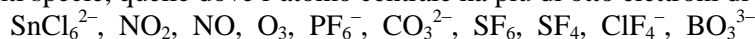


## Giochi della Chimica 2010

### Problemi risolti – Fase Nazionale – Classe C

1. Indicare, tra le seguenti specie, quelle dove l'atomo centrale ha più di otto elettroni di valenza:



- A)  $\text{SnCl}_6^{2-}, \text{NO}_2, \text{NO}, \text{O}_3, \text{PF}_6^-$                       B)  $\text{O}_3, \text{PF}_6^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SF}_6, \text{ClF}_4^-, \text{BO}_3^{3-}$   
 C)  $\text{SnCl}_6^{2-}, \text{PF}_6^-, \text{ClF}_4^-, \text{SF}_6, \text{SF}_4$                       D)  $\text{O}_3, \text{PF}_6^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SF}_6, \text{SF}_4, \text{ClF}_4^-$

#### 1. Soluzione

Gli elementi del secondo periodo non possono avere più di 8 elettroni nel guscio di valenza dato che possiedono solo 4 orbitali 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>. Le risposte A, B, D sono da scartare perché contengono molecole come O<sub>3</sub> che ha come atomo centrale l'ossigeno, un atomo del secondo periodo.

Nella risposta C abbiamo  $\text{SnCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{SF}_6$ , dove l'atomo centrale fa 6 legami e quindi ha 12 elettroni di valenza. Poi abbiamo  $\text{ClF}_4^-$  dove il cloro fa 4 legami e ha 2 coppie di non legame (12 elettroni di valenza), infine abbiamo  $\text{SF}_4$ , dove lo zolfo fa 4 legami e ha una coppia di non legame (10 elettroni di valenza). (Risposta C)

2. Si hanno due soluzioni acquose (100 mL) a pH 3.

Per preparare la prima è stata usata la coppia HA/A<sup>-</sup> con pK<sub>a</sub> = 3 e [HA]+[A<sup>-</sup>] = 1 M.

Per preparare la seconda è stata usata la coppia HX/X<sup>-</sup> con pK<sub>a</sub> = 6 e [HX]+[X<sup>-</sup>] = 1 M.

Si aggiunge a ciascuna delle due soluzioni 1 mL di NaOH 1 M. Si osserva che:

- A) la prima soluzione mantiene praticamente costante il pH a differenza della seconda  
 B) la seconda soluzione mantiene praticamente costante il pH a differenza della prima  
 C) entrambe le soluzioni mantengono praticamente invariato il pH  
 D) entrambe le soluzioni subiscono una variazione apprezzabile del pH

#### 2. Soluzione

Il pH di una soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log(\text{HA}/\text{A}^-)$  da cui:  $\log(\text{HA}/\text{A}^-) = \text{pK}_a - \text{pH}$ .

Nella prima soluzione:  $\log(\text{HA}/\text{A}^-) = 3 - 3 = 0$  da cui:  $(\text{HA}/\text{A}^-) = 1$  quindi:  $\text{HA} = \text{A}^- = 0,5 \text{ M}$ .

La prima soluzione tampone è nella situazione ideale e quindi l'aggiunta di NaOH lascia invariato il pH.

Si aggiungono 10 mL/L di NaOH 1 M, quindi 0,01 mol/L. HA diventa  $0,5 - 0,01 = 0,49 \text{ mol/L}$ ;

A<sup>-</sup> diventa  $0,5 + 0,01 = 0,51 \text{ mol/L}$ . Il pH resta pressochè invariato:  $\text{pH} = 3 - \log(0,49/0,51) = 3,02$ .

Nella seconda soluzione:  $\log(\text{HA}/\text{A}^-) = 6 - 3 = 3$  da cui:  $(\text{HA}/\text{A}^-) = 10^3$  quindi:  $\text{HA} = 0,999 \text{ M}$  e

A<sup>-</sup> = 0,001 M. La soluzione tampone è completamente sbilanciata e l'aggiunta di NaOH fa variare il pH.

Con l'aggiunta di 0,01 moli di NaOH, HA diventa  $0,999 - 0,01 = 0,989 \text{ M}$ ; A<sup>-</sup> diventa  $0,001 + 0,01 = 0,011 \text{ M}$ .

Il pH diventa:  $\text{pH} = 6 - \log(0,989/0,011) = 4,05$ . (Risposta A)

3. Indicare l'affermazione ERRATA a proposito di una soluzione acquosa di permanganato di potassio da usare nell'analisi quantitativa quale soluzione standard:

A) a seconda delle condizioni di reazione lo ione permanganato può essere ridotto a diversi stati di ossidazione: (VI), (IV), (III) e (II)

B) lo ione permanganato viene ridotto a ossido di manganese(IV) in soluzioni debolmente acide (pH > 4), neutre o debolmente alcaline

C) lo ione permanganato può ossidare gli ioni cianuro a cianati e lo ione Mn<sup>2+</sup> a MnO<sub>2</sub>

D) le soluzioni standard di permanganato possono ossidare l'acqua con sviluppo di ossigeno con una reazione abbastanza veloce per cui il loro titolo varia giornalmente anche se si conserva in bottiglia scura, a meno che non si aggiungano tracce di ioni MnO<sub>2</sub> per stabilizzare la soluzione

#### 3. Soluzione

Il biossido di manganese MnO<sub>2</sub> non ostacola, ma anzi catalizza la reazione con cui il permanganato ossida l'acqua e lo stesso fanno anche Mn<sup>2+</sup>, la luce e il calore. (Risposta D)

4. Indicare l'affermazione ERRATA.

A) esistono due tipi di durezza dell'acqua: la durezza temporanea e la durezza permanente

B) la durezza temporanea è la porzione di durezza totale che corrisponde ai bicarbonati dei cationi dei metalli alcalino-terrosi (M), che per riscaldamento, si decompongono:  $\text{M}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{MCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$

C) l'acqua con una durezza temporanea può essere addolcita aggiungendo Ca(OH)<sub>2</sub> e filtrando i bicarbonati metallici che precipitano

D) la durezza dell'acqua può essere misurata in gradi francesi.

**4. Soluzione**

L'affermazione C è errata, infatti, aggiungendo  $\text{Ca(OH)}_2$ , i bicarbonati solubili diventano carbonati insolubili e precipitano:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow 2 \text{CaCO}_3(s) + 2 \text{H}_2\text{O}$ . (Risposta C)

5. La particolare colorazione blu dell'addotto tra l'amido e il triioduro  $\text{I}_3^-$  è dovuta a:

- A) le transizioni vibrazionali del legame I-I
- B) le transizioni vibrazionali dell'addotto iodio-amido
- C) il cambio conformazionale dell'amilopectina nell'addotto
- D) la formazione di catene di atomi di iodio nella struttura a elica dell'amilosio

**5. Soluzione**

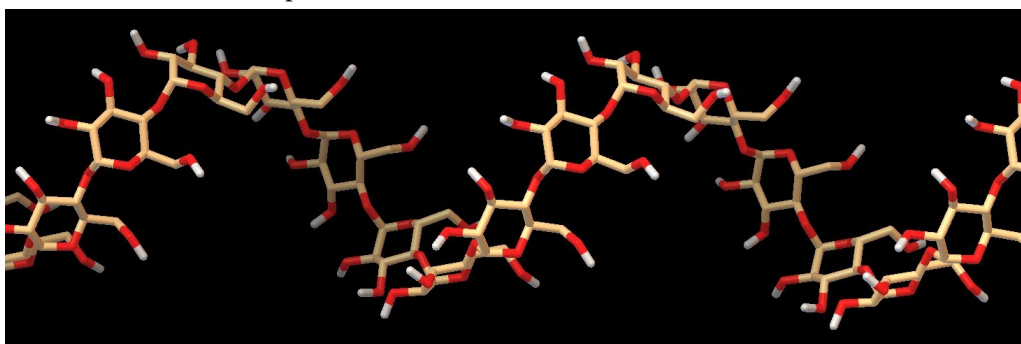
Le affermazioni A e B sono errate perché l'assorbimento di luce visibile gialla (che produce il colore blu) è dovuto a transizioni elettroniche e non vibrazionali che assorbirebbero nell'infrarosso (richiedono molta meno energia).

L'affermazione C è errata per due motivi. Primo: nella salda d'amido non c'è amilopectina (insolubile in acqua, con catene ramificate e più lunghe), ma c'è amilosio (solubile in acqua con catene lineari e più corte).

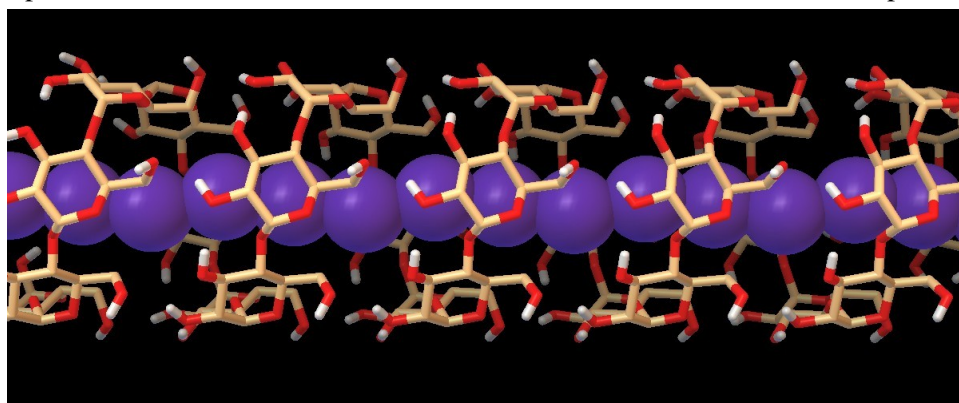
Secondo: un cambio di conformazione nell'amido non può provocare l'assorbimento di luce visibile.

Resta l'affermazione D. Le molecole di  $\text{I}_3^-$  possono associarsi con  $\text{I}_2$  formando lunghe catene di atomi di iodio che si inseriscono nella struttura a elica dell'amilosio. Questo abbassa l'energia degli orbitali di antilegame dello iodio: se  $\text{I}_3^-$  assorbe nel ciano (lo vediamo rosso), il poliiodio assorbe nel giallo (lo vediamo blu). (Risposta D)

Qui sotto è mostrata la struttura 3d a spirale dell'amilosio.



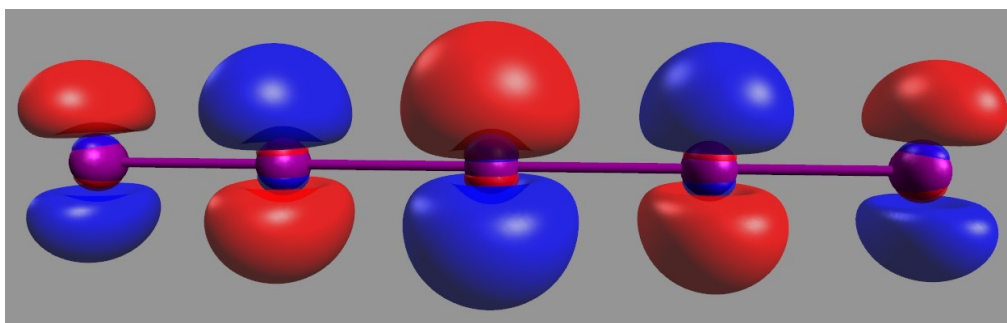
In rete si trova l'immagine 3d del complesso amilosio-iodio mostrata qui sotto nella quale la spirale di amilosio si è molto compattata grazie ai legami con lo iodio. Lo iodio forma delle catene di poliiodio nelle quali una molecola di  $\text{I}_3^-$  lega in serie più molecole di  $\text{I}_2$  formando una catena allineata al centro della catena a spirale di amilosio.



Qui sotto si vede una molecola di  $\text{I}_5^-$  calcolata con ORCA, un programma di modellistica molecolare.

La molecola è lineare e qui è mostrato l'orbitale occupato pigreco di energia maggiore (HOMO).

Si può pensare che questa molecola si sia formata quando  $\text{I}_3^-$  si è legato al primo  $\text{I}_2$ .



6. Indicare la soluzione che ha forza ionica uguale a quella di una soluzione 0,1 M di  $\text{NaNO}_3$ :

- A) nitrato di mercurio(II) 0,14 M  
 B) ossalato di calcio  $7,0 \cdot 10^{-2}$  M  
 C) solfato di magnesio  $1,45 \cdot 10^{-2}$  M  
 D) solfato di sodio  $3,33 \cdot 10^{-2}$  M

### 6. Soluzione

La definizione di forza ionica è:  $I = \frac{1}{2} \sum c z^2$ . Per  $\text{NaNO}_3$ :  $I = \frac{1}{2} [(0,1 \cdot 1^2) + (0,1 \cdot 1^2)] = \frac{1}{2} 0,2$   $I = 0,1$ .  
 Per  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :  $I = \frac{1}{2} [(2 \cdot 0,0333 \cdot 1^2) + (0,0333 \cdot 2^2)] = \frac{1}{2} (6 \cdot 0,0333) = \frac{1}{2} 0,2$   $I = 0,1$ . (Risposta D)

7. Il numero di componenti ( $c$ ) è il numero minimo di specie chimiche variabili indipendentemente che sono necessarie a descrivere un sistema. Indicare  $c$  di una miscela formata da  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

- A)  $c = 1, 2$  o  $3$  a seconda del metodo usato per preparare il sistema e dello stato finale del sistema  
 B)  $c = 1$  o  $2$  a seconda se le specie sono o non sono in equilibrio chimico tra loro  
 C)  $c = 2$  indipendentemente dal metodo di preparazione  
 D)  $c = 3$  se le specie sono in equilibrio tra loro

### 7. Soluzione

Se nel sistema iniziale si pone solo  $\text{H}_2\text{O}$ , e si instaura l'equilibrio:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$  si ha  $c = 1$ .

Se, invece nel sistema iniziale si pongono  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ , e si instaura l'equilibrio, si ha  $c = 2$ .

Infine se nel sistema iniziale si pongono quantità iniziali arbitrarie dei tre composti, si ha  $c = 3$ . (Risposta A)

8. A  $123^\circ\text{C}$ , il  $\text{PCl}_5$  si decompone per formare  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$  con  $K_c = 0,022$ . Inizialmente sono presenti solo  $\text{PCl}_5$  e  $\text{Cl}_2$  entrambi alla concentrazione di 1,0 mol/L. Indicare le concentrazioni di  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$  all'equilibrio.

- A) 0,979 M, 0,021 M, 1,021 M  
 B) 1,113 M; 0,993 M, 0,993 M  
 C) 0,71 M, 0,29 M, 1,29 M  
 D) 0,065 M, 0,3 M, 1,13 M

### 8. Soluzione

La reazione è:  $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$   $K = [\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]/[\text{PCl}_5]$

Moli iniziali 1 1

Moli finali  $1-x$   $x$   $1+x$   $K = x(1+x)/(1-x)$  da cui:  $x^2 + x = K - Kx$

$x^2 + x(K+1) - K = 0$  sostituendo il valore di  $K$  si ottiene  $x = 0,021$  M cioè:  $[\text{PCl}_3] = 0,021$  M.

Quindi:  $[\text{Cl}_2] = 1+x = 1 + 0,021 = 1,021$  M;  $[\text{PCl}_5] = 1-x = 1 - 0,021 = 0,979$  M. (Risposta A)

9. Indicare l'affermazione ERRATA:

- A) le vitamine sono nutrienti organici, con varie funzioni metaboliche, che devono essere presenti nella dieta, non potendo essere sintetizzate dall'organismo  
 B) a parte la vitamina C, le vitamine idrosolubili sono tutte del complesso B e agiscono da cofattori di enzimi  
 C) i coenzimi contenenti la riboflavina e l'ammide dell'acido nicotinico sono importanti nelle reazioni di riduzione ma non di ossidazione  
 D) la tiamina è un cofattore che partecipa alla decarbossilazione ossidativa degli alfa-chetoacidi

### 9. Soluzione

Le affermazioni sono tutte esatte ad eccezione della C nella quale si dice che la riboflavina e l'acido nicotinico (precursori di FAD e NAD) sono importanti solo per le reazioni di riduzione, in realtà FAD e NAD sono importanti coenzimi redox e nel nostro corpo sono continuamente ossidati e ridotti. (Risposta C)

10. In un sistema si hanno simultaneamente i due equilibri seguenti:  $\text{X Y} \rightarrow \text{X}^+ + \text{Y}^-$   
 $\text{X Y} + \text{Y}^- \rightarrow \text{XY}_2^-$

Aventi rispettivamente le costanti di equilibrio  $K_1$  e  $K_2$ . Il rapporto tra  $[\text{X}^+]$  e  $[\text{XY}_2^-]$  è:

- A) direttamente proporzionale alla concentrazione molare di  $\text{Y}^-$   
 B) inversamente proporzionale alla concentrazione molare di  $\text{Y}^-$   
 C) direttamente proporzionale alla radice quadrata della concentrazione molare di  $\text{Y}^-$   
 D) inversamente proporzionale al quadrato della concentrazione molare di  $\text{Y}^-$

### 10. Soluzione

Le due costanti di equilibrio sono:  $K_1 = \frac{[\text{X}^+][\text{Y}^-]}{[\text{X Y}]}$   $K_2 = \frac{[\text{XY}_2^-]}{[\text{X Y}][\text{Y}^-]}$

Dalla seconda si ricava  $\text{XY}$ :  $\text{XY} = \frac{[\text{XY}_2^-]}{K_2 [\text{Y}^-]}$  che si sostituisce nella prima:

$K_1 = \frac{[\text{X}^+][\text{Y}^-]}{[\text{XY}_2^-]} \frac{K_2 [\text{Y}^-]}{K_2 [\text{Y}^-]}$  da cui:  $\frac{[\text{X}^+][\text{Y}^-]^2}{[\text{XY}_2^-]} = \frac{K_1}{K_2}$  quindi si ottiene:  $\frac{[\text{X}^+]}{[\text{XY}_2^-]} = \frac{K_1}{K_2} \frac{1}{([\text{Y}^-])^2}$ . (Risposta D)

11. Una reazione è di ordine  $n$  incognito. Il tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ ) della reazione è dato dalla seguente espressione:

$$t_{1/2} = \frac{(2 - \sqrt{2})}{k} \cdot (C_0)^{0,5}$$

dove  $k$  è la costante di velocità e  $C_0$  è la concentrazione iniziale del reagente. Indicare il valore di  $n$ :

- A) 0                      B) 0,5                      C) 1                      D) 2

### 11. Soluzione

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

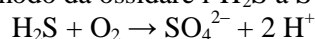
Ordine zero:  $v = k$                        $A_0 - A = kt$                        $t_{1/2} = A_0/2k$

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

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

La concentrazione iniziale  $C_0$  ( $A_0$ ) compare con esponente 1, 0, -1 nelle tre leggi. Nell'espressione del problema compare con esponente 0,5, quindi con un esponente intermedio tra legge di ordine zero e legge di ordine 1. In questo caso, quindi, l'ordine è intermedio tra zero e 1, cioè 0,5. (Risposta B)

12. L'acqua di mare in una grotta di Santa Cesarea Terme (Le) ha un'elevata concentrazione di acido solfidrico. In un campione si gorgoglia  $O_2$  gassoso in modo da ossidare l' $H_2S$  a  $SO_4^{2-}$  secondo la reazione:



(la concentrazione di  $O_2$  è mantenuta a 2 mg/L). L'equazione cinetica della reazione è:

$$-d[H_2S]/dt = k [H_2S][O_2]$$

con un valore di  $k$ , sperimentalmente calcolato, pari a  $1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ giorni}^{-1}$ .

Indicare il tempo necessario affinché la concentrazione di  $H_2S$  diminuisca da 500 mM a 1 mM:

- A) 20 giorni                      B) 25 giorni                      C) 100 giorni                      D) 500 giorni

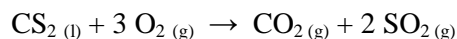
### 12. Soluzione

Se la concentrazione di  $O_2$  è mantenuta fissa, si può trattare la reazione come una cinetica di primo ordine.

Le moli/L di  $O_2$  sono:  $0,002/32 = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Quindi  $k$  diventa  $1000 \cdot 6,25 \cdot 10^{-5} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ giorni}^{-1}$ .

La legge del 1° ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  quindi:  $t = \ln(A_0/A) / k = \ln 500 / 6,25 \cdot 10^{-2} = 100 \text{ giorni}$ . (Risposta C)

13. Nella reazione:



si liberano 1109,5 kJ. Le entalpie di formazione di  $CO_2$  e di  $SO_2$  sono entrambe negative e in rapporto di 4 a 3.

L'entalpia di formazione di  $CS_2$  è di 108,9 kJ/mol. Calcolare l'entalpia di formazione di  $SO_2$ .

Si considerino condizioni standard e  $T = 298 \text{ K}$ .

- A) -220,8 kJ/mol  
B) -300,2 kJ/mol  
C) -450,3 kJ/mol  
D) -600,6 kJ/mol

### 13. Soluzione

Dalla legge di Hess si ottiene:  $\Delta H = \Delta_f H_{CO_2} + 2 \Delta_f H_{SO_2} - \Delta_f H_{CS_2}$ . Ponendo:  $x = \Delta_f H_{SO_2}$  questa diventa:

$$-1109,5 = \frac{4}{3} x + 2 x - 108,9 \quad \frac{10}{3} x = -1000,6 \quad \text{da cui: } x = -300,2 \text{ kJ/mol.} \quad (\text{Risposta B})$$

14. In una provetta, contenente una soluzione acquosa di  $AlCl_3$ , vengono aggiunte alcune gocce di una soluzione acquosa di  $NaOH$ . Si osserva così la formazione di un precipitato che viene diviso in due nuove provette. Indicare cosa avviene se nella prima di esse si aggiunge una soluzione di acido solforico e nella seconda, una soluzione di idrossido di potassio:

- A) il precipitato si ridiscioglie in entrambe le provette  
B) il precipitato non si ridiscioglie nella prima ma si ridiscioglie nella seconda provetta.  
C) il precipitato si ridiscioglie nella prima ma non si ridiscioglie nella seconda provetta.  
D) il precipitato non si ridiscioglie in nessuna delle due provette.

### 14. Soluzione

L'idrossido di alluminio  $Al(OH)_3$  è anfotero. Precipita a pH moderatamente basico, ma è solubile sia in ambiente acido come  $Al(OH)_2^+$  sia in ambiente molto basico (oltre pH 12) dove si forma  $Al(OH)_4^-$ . (Risposta A)

15. Se si considerano le prime otto energie di ionizzazione dell'atomo X (in  $\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), si può ricavare il numero di elettroni di valenza di tale atomo.

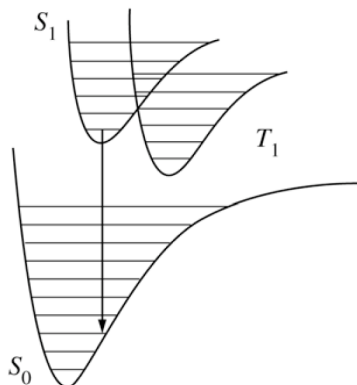
1<sup>a</sup> : 1,31    2<sup>a</sup> : 3,39    3<sup>a</sup> : 5,30    4<sup>a</sup> : 7,47    5<sup>a</sup> : 10,99    6<sup>a</sup> : 13,33    7<sup>a</sup> : 71,31    8<sup>a</sup> : 84,01

- A) 2                      B) 4                      C) 5                      D) 6

### 15. Soluzione

Le energie aumentano di 2 o 3 MJ/mol ad ogni passaggio fino al 7° dove si ha un aumento di quasi 60 MJ/mol. Questo indica che il 7° elettrone è nel guscio sottostante. Nel guscio di valenza vi sono 6 elettroni. (Risposta D)

16. Data una molecola che mostra lo stato di singoletto fondamentale  $S_0$ , lo stato di singoletto eccitato  $S_1$  e lo stato di tripletto  $T_1$  come in figura, la transizione  $S_1 \rightarrow S_0$  corrisponde a:



- A) una transizione proibita                      B) fluorescenza  
C) fosforescenza                                      D) rilassamento vibrazionale

### 16. Soluzione

Si tratta di una transizione di fluorescenza, nella quale l'energia della radiazione emessa è inferiore a quella assorbita. Una parte dell'energia resta nella molecola come eccitazione vibrazionale ed è emessa come radiazione infrarossa. Tipicamente la molecola assorbe una radiazione ultravioletta che porta un elettrone su un orbitale di antilegame mantenendo lo stesso spin ( $\downarrow\uparrow \rightarrow \downarrow$ ) ( $\uparrow$ )<sup>\*</sup> si ottiene così uno stato di singoletto eccitato  $S_1$ . Subito dopo l'elettrone torna all'orbitale di partenza, ma la molecola si trova su un livello vibrazionale più elevato, ed emette luce visibile. (Risposta B)

Se invece l'elettrone salta su un orbitale di antilegame cambiando di spin ( $\downarrow\uparrow \rightarrow \uparrow$ ) ( $\uparrow$ )<sup>\*</sup>, si ottiene uno stato di tripletto eccitato  $T_1$ . L'elettrone non può tornare sull'orbitale di partenza perché la transizione con inversione di spin è proibita (poco probabile, molto lenta). La molecola resta intrappolata nello stato di tripletto eccitato  $T_1$  e torna allo stato fondamentale  $S_0$  solo molto lentamente e così continua ad emettere una debole energia luminosa per minuti o anche per ore. Questo fenomeno è conosciuto come fosforescenza.

17. Indicare per quale delle seguenti reazioni di equilibrio si osserva, a equilibrio raggiunto, una concentrazione apprezzabile di reagenti e prodotti:

- A)  $\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Cl}_{(\text{g})}$                        $K_c = 6,4 \cdot 10^{-39}$   
B)  $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{NO}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NOCl}_{(\text{g})}$      $K_c = 3,4 \cdot 10^8$   
C)  $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{NO}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NO}_2\text{Cl}_{(\text{g})}$      $K_c = 1,8 \cdot 10^{-2}$   
D)  $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{NO}_{\text{x}(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NO}_\text{x}\text{Cl}_{(\text{g})}$      $K_c = 1,8 \cdot 10^{49}$

### 17. Soluzione

Una tale reazione non deve essere troppo spostata in avanti (K molto grande) né troppo spostata indietro (K molto piccola). La reazione con la K più vicina a 1 è la C. (Risposta C)

18. Una soluzione acquosa di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,10 M, 50 mL) viene aggiunta ad una soluzione acquosa di  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (0,10 M, 50 mL). Indicare il pH della soluzione finale. ( $\text{p}K_1 = 2,15$ ,  $\text{p}K_2 = 7,20$ ,  $\text{p}K_3 = 12,15$ ).

- A) 7,20                      B) 9,68                      C) 11,72                      D) 12,15

### 18. Soluzione

Nella soluzione finale si trovano in uguale concentrazione due sali dell'acido fosforico. Si è ottenuta una soluzione tampone nella quale vi è l'acido  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e la sua base coniugata  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . L'acido  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  perde il terzo  $\text{H}^+$  dell'acido fosforico con  $\text{p}K_3$ . Quindi si ha:  $\text{pH} = \text{p}K_3 - \log(\text{HA}/\text{A}^-) = \text{p}K_3 = 12,5$ . (Risposta D)

19. Indicare quale tra le seguenti tecniche è adatta per determinare la conformazione ad  $\alpha$ -elica di una proteina globulare:

- A) spettroscopia UV-Vis
- B) spettroscopia di fluorescenza
- C) spettrometria di massa
- D) dicroismo circolare

### 19. Soluzione

La struttura tridimensionale delle proteine, anche quella secondaria come l' $\alpha$ -elica, si determinano con la cristallografia a raggi X o con la microscopia elettronica criogenica, quindi nessuna delle tecniche proposte.

Esaminiamole però da vicino: la spettroscopia UV-Vis e quella di fluorescenza misurano l'energia assorbita od emessa da transizioni elettroniche e quindi non hanno niente a che fare con le conformazioni molecolari.

La spettrometria di massa misura la massa esatta di una proteina o dei suoi amminoacidi e anche qui la conformazione non c'entra nulla. Resta la tecnica D che, nel nome, ha la parola circolare e quindi potrebbe essere adatta a leggere le conformazioni delle molecole. (Risposta D)

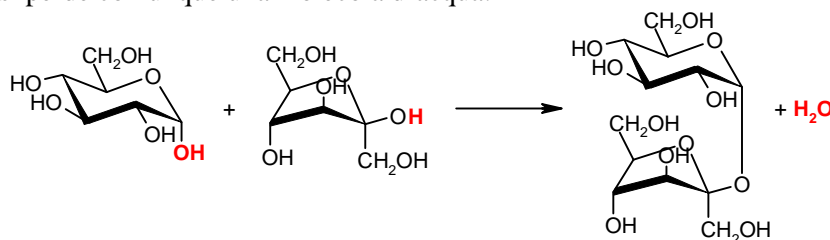
In realtà il dicroismo circolare misura il diverso assorbimento della luce polarizzata circolarmente a destra o a sinistra che è tipico delle molecole chirali e quindi anche di una conformazione chirale come l' $\alpha$  elica, ma una proteina non è tutta ad  $\alpha$  elica (a parte rare eccezioni) quindi per determinare in quali tratti di una proteina vi è un' $\alpha$  elica si deve usare un'altra tecnica.

20. Indicare la differenza tra la massa molecolare del saccarosio rispetto a quella dei suoi componenti fruttosio e glucosio:

- A) 198
- B) 18
- C) 1
- D) 0

### 20. Soluzione

In generale, gli zuccheri si legano tra loro con un legame glicosidico, cioè acetalico, che si forma per reazione tra un alcol e un semiacetale. Nella reazione si perde una molecola d'acqua come nella sintesi di un estere tra un alcol e un acido. In realtà, nel saccarosio si forma un doppio acetale perché i due zuccheri reagiscono testa testa, ma il risultato non cambia: si perde comunque una molecola d'acqua. (Risposta B)



21. La determinazione acidimetrica di un acido debole ( $pK_a = 6$ ) può essere effettuata con NaOH usando come indicatore:

- A) metilarancio
- B) rosso di metile
- C) blu di metilene
- D) fenolftaleina

### 21. Soluzione

La fenolftaleina ha un pH di viraggio di 8,6. L'acido debole ha  $pK_a = 6$ , quindi a pH 6 è titolato al 50%. A pH 7 è titolato al 90%, a pH 8 al 99%. A pH 8,6 possiamo considerare completa la titolazione. (Risposta D)

22. Se la costante del prodotto di solubilità di  $BaSO_4$  a 25 °C vale  $1,07 \cdot 10^{-10}$  la solubilità del sale (in g/L) alla stessa temperatura vale:

- A) 1,2
- B) 0,0024
- C) 0,012
- D) 0,024

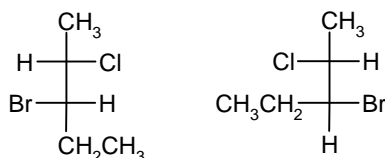
### 22. Soluzione

La reazione è:  $BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$   $K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$   $s = K_{ps}^{1/2} = (1,07 \cdot 10^{-10})^{1/2}$   
 $s = 1,0344 \cdot 10^{-5}$  mol/L. La massa molare di  $BaSO_4$  è:  $137,33 + 32,06 + 64 = 233,39$  g/mol.

La solubilità in g/L è:  $1,0344 \cdot 10^{-5} \cdot 233,39 = 0,0024$  g/L.

(Risposta B)

23. Indicare la relazione tra le due strutture:

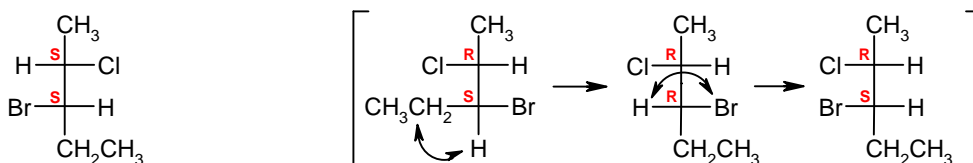


- A) sono la stessa struttura  
 B) sono due enantiomeri  
 C) sono due diastereoisomeri  
 D) sono due conformeri

### 23. Soluzione

Possiamo operare in due modi. Nel primo modo, ruotiamo il carbonio C-3 della struttura di destra (due inversioni di posizione restituiscono la stessa configurazione) per creare la stessa catena verticale della prima molecola e poi confrontiamo le due strutture. I due C-2 sono speculari (S-R), i due C-3 hanno la stessa configurazione (S-S): le due molecole sono diastereoisomeri.

Nel secondo modo, determiniamo la configurazione assoluta dei due carboni stereogenici nelle due strutture; la struttura di sinistra è S,S mentre quella di destra è R,S. Sono diastereoisomeri. (Risposta C)



24. La cisteina, al punto isoelettrico, forma un complesso insolubile con l'argento. Le strutture cristalline analizzate con la diffrazione a raggi X indicano che questo complesso è chelato. Per questo motivo il potenziale di riduzione di un elettrodo d'argento immerso in una soluzione  $5 \cdot 10^{-2}$  M di cisteina:

- A) è uguale al potenziale di riduzione standard dell'argento, poiché i solidi precipitati non si considerano nella legge di azione di massa  
 B) è diverso dal potenziale di riduzione standard dell'argento, ma indipendente dalla concentrazione di cisteina  
 C) è diverso dal potenziale di riduzione standard dell'argento e dipende della concentrazione di cisteina  
 D) è indipendente dal pH della soluzione

### 24. Soluzione

Dato che la concentrazione  $[Ag^+]$  è molto bassa e non è 1 M, il potenziale di riduzione è minore del potenziale standard.  $[Ag^+]$  dipende dalla concentrazione della cisteina e quindi anche il potenziale registrato. (Risposta C)

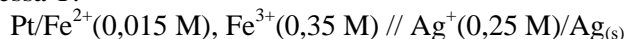
25. Indicare le dimensioni della costante cinetica di velocità di una reazione di ordine n rispetto al reagente A.

- A)  $[k] = \text{mol}^{1-n} \text{L}^{1-n} \text{t}^{-1}$   
 B)  $[k] = \text{mol}^{1-n} \text{L}^{n-1} \text{t}^{-1}$   
 C)  $[k] = \text{mol}^{n-1} \text{L}^{n-1} \text{t}^{-1}$   
 D)  $[k] = \text{mol}^{1-n} \text{L}^{n-1} \text{t}^{-1}$

### 25. Soluzione

L'equazione è:  $v = k [A]^n$  da cui:  $k = v [A]^{-n}$   $[k] = \text{M t}^{-1} \text{M}^{-n} = \text{M}^{1-n} \text{t}^{-1} = \text{mol}^{1-n} \text{L}^{n-1} \text{t}^{-1}$  (Risposta D)

26. Si consideri la reazione di una cella voltaica avente  $E^\circ = 0,029$  V a 298 K che si trova nelle seguenti condizioni non standard alla stessa T:



Si indichi il potenziale  $E$  di cella e se la reazione è spontanea o no in queste condizioni:

- A)  $E_{\text{cella}} = 0,09$  V (spontanea)  
 B)  $E_{\text{cella}} = 0,09$  V (non spontanea)  
 C)  $E_{\text{cella}} = -0,09$  V (spontanea)  
 D)  $E_{\text{cella}} = -0,09$  V (non spontanea)

### 26. Soluzione

Il potenziale standard di cella è:  $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Fe}} = 0,799 - 0,77 = 0,029$  V

$E_{\text{Ag}} = E^\circ + (0,059/n) \log [Ag^+] = 0,799 + 0,059 \log 0,25 = 0,763$  V

$E_{\text{Fe}} = E^\circ + (0,059/n) \log [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 0,77 + 0,059 \log(0,35/0,015) = 0,85$  V

$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Fe}} = 0,763 - 0,85 = -0,088$  V. La reazione scorre all'indietro rispetto alle condizioni standard:

$\text{Fe}^{3+}$  si riduce (0,85 V) e Ag si ossida (0,763 V).

(Risposta D)

27. Una miscela gassosa, formata da monossido di carbonio (CO<sub>(g)</sub>) e acetilene (C<sub>2</sub>H<sub>2(g)</sub>), a 25 °C e a 101,3 kPa, ha un volume di 20 mL. Si aggiunge O<sub>2</sub> in quantità stechiometrica in modo da formare CO<sub>2(g)</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>. Calcolare la composizione della miscela iniziale, sapendo che il volume alla fine della reazione è di 26 mL, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Si trascuri il volume dell'acqua liquida.

- A) 14 mL di CO e 6 mL di C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>                      B) 7 mL di CO e 13 mL di C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
 C) 15 mL di CO e 5 mL di C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>                      D) 5 mL di CO e 15 mL di C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

### 27. Soluzione

Dalla legge dei gas si ottengono le moli iniziali:  $n = PV/RT = (1 \cdot 20 \cdot 10^{-3}) / (0,0821 \cdot 298) = 8,17 \cdot 10^{-4}$  mol

Le moli finali sono:  $n = PV/RT = (1 \cdot 26 \cdot 10^{-3}) / (0,0821 \cdot 298) = 10,63 \cdot 10^{-4}$  mol

Le due reazioni sono:  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$        $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Moli iniziali

x

y

Moli finali

x

2y

incremento = y moli

Le moli di acetilene (y) sono uguali all'incremento in moli:  $10,63 \cdot 10^{-4} - 8,17 \cdot 10^{-4} = 2,46 \cdot 10^{-4}$  mol

Il volume di C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> è:  $V = nRT/P = (2,46 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0821 \cdot 298) / 1 = 6,0$  mL.

(Risposta A)

28. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) Li e Be hanno un'elettronegatività molto minore di quella di H, e i relativi idruri non liberano in soluzione ioni H<sup>+</sup> bensì ioni H<sup>-</sup>, in modo più accentuato nel caso del Li rispetto al Be  
 B) la reazione dello ione H<sup>-</sup> in acqua è una reazione sia acido-base che redox  
 C) l'idruro di boro reagisce con l'acqua formando idrogeno e acido borico  
 D) gli idruri dei metalli alcalini sono covalenti

### 28. Soluzione

Gli idruri dei metalli alcalini vengono anche chiamati idruri salini, liberano ioni H<sup>-</sup> estremamente basici ma non nucleofili a causa delle piccole dimensioni dell'orbitale 1s dell'idrogeno. (Risposta D)

29. Indicare la risposta ERRATA considerando le seguenti affermazioni. Per gli ossoacidi inorganici di formula generale H<sub>n</sub>XO<sub>m</sub> [XO<sub>m-n</sub>(OH)<sub>n</sub>], dove X è l'atomo di un non metallo, si può prevedere approssimativamente l'ordine di grandezza della K<sub>a1</sub> (del primo stadio di acidità in acqua) e quindi la forza relativa di acidi diversi, con una regola empirica che tra l'altro permette alcune conclusioni:

- A) per  $m-n = 0$  l'acido è debolissimo,  $\text{p}K_{a1} > 7$ ;  
 per  $m-n = 1$  l'acido è debole o mediamente debole e il suo  $\text{p}K_{a1}$  varia tra 2 e poco più di 3  
 B) per  $m-n = 1$  l'acido è forte e il suo  $\text{p}K_{a1}$  varia tra -1 e -3  
 C) per  $m-n = 3$  l'acido è fortissimo,  $\text{p}K_{a1} < -7$   
 D) le tre proposte: A, B e C sono tutte corrette, esse portano a concludere che in acqua sono ceduti (strappabili) solo gli idrogeni legati all'atomo centrale dell'ossoacido

### 29. Soluzione

L'affermazione D è errata perché accetta postulati contraddittori (A e B) e perché afferma che l'idrogeno acido è quello legato all'atomo centrale, mentre è vero l'opposto: sono acidi solo gli idrogeni legati agli ossigeni.

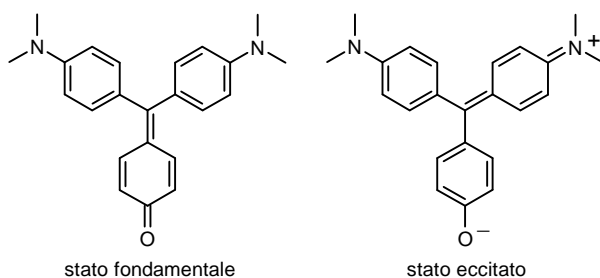
Proviamo a scrivere qualche esempio: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (m = 4; n = 2; m - n = 2;  $\text{p}K_{a1} = -10$ ; acido fortissimo) (C errata)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (m = 4; n = 3; m - n = 1;  $\text{p}K_{a1} = 2,1$ ; acido mediamente debole) (B errata)

HClO (m = 1; n = 1; m - n = 0;  $\text{p}K_{a1} = 7,5$ ; acido debolissimo).

(Risposta A)

30. Lo spettro UV-Vis del 4,4'-bis(dimetilamino) fucsone in toluene, ha un massimo di assorbimento a 485 nm. Indicare quale effetto si osserva se si esegue lo stesso esperimento in metanolo. (Lo stato fondamentale ed eccitato sono mostrati in figura)





- A) spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori  
 B) spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda minori  
 C) spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori o minori a seconda della concentrazione  
 D) nessuna variazione del massimo di assorbimento ma una diminuzione dell'intensità

### 30. Soluzione

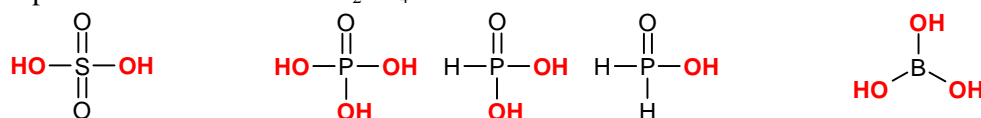
Se si esegue lo spettro in metanolo, solvente polare, si stabilizza lo stato eccitato, più polare e carico elettricamente, quindi la transizione avviene ad energia minore, cioè a lunghezza d'onda maggiore. (Risposta A)

31. Si considerino gli acidi:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e si identifichino gli acidi che in acqua si comportano da diprotici:

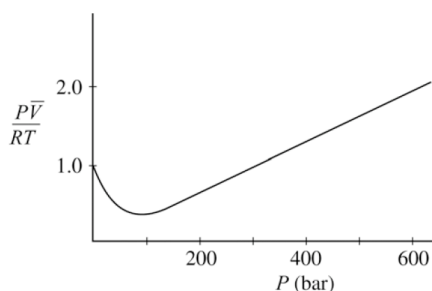
- A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$       B)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$       C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$       D)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 31. Soluzione

Le strutture dei cinque acidi sono mostrate qui sotto. Tutti gli ossoacidi del fosforo hanno un doppio legame P=O, quindi  $\text{H}_3\text{PO}_3$  è diprotico così come il noto  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Risposta A)



32. La curva seguente mostra l'andamento del fattore di comprimibilità di un gas reale in funzione della pressione per una determinata temperatura T.



Indicare l'affermazione corretta:

- A) aumentando la temperatura si ottiene una curva identica traslata verso l'alto  
 B) aumentando la temperatura, il minimo della curva si sposta a pressioni più basse  
 C) diminuendo la temperatura, la curva si appiattisce assomigliando sempre di più ad una retta  
 D) per un gas ideale, si ottiene una retta ad ogni T

### 32. Soluzione

Nei gas reali, a pressioni elevate il volume è più grande rispetto al gas ideale a causa dell'ingombro delle molecole. A pressioni meno alte il volume è inferiore al teorico a causa dell'attrazione tra le molecole. A pressioni basse le molecole sono così lontane tra loro che ingombro e attrazione diventano trascurabili e il gas ha un comportamento simile a quello di un gas ideale con  $PV/RT = 1$ . Nei gas ideali, ingombro molecolare ed attrazione tra molecole sono sempre trascurabili e  $PV/RT = 1$  (retta orizzontale  $y = 1$ ) ad ogni T. (Risposta D)

33. Molti enzimi seguono la cinetica di Michaelis-Menten, ovvero:  $v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$  dove  $v_{\max}$  e  $K_m$  sono delle

costanti specifiche per ogni enzima e  $[S]$  è la concentrazione del substrato sul quale agisce l'enzima. Indicare qual è l'ordine apparente della reazione se  $[S] \gg K_m$ :

- A) ordine 0      B) ordine 0,5      C) ordine 1      D) ordine 2

### 33. Soluzione

Se  $[S] \gg K_m$  la legge di Michaelis-Menten si può scrivere così:  $v = \frac{v_{\max} [S]}{[S]} = v_{\max}$ . La velocità diventa costante:

$v = v_{\max}$  ed è indipendente dalla  $[S]$ . La reazione è di ordine zero.

(Risposta A)

34. Diversi fattori influenzano la stabilità delle soluzioni di tiosolfato, il primo fra tutti è il pH:

- A) infatti, in presenza di tracce di basi, il tiosolfato si decompone secondo la reazione  
 $S_2O_3^{2-} + OH^- \rightarrow HSO_4^- + S$  che tuttavia non fa variare il titolo
- B) infatti, in presenza di tracce di acidi, il tiosolfato si decompone secondo la reazione  
 $S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S$ , che porta ad un aumento del titolo nelle reazioni iodometriche
- C) infatti, in presenza di tracce di acidi il tiosolfato si decompone secondo la reazione  
 $S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S$ , che porta ad una diminuzione del titolo nelle reazioni iodometriche
- D) infatti, in presenza di tracce di basi il tiosolfato si decompone secondo la reazione  
 $S_2O_3^{2-} + OH^- \rightarrow HSO_4^- + S$ , che porta ad un aumento del titolo nelle reazioni iodometriche

#### 34. Soluzione

La reazione in ambiente basico è errata (le cariche elettriche sono sbilanciate) mentre quella in ambiente acido è corretta. Il tiosolfato, infatti, è instabile in ambiente acido, per questo si deve mescolare durante la titolazione per non avere concentrazioni locali troppo alte di tiosolfato che potrebbe degradarsi prima di reagire con lo iodio. Se il tiosolfato si degrada, ne serve un volume maggiore come titolante e la quantità di iodio in soluzione viene sovrastimata. (Risposta B)

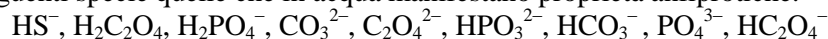
35. L'EDTA è certamente il più comune tra i titolanti usati nell'analisi complessometrica. Indicare l'affermazione ERRATA riferita ad esso:

- A) è un acido abbastanza forte nelle prime due costanti e debole e debolissimo per le altre due
- B) dà luogo a complessi con gli ioni metallici in rapporto molare che dipende strettamente dalla carica dello ione
- C) è un solido cristallino bianco, poco solubile in acqua e nei solventi organici che viene purificato sciogliendolo con ammoniaca e precipitandolo con acidi
- D) per i complessi che l'EDTA forma con gli ioni si può scrivere una costante detta costante assoluta di stabilità del complesso, per definire la quale bisogna indicare la temperatura e la forza ionica del mezzo in cui viene misurata

#### 35. Soluzione

L'EDTA lega i cationi metallici con i suoi 4 gruppi carbossilici e i due atomi di azoto formando complessi ottaedrici, quindi, lega gli ioni metallici in rapporto 1:1 indipendentemente dalla carica dello ione. (Risposta B)

36. Indicare tra le seguenti specie quelle che in acqua manifestano proprietà anfiprotiche:



- A)  $HS^-, H_2C_2O_4, HPO_4^{2-}, HPO_3^{2-}, HCO_3^-, HC_2O_4^-$
- B)  $HS^-, H_2C_2O_4, H_2PO_4^-, CO_3^{2-}, HC_2O_4^-$
- C)  $C_2O_4^{2-}, HPO_4^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}, HC_2O_4^-$
- D)  $HS^-, H_2PO_4^-, HCO_3^-, HC_2O_4^-$

#### 36. Soluzione

Le specie anfiprotiche possono sia perdere sia acquistare  $H^+$ . Quindi sono da escludere:  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $HPO_3^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ , che non hanno  $H^+$  da perdere, e inoltre  $H_2C_2O_4$ , che non ne può acquistare. (Risposta D)

37. Indicare il valore più prossimo a quello della densità dell'aria secca (78 % di azoto, 21 % di ossigeno, 1% di argon) a 273 K e a 101,3 kPa:

- A) 0,1 g/L
- B) 1 g/L
- C) 10 g/L
- D) 100 g/L

#### 37. Soluzione

L'aria, a parità di volume, ha una massa circa 1000 volte inferiore all'acqua, quindi ha una densità di circa 1g/L.

La massa molare di  $N_2$  è 28, quella di  $O_2$  è 32, quella di Ar è 39,95.

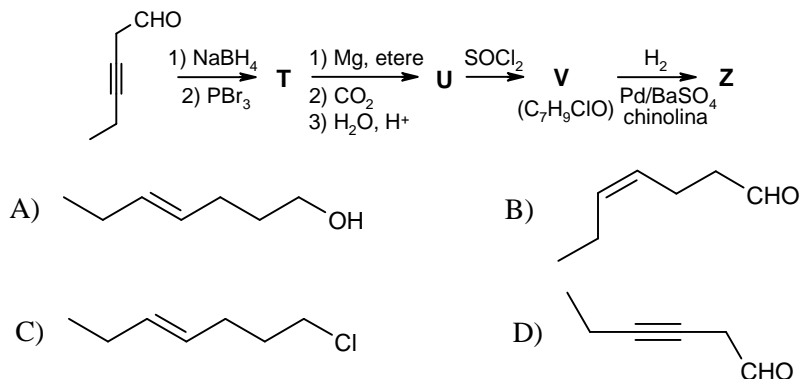
La massa molare media dell'aria è  $0,78 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32 + 0,01 \cdot 39,95 = 28,96$  g/mol.

In un litro le moli sono:  $n = PV/RT = (1 \cdot 1)/(0,0821 \cdot 273) = 0,446$  mol.

La massa di aria in un litro (densità) è quindi:  $0,446 \cdot 28,96 = 1,29$  g/L.

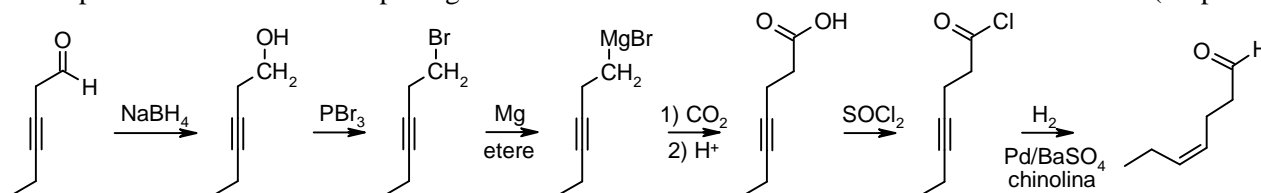
(Risposta B)

38. Indicare la formula del composto **Z** che si ottiene dalla seguente sequenza sintetica.



### 38. Soluzione

L'aldeide viene prima ridotta ad alcol da  $\text{NaBH}_4$ , poi questo è trasformato in alogenuro alchilico con  $\text{PBr}_3$ , poi l'alogenuro è trasformato in reattivo di Grignard con magnesio metallico in etere. La successiva reazione di carbonatazione tra il Grignard e  $\text{CO}_2$  forma l'acido carbossilico che con  $\text{SOCl}_2$  diventa un cloruro acilico. La reazione finale di riduzione controllata con  $\text{H}_2$  e catalizzatore avvelenato riduce il cloruro acilico ad aldeide e contemporaneamente riduce il triplo legame ad alchene cis. (Risposta B)



39. Indicare le specie paramagnetiche e diamagnetiche tra le seguenti:

Na, Mg,  $\text{Cl}^-$ , Ag.

paramagnetiche	diamagnetiche
A) Na, Ag	Mg, $\text{Cl}^-$
B) Na, Mg	$\text{Cl}^-$ , Ag
C) Ag, Na, Mg	$\text{Cl}^-$
D) $\text{Cl}^-$ , Ag	Na, Mg

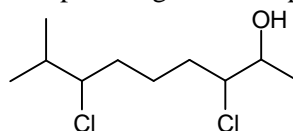
### 39. Soluzione

Le specie paramagnetiche hanno un momento magnetico risultante non nullo, cioè hanno uno o più elettroni spaiati che (come l'ago di una bussola) si allineano al campo magnetico applicato e ne vengono attirati.

Le specie diamagnetiche hanno un momento magnetico risultante nullo perchè hanno tutti gli elettroni appaiati con spin risultante zero. Gli elettroni di queste sostanze, immersi in un campo magnetico, ruotano nei loro orbitali formando delle correnti elettriche che generano un debole campo magnetico in opposizione al campo applicato e quindi ne vengono debolmente respinti. Le specie con un elettrone spaiato sono: Na ( $3s^1$ ) e Ag ( $5s^1$ ).

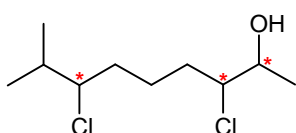
Le altre specie hanno elettroni appaiati: Mg ( $3s^2$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $3p^6$ ). (Risposta A)

40. Indicare il numero di stereoisomeri possibili per il seguente composto:



- A) 3                      B) 4                      C) 6                      D) 8

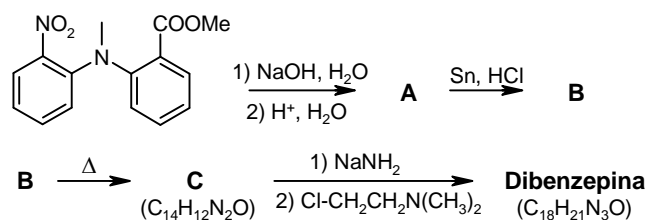
### 40. Soluzione



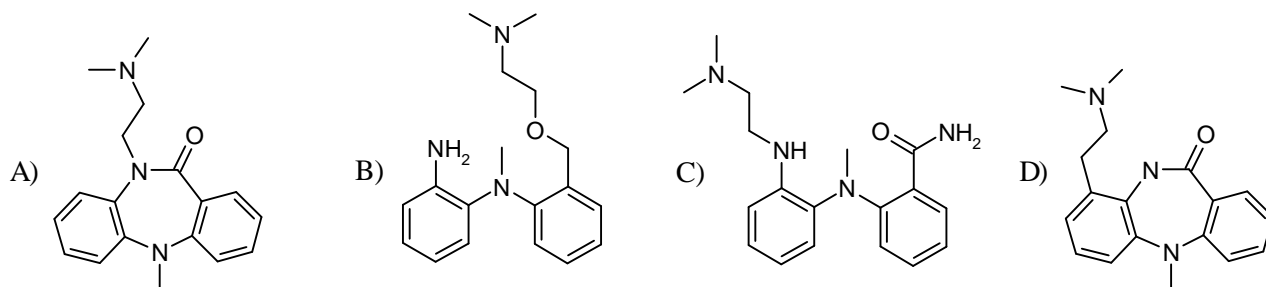
I carboni stereogenici nella molecola sono 3, e sono indicati con un asterisco.

Il numero di possibili stereoisomeri è dato dalla formula:  $2^n$  dove n è il numero di centri stereogenici. In questo caso si ha:  $2^3 = 8$ . (Risposta D)

41. La dibenzepina è il principio attivo di un farmaco antidepressivo. Gli ultimi passaggi della sua sintesi sono i seguenti:



Indicare la formula della dibenzepina:

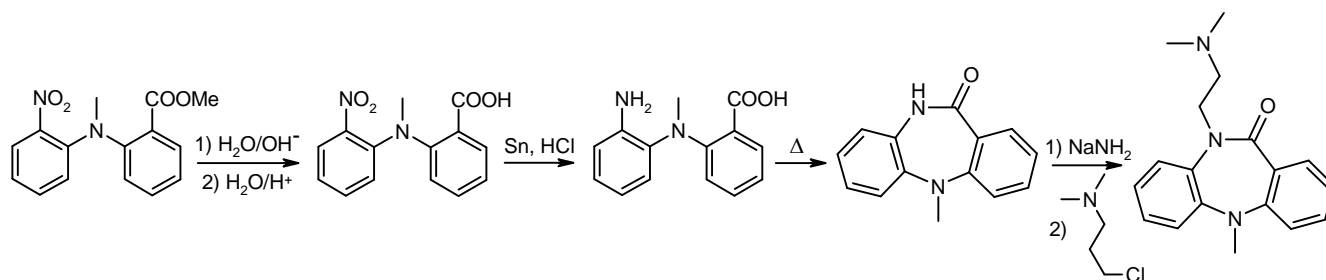


#### 41. Soluzione

La prima reazione è un'idrolisi basica dell'estere metilico, che dopo acidificazione porta al carbossile.

La seconda reazione è una riduzione del nitrogruppo che forma un gruppo amminico. Il riscaldamento della molecola favorisce la condensazione intramolecolare che forma un'amide ciclica (lattame).

Nell'ultima reazione, la sodioamide strappa l' $H^+$  dell'azoto ammidico che poi viene alchilato con una reazione  $SN_2$  formando la dibenzepina finale. (Risposta A)



42. L'ozono  $O_3$  si trova in natura nella stratosfera ma viene anche prodotto nei bassi strati dell'atmosfera nello smog fotochimico. Applicando le regole di Lewis per scrivere la sua struttura:

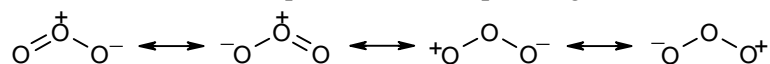
- A) si ottengono 2 strutture in equilibrio rapido al 50% esatto
- B) si ottiene una sola struttura in cui un legame  $O-O$  è singolo e l'altro è doppio
- C) si ottengono due strutture che si convertono rapidamente l'una nell'altra
- D) si ottengono 2 strutture di risonanza che danno indicazioni sulla struttura della molecola

#### 42. Soluzione

Le forme limite di risonanza sono modi diversi di disporre gli elettroni pigreco nella molecola, ma la disposizione reale degli elettroni non è nessuna di quelle disegnate, questi si trovano contemporaneamente in ogni posizione possibile. La molecola, quindi, non assume prima una forma e poi un'altra, le varie strutture non sono in equilibrio tra loro, ma esistono tutte contemporaneamente. (A e C errate).

Tra le due risposte rimaste, B è da escludere perché propone una sola struttura.

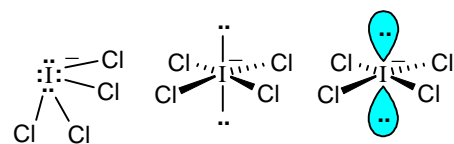
Resta solo la risposta D che propone due forme limite di risonanza. In realtà, per  $O_3$  si possono scrivere le quattro strutture mostrate qui sotto. Le prime due sono le più stabili perché danno alla molecola tre legami. Le ultime due sono meno stabili, la molecola ha solo due legami, ma mostrano meglio come sui due ossigeni esterni possono affiorare una carica positiva e una negativa che giustificano la reattività dell'ozono che attacca i due carboni dei doppi legami con un attacco concertato simile a quello dello ione permanganato. (Risposta D)



43. Indicare la forma dello ione  $\text{ICl}_4^-$ :

- A) tetraedrica distorta (ad altalena)                      B) tetraedrica  
C) piramidale quadrata                                      D) planare quadrata

**43. Soluzione**



Lo ione  $\Gamma$  ha 8 elettroni di valenza (7+1). Ne usa 4 per formare i 4 legami con gli atomi di cloro, mentre gli altri 4 costituiscono 2 coppie di non legame. Le coppie di elettroni totali sono 6 (4+2) e vengono disposte verso i vertici di un ottaedro. Le due coppie di non legame (ingombranti) vanno poste nelle due posizioni assiali (lontane una dall'altra), i 4 atomi di cloro si dispongono nella base quadrata. La molecola ha una struttura planare quadrata. (Risposta D)

44. Abbinare nell'ordine corretto i valori di  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  con quelli delle relative  $K$  di equilibrio di una serie di reazioni:

$$K: 10^{-5}, 10^{-3}, 1, 10^2, 10^3, 10^4;$$

$$\Delta G^\circ: 28,5, 17,1, -22,8, -17,1, -11,4, 0 \text{ (in kJ)}$$

- A)  $\Delta G^\circ: 28,5 \quad 17,1 \quad -22,8 \quad -17,1 \quad -11,4 \quad 0$   
 $K: 10^{-5} \quad 10^{-3} \quad 10^2 \quad 10^3 \quad 10^4 \quad 1$   
 B)  $\Delta G^\circ: 28,5 \quad 17,1 \quad -22,8 \quad -17,1 \quad -11,4 \quad 0$   
 $K: 10^{-5} \quad 10^{-3} \quad 1 \quad 10^2 \quad 10^3 \quad 10^4$   
 C)  $\Delta G^\circ: -22,8 \quad -17,1 \quad -11,4 \quad 0 \quad 28,5 \quad 17,1$   
 $K: 10^4 \quad 10^3 \quad 10^2 \quad 1 \quad 10^{-5} \quad 10^{-4}$   
 D)  $\Delta G^\circ: 0 \quad 28,5 \quad 17,1 \quad -22,8 \quad -17,1 \quad -11,4$   
 $K: 10^4 \quad 10^3 \quad 10^2 \quad 1 \quad 10^{-5} \quad 10^{-4}$

**44. Soluzione**

Il  $\Delta G^\circ$  più negativo va attribuito alla  $K$  più grande ( $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ )

$$\Delta G^\circ: 28,5 \quad 17,1 \quad 0 \quad -11,4 \quad -17,1 \quad -22,8$$

$$K: 10^{-5} \quad 10^{-3} \quad 1 \quad 10^2 \quad 10^3 \quad 10^4$$

(Risposta C)

45. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) quando si inverte una reazione bisogna fare l'inverso del valore di  $K_c$   
 B) quando si moltiplicano i coefficienti di una reazione di equilibrio per un fattore 2, 3, ecc, bisogna elevare la costante di equilibrio ad un esponente 2, 3, ecc.  
 C) quando si dividono i coefficienti di una reazione di equilibrio per un fattore 2, 3, ecc, bisogna estrarre la radice della costante di equilibrio di indice 2, 3, ecc.  
 D) usando le attività nell'espressione della costante di equilibrio si ottiene la  $K_c$  avente dimensioni  $(\text{mol/L})^{\Delta n}$

**45. Soluzione**

La risposta A è esatta anche se usa un termine generico (inverso), infatti si deve fare il reciproco di  $K_c$  cioè  $1/K_c$ . Le affermazioni B e C sono esatte.

La risposta D è errata: le attività sono adimensionali e danno una  $K_{eq}$  adimensionale (non  $K_c$ ) (Risposta D)

46. La reazione:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

è una reazione di equilibrio che nel 1862 fu studiata ispezionando la miscela all'equilibrio mediante reazione dell'acido acetico all'equilibrio con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Più precisamente, si fece reagire fino ad equilibrio una miscela di acido acetico (1,000 mol) e etanolo (0,5000 mol), si preparò un campione contenente 1/100 della miscela all'equilibrio e si titolò con un volume di 28,85 mL di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,1000 M fino al punto di equivalenza. Indicare il valore della  $K_c$  ottenuto:

- A) 2,50                      B) 3,00                      C) 1,80                      D) 4,00

**46. Soluzione**

La reazione è:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Moli iniziali            1                      0,5  
 Moli finali            1-x                    0,5-x                    x                    x

Le moli di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sono:  $28,85 \cdot 0,1 = 2,885$  mmol.

Le moli di acido acetico finali sono il doppio:  $2,885 \cdot 2 = 5,77$  mmol (in 1/100). Nel totale sono 0,577 mol.

Quindi:  $1 - x = 0,577$  da cui:  $x = 1 - 0,577 = 0,423$  mol.

$K = x^2 / (1-x)(0,5-x) = 0,423^2 / 0,577 \cdot 0,077 = 4,03$ .

(Risposta D)

47. Indicare la condizione che non favorisce la completa precipitazione di uno ione da una soluzione:

- A) un valore molto basso del  $K_{ps}$   
 B) una concentrazione iniziale bassa dello ione interessato  
 C) una concentrazione dello ione comune molto più alta di quella dello ione interessato  
 D) una concentrazione iniziale alta dello ione interessato

#### 47. Soluzione

A parità di quantità assolute, se la concentrazione iniziale dello ione interessato è bassa significa che questo è diluito in un grande volume di acqua e questo rende meno efficiente la sua precipitazione perché, a parità di concentrazione finale, in un volume più grande vanno perse maggiori quantità di prodotto. (Risposta B)

48. Indicare i fenomeni che si verificano aggiungendo lentamente  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  ad una soluzione di ioni  $\text{CrO}_4^{2-}$  di concentrazione 0,010 M e ioni  $\text{Br}^-$  di concentrazione 0,010 M. ( $K_{ps} \text{AgBr} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{ps} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 9,0 \cdot 10^{-12}$ )

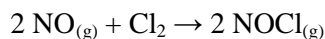
- A)  $\text{AgBr}$  precipita dopo di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  e si può realizzare la precipitazione frazionata per la separazione  
 B)  $\text{AgBr}$  precipita insieme ad  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  e non si può realizzare la precipitazione frazionata per la separazione  
 C)  $\text{AgBr}$  precipita insieme ad  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  solo inizialmente, ma col tempo si può realizzare la precipitazione frazionata per la separazione  
 D)  $\text{AgBr}$  precipita prima di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  e si può realizzare la precipitazione frazionata per la separazione

#### 48. Soluzione

Calcoliamo  $[\text{Ag}^+]$  che fa precipitare  $\text{AgBr}$ :  $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ ;  $[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}/0,01 = 7,7 \cdot 10^{-11}$  M

Calcoliamo  $[\text{Ag}^+]$  che fa precipitare  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :  $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$ ;  $[\text{Ag}^+] = (K_{ps}/[\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2}$   
 $[\text{Ag}^+] = (9,0 \cdot 10^{-12}/0,01)^{1/2} = 3,0 \cdot 10^{-5}$  M.  $\text{AgBr}$  precipita con una concentrazione di  $\text{Ag}^+$  molto più bassa (quasi un milione di volte più bassa) quindi precipita per primo e si può fare precipitazione frazionata. (Risposta D)

49. Data la reazione di formazione di  $\text{NOCl}$ :



a 25 °C si ha:  $\Delta G^\circ = -40,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ = -77,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\circ = -123,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Indicare la temperatura per la quale la  $K_{\text{eq}} = K_p = 1,00 \cdot 10^3$ . Si assuma che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  non cambino con la temperatura:

- A) 540 K                      B) 370 K                      C) 320 K                      D) 430 K

#### 49. Soluzione

Il  $\Delta G^\circ$  con la K desiderata si ottiene dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,31 \text{ T} \ln 10^3 = -57,4 \text{ T}$

La T si ottiene dalla relazione:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  sostituendo i dati si ottiene:  $-57,4 \text{ T} = -77100 - T(-123,3)$   
 $180,7 \text{ T} = 77100$                        $T = 427 \text{ K}$ . (Risposta D)

50. Indicare il numero totale di particelle ( $\alpha$  o  $\beta$ ) emesse nella seguente reazione nucleare:  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{214}\text{Pb}$

- A) 6                              B) 8                              C) 10                              D) 12

#### 50. Soluzione

Per bilanciare la reazione:  $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{214}_{82}\text{Pb}$  si bilancia prima la massa aggiungendo particelle  $\alpha$  a destra.

La massa da aggiungere è:  $238 - 214 = 24$  cioè:  $24/4 = 6$  particelle  $\alpha$  ( $^4_2\text{He}$ ). Si ha:  $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{214}_{82}\text{Pb} + 6 \ ^4_2\text{He}$

Poi si bilancia la carica elettrica dei protoni aggiungendo particelle  $\beta^-$ .

Le particelle  $\beta^-$  da aggiungere sono:  $(82 + 12) - 92 = 2$  Quindi si ha:  $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{214}_{82}\text{Pb} + 6 \ ^4_2\text{He} + 2 \ \beta^-$

La massa è bilanciata ( $238 = 214 + 24$ ). La carica è bilanciata ( $92 = 82 + 12 - 2$ ). (Risposta B)

51. Per analisi TLC in fase inversa (eluente: metanolo/acqua 8:2), due macchie hanno  $R_f$  0,3 e 0,7 rispettivamente. Se si cambia la miscela eluente usando metanolo/acqua 1:1,

- A) le due macchie si spostano entrambe ad un  $R_f$  maggiore  
 B) le due macchie si spostano entrambe ad un  $R_f$  minore  
 C) la macchia a  $R_f = 0,3$  si sposta ad un  $R_f$  maggiore mentre la macchia a  $R_f = 0,7$  si sposta ad un  $R_f$  minore  
 D) la macchia a  $R_f = 0,3$  si sposta ad un  $R_f$  minore mentre la macchia a  $R_f = 0,7$  si sposta ad un  $R_f$  maggiore

#### 51. Soluzione

Nella cromatografia in fase inversa le interazioni che frenano il campione sono di tipo idrofobico. Se si passa ad una miscela eluente meno apolare (meno metanolo), le macchie corrono meno perché vengono scalzate con meno forza dall'eluente e restano per più tempo legate alla fase stazionaria. I due  $R_f$  sono quindi minori. (Risposta B)

52. In spettrofotometria IR, due bande a circa 1350 e 1530  $\text{cm}^{-1}$  sono caratteristiche di:
- un nitroderivato (stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo)
  - un alchino terminale (stretching del legame C–H e del legame C≡C)
  - un alcol (stretching del legame O–H e del legame C–O)
  - un composto carbonilico (stretching del legame C=O e transizione  $n \rightarrow \pi^*$  sul carbonile)

### 52. Soluzione

Si può rispondere per esclusione dato che le risposte B, C, D sono errate. In un alchino lo stretching C–H è sui 3300  $\text{cm}^{-1}$  e quello C≡C sui 2100  $\text{cm}^{-1}$  (B errata). In un alcol lo stretching O–H è sui 3400  $\text{cm}^{-1}$  e quello C–O sui 1100  $\text{cm}^{-1}$  (C errata). In un composto carbonilico lo stretching C=O è sui 1700  $\text{cm}^{-1}$  e la transizione  $n \rightarrow \pi^*$  non è IR, ma UV (D errata).

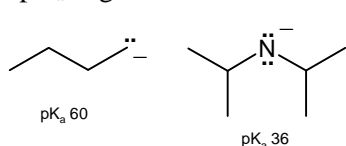
Resta l'opzione A, con i due segnali abbastanza vicini da giustificare lo stretching simm e asim. (Risposta A)

53. Indicare la base meno forte in grado di deprotonare l'1-eptino per formare un eptinuro metallico:

- carbonato di potassio in metanolo
- etossido di sodio in etanolo
- litio diisopropilammide in dimetossietano
- butillitio in tetraidrofurano

### 53. Soluzione

Il  $\text{pK}_a$  degli alchini è circa 26. Una base in grado di deprotonare l'alchino deve avere un  $\text{pK}_a > 26$ .



Il carbonato è fuori gioco, il metossido è una base troppo debole ( $\text{pK}_a$  16).

Il butillitio ( $\text{pK}_a$  60) e la litio diisopropilammide ( $\text{pK}_a$  36) sono basi abbastanza forti. La meno forte delle due, ma ancora in grado di deprotonare l'alchino, è la litio diisopropilammide. (Risposta C)

54. Indicare come variano le conducibilità elettriche di un metallo e di un semiconduttore all'aumentare della temperatura:

- aumenta quella del metallo e aumenta quella del semiconduttore
- aumenta quella del metallo e diminuisce quella del semiconduttore
- diminuisce quella del metallo e aumenta quella del semiconduttore
- diminuisce quella del metallo e diminuisce quella del semiconduttore

### 54. Soluzione

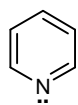
La conducibilità di un metallo conduttore diminuisce con la temperatura perché l'oscillazione degli atomi del cristallo ostacola la libera circolazione degli elettroni.

La conducibilità di un semiconduttore, invece, aumenta con la temperatura perché i suoi elettroni, per passare dalla banda di valenza a quella di conduzione devono superare un piccolo gap energetico, e un aumento di T fornisce l'energia sufficiente a molti più elettroni per saltare nella banda di conduzione. (Risposta C)

55. Un complesso metallico viene utilizzato come catalizzatore di una reazione organica. La catalisi operata da tale catalizzatore è inibita dalla presenza di una base di Lewis, quale ad esempio:

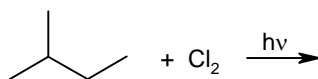
- acido paratoluensolfonico
- ione idronio
- trifluoruro di boro
- piridina

### 55. Soluzione



Una base di Lewis ha un doppietto di elettroni da donare. Tra le quattro molecole proposte, la sola base di Lewis è la piridina, un'ammina eterociclica con un doppietto basico sull'azoto. (Risposta D)

56. Indicare, con riferimento alla seguente reazione, il radicale intermedio che si forma più velocemente:



- 1° radical
- 3° radical
- 2° radical
- 1° radical

### 56. Soluzione

Questi radicali sono, nell'ordine: 1°, 3°, 2°, 1°. Il radicale che si forma più velocemente è il più stabile, cioè quello terziario. (La stabilità dei radicali ricalca quella dei carbocationi ( $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ )). (Risposta B)

57. Indicare quale delle seguenti derivate parziali è nulla se calcolata per un gas ideale:

- A)  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$       B)  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$       C)  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$       D)  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

**57. Soluzione**

Dato che l'energia interna lungo l'isoterma è costante, la derivata D è nulla.

(Risposta D)

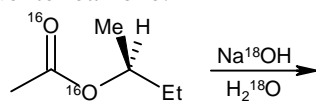
58. In un contenitore chiuso e rigido, una reazione viene fatta avvenire a temperatura costante. Avrà raggiunto l'equilibrio quando:

- A)  $\Delta F = 0$       B)  $\Delta U = 0$       C)  $\Delta G = 0$       D)  $\Delta H = 0$

**58. Soluzione**

A temperatura costante, in una reazione a pressione costante, si raggiunge l'equilibrio quando  $\Delta G = 0$ , ma se è mantenuto costante il volume, la condizione è  $\Delta F = 0$ . (Risposta A)

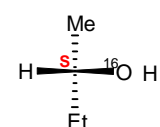
59. Viene effettuata l'idrolisi basica con acqua e idrossido di sodio marcati isotopicamente di un estere otticamente attivo, come indicato nella seguente reazione:



Indicare il prodotto che si forma tra quelli proposti.

- A)      B)      C)      D)

**59. Soluzione**

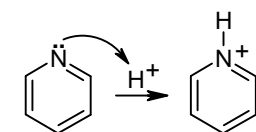


Nell'idrolisi di un estere, il nucleofilo  $\text{OH}^-$  attacca il carbonio del carbonile formando un intermedio tetraedrico dal quale poi l'alcol esce con il proprio ossigeno. L'alcol conserva la configurazione (in questo caso S) e conserva  $^{16}\text{O}$  come nella molecola C. (Risposta C)

60. Indicare la base più forte.

- A)      B)      C)      D)

**60. Soluzione**



La molecola A, piridina, è un'ammina aromatica eterociclica che sull'azoto conserva un doppietto basico che può protonarsi formando lo ione piridinio, quindi è una base debole con  $\text{pK}_a$  circa 5,3. Anche la molecola C (furano) è un'ammina aromatica eterociclica, ma il doppietto di non legame dell'azoto non è disponibile perchè è impegnato nel sistema  $\pi$  aromatico dell'anello (che richiede 6 elettroni), quindi non è basica. (Risposta A)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato