  mmol.

La massa dell'ossalato nel minerale è:  $6,85 \cdot 128 = 876$  mg ( $CaC_2O_4$ ).

La massa di acqua nel minerale è:  $1000 - 876 = 123$  mg ( $H_2O$ ).

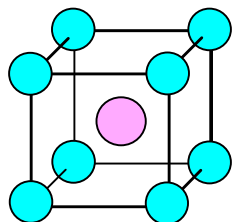
La massa di  $H_2O$  per ogni millimole di ossalato è  $123/6,85 = 18$  mg quindi:  $18/18 = 1$  mmol di  $H_2O$ .

Il rapporto in moli ossalato : acqua è 1:1. Il minerale è  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ . (Risposta A)

53. Il sodio cristallizza secondo la struttura cubica a corpo centrato. Sapendo che il raggio atomico del sodio è  $1,84 \cdot 10^{-10}$  m, calcolarne la densità.

- A)  $498 \text{ kg m}^{-3}$       B)  $995 \text{ kg m}^{-3}$       C)  $7962 \text{ kg m}^{-3}$       D)  $1024 \text{ kg m}^{-3}$

### 53. Soluzione



Nella struttura cubica a corpo centrato (bcc) ci sono 8 atomi sugli 8 vertici e un atomo nel centro del cubo:

Solo 1/8 di ogni atomo sui vertici è contenuto all'interno del cubo (ogni atomo sugli vertici è immerso in 8 cubi, 4 nella metà inferiore e 4 in quella superiore).

Quindi all'interno del cubo c'è un atomo  $(8/8)$  sui vertici.

L'atomo nel centro del cubo appartiene per intero al cubo.

In totale, il cubo contiene due atomi (uno sui vertici e uno nel centro).

La densità è la stessa sia a livello macroscopico, sia a livello microscopico, quindi la densità vale:

$$d = \frac{\text{massa della cella elementare}}{\text{volume della cella elementare}} \quad d = \frac{2 \text{ massa}_{\text{Na}}}{l^3}$$

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

Questa misura  $l\sqrt{3}$  come si ricava applicando il teorema di Pitagora al triangolo ABC di lati  $l$ ,  $l\sqrt{2}$ ,  $l\sqrt{3}$ .

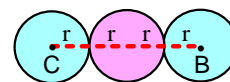
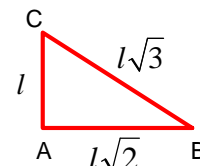
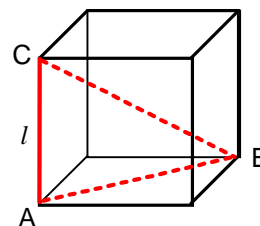
I tre atomi di sodio si toccano lungo la diagonale CB sulla quale dispongono 4 raggi,

per cui si può scrivere:  $l\sqrt{3} = 4r$  da cui  $l = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

Ora si può calcolare la densità sapendo che  $r = 1,84 \cdot 10^{-8}$  cm:

$$d = \frac{2 \text{ massa}_{\text{Na}}}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \quad d = 2 \text{ massa}_{\text{Na}} \left(\frac{\sqrt{3}}{4r}\right)^3 \quad d = \frac{2 \cdot 23}{6,022 \cdot 10^{23}} \frac{5,2}{64 \cdot 6,23 \cdot 10^{-24}}$$

$$d = 0,996 \text{ g/cm}^3.$$



(Risposta B)

54. La struttura del cesio metallico a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm è cubica a corpo centrato (bcc). Alla stessa temperatura, ma a elevata pressione, il cesio ha una transizione di fase ad una struttura più densa della bcc. Indicare la struttura del cesio ad alta pressione.

- A) amorfa      B) cubica a facce centrate      C) esagonale semplice      D) cubica semplice

### 54. Soluzione

Tra quelle proposte, la struttura cubica facce centrate (fcc) è la più densa in particolare è più densa della cubica corpo centrata (bcc). Per dimostrarlo basta un semplice calcolo. (Risposta B)

Nella struttura fcc ci sono 4 atomi nel cubo elementare (1 sugli spigoli e 3 sulle facce). Il massimo impaccamento è lungo la diagonale della faccia che misura  $l\sqrt{2}$ . I 3 atomi (di massa  $m$ ) disposti lungo la diagonale vi appoggiano 4 raggi per cui vale  $l\sqrt{2} = 4r$  da cui  $l = 4r/\sqrt{2}$ .

$$\text{La densità quindi vale } d = \frac{4m}{l^3} \quad d = \frac{4m}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} \quad d = \frac{4m\sqrt{2}^3}{64r^3} \quad d = 0,177 \frac{m}{r^3}$$

Nella struttura bcc ci sono 2 atomi nel cubo elementare (1 sugli spigoli e 1 nel corpo).

Il massimo impaccamento è lungo la diagonale maggiore che misura  $l\sqrt{3}$ .

I 3 atomi (di massa  $m$ ) lungo la diagonale vi appoggiano 4 raggi per cui vale  $l\sqrt{3} = 4r$  da cui  $l = 4r/\sqrt{3}$ .

$$\text{La densità vale } d = \frac{2m}{l^3} \quad d = \frac{2m}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \quad d = \frac{2m\sqrt{3}^3}{64r^3} \quad d = 0,162 \frac{m}{r^3} \quad \text{La struttura fcc è più densa del 9,3 \%}.$$

55. Indicare il numero di cifre significative (C.S.) presenti in ciascuno dei seguenti numeri ammettendo che essi indichino quantità misurate:

4,003;  $6,023 \cdot 10^{23}$ ; 5000; 0,00134.

- A) 4, 4, (1,2,3 o 4, la rappresentazione è ambigua e poteva essere evitata scrivendo  $5,000 \cdot 10^3$ , 4 C.S.), 3  
 B) 3, 3, 4, 5  
 C) 4, 27, (1,2,3 o 4, la rappresentazione è ambigua e poteva essere evitata scrivendo  $5,0 \cdot 10^3$ , 2 C.S.), 3  
 D) 4, 23, (1,2,3 o 4, la rappresentazione è ambigua e poteva essere evitata scrivendo  $5,00 \cdot 10^3$ , 3 C.S.), 3

### 55. Soluzione

Il numero di cifre significative nei quattro numeri dati è: 4, 4, (1, 2, 3, o 4), 3

(Risposta A)

56. Calcolare la lunghezza d'onda massima della luce necessaria per rompere il legame tra due atomi di bromo in un molecola di  $\text{Br}_2$ . L'energia di legame di Br-Br è  $193 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- A)  $6,19 \cdot 10^{-7} \text{ m}$   
 B)  $1,03 \cdot 10^{-30} \text{ m}$   
 C)  $1,98 \cdot 10^{-28} \text{ m}$   
 D)  $1,93 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

### 56. Soluzione

Il problema può essere risolto senza calcoli notando che A è la sola lunghezza d'onda visibile.

Per esercizio applichiamo la relazione  $E = h \nu$  cioè  $E = \frac{h c}{\lambda}$  da cui  $\lambda = \frac{h c}{E}$  sostituendo i valori si ha:

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 300 \cdot 10^6}{193 \cdot 10^3} \quad \lambda = 6,20 \cdot 10^{-7} \text{ m (620 nm).} \quad \text{(Risposta A)}$$

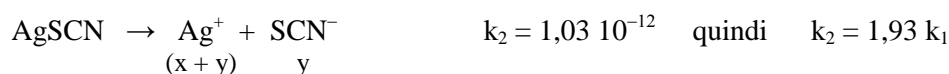
57. Indicare le concentrazioni degli ioni presenti all'equilibrio in una soluzione contemporaneamente satura di AgBr e AgSCN noti i valori dei rispettivi prodotti di solubilità ( $K_{ps}$ ):

$K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,35 \cdot 10^{-13}$   $K_{ps}(\text{AgSCN}) = 1,03 \cdot 10^{-12}$

- A)  $[\text{Ag}^+] = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 4,28 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\text{SCN}^-] = 8,24 \cdot 10^{-7} \text{ M}$   
 B)  $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\text{SCN}^-] = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ M}$   
 C)  $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = 1,01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 5,29 \cdot 10^{-7} \text{ M}$   
 D)  $[\text{Ag}^+] = 1,74 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\text{SCN}^-] = 1,01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

### 57. Soluzione

Avvengono le due reazioni:



Valgono le due relazioni:  $(x+y)x = k_1$  e  $(x+y)y = k_2$

$$(x+y) = \frac{k_1}{x} \quad \text{sostituendo nella seconda relazione:} \quad \frac{k_1}{x} y = k_2 \quad \frac{y}{x} = \frac{k_2}{k_1} \quad \frac{y}{x} = 1,93 \quad y = 1,93 x$$

$$\text{sostituendo nella prima relazione:} \quad (x + 1,93 x) x = k_1 \quad 2,93 x^2 = k_1 \quad x = \sqrt{\frac{k_1}{2,93}} \quad x = \sqrt{\frac{5,35 \cdot 10^{-13}}{2,93}}$$

$$x = 4,27 \cdot 10^{-7} \quad y = 8,24 \cdot 10^{-7} \quad x + y = 12,51 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Quindi} \quad \text{Br}^- = 4,27 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{SCN}^- = 8,24 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{Ag}^+ = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

(Risposta A)

58. Indicare quale delle seguenti non è una sostanza madre, utilizzata per standardizzare altre soluzioni.

- A)  $\text{KMnO}_4$   
 B)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$   
 C) KHP (potassio idrogenoftalato)  
 D) TRIS (*tris*-(idrossimetil)amminometano)

### 58. Soluzione

Il permanganato contiene sempre tracce di  $\text{MnO}_2$  perchè, essendo un forte ossidante ed essendo sensibile alla luce, si può degradare anche in minima parte durante le operazioni per preparare una soluzione a concentrazione nota o durante la sua conservazione. Per questo motivo non è una sostanza madre che può essere dosata per pesata. Le sue soluzioni vanno titolate con una sostanza madre a titolo noto, generalmente ossalato.

Dopo questa determinazione del titolo, il permanganato può essere conservato per breve tempo e usato per le titolazioni. (Risposta A)

59. Una soluzione acquosa di uno ione incognito X è trattata con basi e si osservano i fenomeni riportati in tabella.

Soluzione	Reattivo	Risultati	
		Limitata quantità di reattivo	Eccesso di reattivo
X	$\text{NaOH (aq)}$	Precipitato verde	Precipitato verde
X	$\text{NH}_3 \text{ (aq)}$	Precipitato verde	Soluzione blu

Indicare lo ione incognito X.

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

### 59. Soluzione

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

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

Lo  $\text{Zn}^{2+}$  precipita in ambiente blandamente alcalino formando  $\text{Zn(OH)}_2$ , bianco gelatinoso. Con un eccesso di  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} > 13,5$ ), l'idrossido di zinco si scioglie formando il complesso solubile  $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ , incolore.

In presenza di un eccesso di  $\text{NH}_3$ , si forma il complesso solubile  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ , incolore.

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

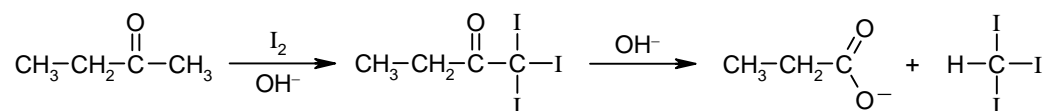
Il  $\text{Cr}^{3+}$  precipita come idrossido  $\text{Cr(OH)}_3$  verde, in soluzioni debolmente basiche. Con un eccesso di  $\text{NaOH}$  si scioglie formando il complesso solubile  $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$ , verde intenso.

60. Il test dello iodoformio per i chetoni oggi non viene più utilizzato. Indicare quale delle seguenti tecniche spettroscopiche routinarie permette di ottenere in modo rapido e non distruttivo le medesime informazioni.

- A) UV-Vis                      B)  $^1\text{H-NMR}$                       C) MS                      D) IR

### 60. Soluzione

Il test dello iodoformio fa reagire i metilchetoni con  $\text{I}_2$  in ambiente basico. Si ha una tripla sostituzione con iodio degli idrogeni del metile legato al carbonile con successivo distacco di  $\text{CI}_3^-$  che produce iodoformio giallo  $\text{CHI}_3$ . Il chetone diventa un acido carbossilico con un carbonio in meno.



Questo saggio permette di individuare i metilchetoni, ma è una prova distruttiva.

La tecnica strumentale non distruttiva che permette di determinare la struttura delle molecole organiche, e quindi anche quella dei metilchetoni, è l' $^1\text{H-NMR}$ . Un metilchetone, all' $^1\text{H-NMR}$ , mostra un segnale di singoletto intorno a 2 ppm dovuto ai tre H del metile. Il segnale è un singoletto perchè questo metile non ha idrogeni vicini a dato che è legato direttamente al carbonile. (Risposta B)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato