Giochi della Chimica 2010 Problemi risolti – Fase Regionale – Classe C

- 1. In una doppia elica di DNA si è trovato che il 14% delle basi è adenina. Indicare la percentuale delle altre basi:
- A) 14% guanina, 28% citosina, 44% timina
- B) 28% guanina, 14% citosina, 44% timina
- C) 36% guanina, 36% citosina, 14% timina
- D) 44% guanina, 28% citosina, 14% timina

1. Soluzione

Le basi azotate nel DNA sono presenti in coppie complementari A-T e G-C. Quindi il numero di adenine (14%) deve essere uguale a quello di timine (14%) e insieme costituiscono il 28% del totale. La parte restante: 100 - 28 = 72% è da attribuire a G e C in uguale quantità: 72/2 = 36% ciascuna. (Risposta C)

- **2.** L'argento cristallizza nel sistema cubico a facce centrate. I nodi del reticolo sono tutti occupati da atomi e la lunghezza dello spigolo della sua cella elementare è risultata, alla diffrazione di raggi X, di 408,6 pm. Assumendo che la densità del metallo sia di 10,50 g cm⁻³, indicare la massa di un atomo di argento:
- A) $1,791 \cdot 10^{-22}$ g
- B) 197,9 g
- C) 197,9 g mol⁻¹
- D) $7.163 \cdot 10^{-23}$ g

2. Soluzione

In un cubo vi sono 8 vertici, gli 8 atomi che si trovano in queste posizioni sono condivisi da 8 cubi, quindi all'interno del cubo si trovano: $^1/_8 \cdot 8 = 1$ atomo. Nel cubo vi sono 6 facce, i 6 atomi che si trovano al centro di ogni faccia sono condivisi da 2 cubi, quindi all'interno del cubo si trovano $^1/_2 \cdot 6 = 3$ atomi. In totale, all'interno del cubo vi sono 4 atomi (1 sui vertici e 3 sulle facce). La densità vale: d = m/V da cui si ottiene la massa dei 4 atomi interni al cubo: $m = d V = d l^3 = 10,50 \cdot (408,6 \cdot 10^{-10})^3 = 7,16 \cdot 10^{-22}$ g. (Risposta A)

La massa di un atomo di Ag si poteva ricavare anche così: $MA/N = 107,87/6,022 \cdot 10^{23} = 1,79 \cdot 10^{-22}$ g

- 3. Indicare quale delle seguenti affermazioni NON è corretta se riferita alla spettrometria di massa:
- A) viene comunemente usata accoppiata ad altre tecniche separative (HPLC, GC)
- B) l'analizzatore consente di differenziare gli ioni generati in base al loro rapporto massa/carica
- C) lavora in condizioni di alte pressioni per ottenere spettri con una buona risoluzione
- D) è una tecnica distruttiva ma altamente sensibile

3. Soluzione

Nella spettrometria di massa, si deve operare sotto vuoto spinto per non creare, nella camera di ionizzazione, ioni estranei al campione in esame e per non disturbare la corsa degli ioni del campione che vengono accelerati verso il rivelatore.

(Risposta C)

4. Indicare la formula del composto X, ottenuto mediante la seguente sequenza di reazioni:

La reazione proposta è una diazotazione seguita da una reazione di Sandmayer di sostituzione di N₂ con CN⁻.

- 5. Indicare quale delle seguenti affermazioni è ERRATA se riferita al metodo del carbonio-14 usato per la datazione.
- A) per decadimento β il ¹⁴C si trasforma in ¹⁴N
- B) in un organismo terrestre vivente, il rapporto ¹⁴C/¹²C è uguale al rapporto ¹⁴C/¹²C nell'atmosfera
- C) il metodo del ¹⁴C è egualmente valido per campioni di milioni di anni e per campioni di 1000 anni D) il contenuto di ¹⁴C in un organismo diminuisce progressivamente dopo la sua morte

5. Soluzione

Il tempo di dimezzamento del ¹⁴C è di 5730 anni, quindi, dopo un milione di anni, la quantità residua di ¹⁴C è troppo piccola per essere rivelata e si deve ricorrere al decadimento di altri isotopi più stabili. (Risposta C) (in un milione di anni la quantità iniziale di 14 C viene dimezzata $10^6/5730 = 175$ volte).

- **6.** Indicare come varia la solubilità del solfato di piombo in acqua:
- A) diminuisce se si aumenta la forza ionica con aggiunta di nitrato di sodio
- B) aumenta se si aumenta la forza ionica con aggiunta di nitrato di sodio
- C) aumenta in presenza di solfato di sodio
- D) è indipendente dalla temperatura dell'acqua

6. Soluzione

All'aumentare della forza ionica della soluzione, diminuisce l'attività delle specie presenti e quindi la solubilità aumenta, cioè si deve sciogliere una maggior quantità di sale prima di raggiungere l'attività limite. In pratica, l'attrazione elettrostatica tra gli ioni SO₄²⁻ e Pb²⁺ diminuisce perché si interpongono altri ioni.

- 7. Se si gorgoglia acido cloridrico gassoso in acido solforico concentrato contenente lo 0,1% di T₂O (T = Trizio):
- A) ne fuoriesce HCl umido per T₂O

B) ne fuoriesce Cl₂ e T₂O

C) ne fuoriescono in parte HCl e TCl gassosi anidri

D) si forma SOCl₂ e T₂O

7. Soluzione

HCl può scambiare ioni H⁺ con l'acqua e quindi può scambiare anche ioni trizio (³H⁺). Dalla soluzione esce in parte HCl e in parte TCl anidro, dato che H₂SO₄ è igroscopico e trattiene l'acqua (l'acido solforico concentrato trattiene l'acqua come H₃O ⁺ che interagisce con HSO₄⁻). (Risposta C)

8. Data la reazione redox da bilanciare:

$$Sn^{2+}_{(aq)} + Fe^{3+}_{(aq)} \, \longrightarrow \, Sn^{4+}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)}$$

individuare i valori più vicini a quelli del potenziale di riduzione all'equilibrio e della K_{eq} . Si immagini il tutto in condizioni standard e a T = 25 °C, così da usare, se necessario, le tabelle allegate:

A)
$$0.620 \text{ V} \text{ e } K_{eq} = 10^{21}$$

C) $0,770 \text{ V e } \text{K}_{eq} = 10^{18}$

B) 0.812 V e $K_{eq} = 10^{12}$ D) 0.356 V e $K_{eq} = 10^{21}$

8. Soluzione

La reazione bilanciata é: $\operatorname{Sn}^{2+} + 2\operatorname{Fe}^{3+} \rightarrow \operatorname{Sn}^{4+} + 2\operatorname{Fe}^{2+}$

Sn²⁺ scambia due elettroni per ogni ione che reagisce, mentre Fe³⁺ ne scambia uno solo, quindi, il potenziale dello stagno si muove più lentamente durante la reazione di quello del ferro. Il potenziale di equilibrio $E_{Fe} = E_{Sn}$ non sarà nel punto medio dei due potenziali standard, ma sarà più vicino al potenziale standard dello stagno. $E^{\circ}_{Fe} = +0.77 \text{ V}$ $E^{\circ}_{Sn} = +0.15 \text{ V}$. La media è: (0.77 + 0.15)/2 = 0.46 V Il potenziale di equilibrio deve essere minore di 0,46 V, il solo valore in accordo con questa osservazione è: 0,356 V. (Risposta D)

- **9.** A proposito di CCl₄ e di SiCl₄, è corretto affermare che:
- A) hanno un comportamento chimico praticamente sovrapponibile non reagendo ad esempio con l'acqua
- B) SiCl₄ si può comportare da acido di Lewis nei confronti dell'acqua, mentre CCl₄ no
- C) CCl₄ si può comportare da acido di Lewis nei confronti dell'acqua, mentre SiCl₄ no
- D) CCl₄ è una base di Lewis, mentre SiCl₄ è un acido di Lewis

Il carbonio in CCl₄ non ha altri orbitali disponibili oltre i 4 orbitali sp³ che sta usando, mentre il silicio in SiCl₄ ha orbitali 3d vuoti (è del terzo periodo). SiCl₄, quindi, si può comportare da acido di Lewis, CCl₄ no. (Risposta B)

- **10.** Indicare il valore del pH a 25 °C di una soluzione acquosa 0,20 M di CH_3COOH e 0,10 M di CH_3COON a (p $K_a = 4,74$ a 25°C).
- A) 4,44
- B) 3,45
- C) 5,45
- D) 2,00

10. Soluzione

Il pH di una soluzione tampone è: $pH = pK_a - log(HA/A^-)$ pH = 4,74 - log(0,2/0,1) = 4,44. (Risposta A)

- 11. Il numero di coordinazione di un reticolo cristallino:
- A) è grande per i metalli (tipicamente 8 o 12), intermedio (tipicamente 6) per i solidi ionici e piccolo (tipicamente 4) per i solidi covalenti
- B) è grande per i metalli (tipicamente 8 o 12), piccolo (tipicamente 4) per i solidi ionici e intermedio (tipicamente 6) per i solidi covalenti
- C) è piccolo per i metalli (tipicamente 4), intermedio (tipicamente 6) per i solidi ionici e grande (tipicamente 8 o 12) per i solidi covalenti
- D) è piccolo per i metalli e i solidi ionici (tipicamente 4) e grande (tipicamente 8 o 12) per i solidi covalenti

11. Soluzione

In una struttura cristallina cubica corpo centrata, il metallo al centro del cubo è circondato dagli 8 atomi che si trovano ai vertici e quindi ha coordinazione 8 (C e D errate).

La struttura cristallina del sale NaCl è cubica faccio centrata per gli anioni Cl⁻ tra i quali si interpongono i più piccoli cationi Na⁺. Un catione Na⁺ al centro del cubo è circondato dai 6 anioni Cl⁻ che si trovano al centro delle facce, quindi ha coordinazione 6 (B errata).

Un solido covalente come il diamante è costituito atomi di carbonio uniti da legami covalenti sp³ tetraedrici, quindi ogni atomo è legato covalentemente a 4 atomi e ha coordinazione 4. (Risposta A)

- **12.** Si immagini di diluire una soluzione acquosa $1,0 \cdot 10^{-1}$ M di HClO₄ fino a portarla a $1,0 \cdot 10^{-9}$ M. A questo punto il pH di tale soluzione:
- A) è 9,0
- B) tende ad un valore vicino a 7 ma non può essere mai maggiore di 7,00
- C) può raggiungere il valore di 8,9 ma non può superare questo valore
- D) non sale mai al di sopra di 5,0, essendo HClO₄ un acido forte

12. Soluzione

Nel calcolo di [H⁺] in soluzioni acide concentrate si può trascurare il contributo dell'H⁺ dell'acqua, ma quando la concentrazione dell'acido scende avvicinandosi a 10⁻⁶ e oltre, bisogna considerare che gli H⁺ in soluzione sono quelli dell'acqua (10⁻⁷) più quelli dell'acido. Il pH si può avvicinare a 7, senza però mai superarlo. (Risposta B)

- **13.** Se si aggiunge una goccia di una soluzione acquosa di NaOH 0,1 M a una soluzione di solfato di alluminio 0,01 M, si osserva:
- A) la formazione di un precipitato che si ridiscioglie in presenza di un eccesso di NaOH
- B) la formazione di un precipitato di Al(OH)3 insolubile in eccesso di NaOH
- C) la formazione di un precipitato di Al₂O₃ insolubile in NaOH
- D) che la soluzione resta limpida in quanto si forma subito lo ione tetraidrossoalluminato

13. Soluzione

Le prime gocce di NaOH fanno precipitare $Al(OH)_3$ che, continuando ad aggiungere NaOH, si ridiscioglie, quando il pH va oltre 12, per la formazione di $Al(OH)_4$. (Risposta A)

- 14. Se si considera che lo ione P³⁻ è la base coniugata dell'acido PH₃ (estremamente debole in acqua) si può pensare che la fosfina si possa ottenere nel modo più semplice con una delle seguenti reazioni, purché la loro cinetica non sia sfavorevole:
- A) la reazione non bilanciata: $Ca_3P_{2(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow PH_{3(g)} + Ca(OH)_{2(aq)}$
- B) la reazione non bilanciata: $Ca_3P_{2(s)} + OH_{(aq)}^- \rightarrow H_3PO_{4(aq)} + Ca(OH)_{2(aq)}$
- C) per reazione di P³⁻_(aq) con un acido purché forte
 D) per reazione di P³⁻_(aq) con una base organica

La fosfina è PH₃, non è H₃PO₄ (B errata). Per protonare una base come P³⁻ non si può usare una base organica (D errata), ma serve un acido. E' sufficiente un acido debole, non è necessario un acido forte (C errata). Dato che la fosfina PH₃ è un acido molto più debole dell'H₂O, la reazione A è spostata a destra: dall'acido più forte, H₂O, verso l'acido più debole, PH₃. Se P³⁻ è messo in acqua, si protona formando PH₃. (Risposta A)

- 15. Quando in un calorimetro si mescolano eguali volumi (50,0 mL) di due soluzioni acquose di eguale concentrazione molare (1,0 M), una di NaOH e l'altra di HCl, si osserva un aumento della temperatura da 20,1 a 26,5 °C. Se la capacità termica del calorimetro, misurata in presenza di 100 mL di una soluzione 0,1 M di NaCl, risulta di 440,2 J/K, individuare i valori del calore di neutralizzazione e il ΔH della reazione:
- A) 2.8 kJ e -2.8 kJ

B) 1.4 kJ e -1.5 kJ

C) 5,6 kJ e -5,6 kJ

D) 5.6 kJ e -2.8 kJ

15. Soluzione

Dalla relazione: $Q = c \Delta T$ si ottiene il calore prodotto dalla reazione: $Q = 440, 2 \cdot (26, 5 - 20, 1) = 2,8 \text{ kJ}.$ Dato che la reazione è esotermica, il ΔH è negativo: -2.8 kJ. (Risposta A)

- 16. Un gas a comportamento ideale compie un lavoro di espansione irreversibile pari a 22,0 L atm, mentre il lavoro massimo (W_{max}) che può compiere è pari a 33,6 L atm. Indicare il lavoro utile (W_{utile}) che il gas può compiere e a quale variazione di energia libera esso corrisponde.
- A) $W_{\text{utile}} = 0.600 \text{ L atm}; \quad \Delta G = -23.2 \text{ L atm}$
- B) $W_{\text{utile}} = 1,60 \text{ L atm}$; $\Delta G = -22,6 \text{ L atm}$
- C) $W_{\text{utile}} = 31.6 \text{ L atm}; \quad \Delta G = +11.6 \text{ L atm}$
- D) $W_{\text{utile}} = 11.6 \text{ L atm}$; $\Delta G = -11.6 \text{ L atm}$

16. Soluzione

Il lavoro totale è uguale al lavoro utile + lavoro di volume: $W_T = W_U + P\Delta V$, inoltre il lavoro utile è uguale, a meno del segno, al ΔG : $\Delta G = -W_U$.

Quindi: $W_{IJ} = W_{T} - P\Delta V = 33.6 - 22.0 = 11.6 L$ atm. $\Delta G = -W_{IJ} = -11.6 L$ atm. (Risposta D)

- 17. Una sostanza A subisce una serie di trasformazioni a pressione costante in un intervallo di temperature compreso tra 250 K e 300 K. Nello stesso intervallo le variazioni ΔH e ΔS valgono mediamente 5,76 ·10³ kJ e 20,59 kJ K⁻¹. Questi dati permettono di stabilire che le trasformazioni sono spontanee nell'intervallo di temperature:
- A) 250 K ÷ 280 K
- B) $260 \text{ K} \div 280 \text{ K}$
- C) $280 \text{ K} \div 300 \text{ K}$
- D) 253 K ÷ 275 K

17. Soluzione

Le trasformazioni sono spontanee se avvengono con $\Delta G < 0$. Quindi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ da cui $\Delta H < T\Delta S$ E quindi: $T > \Delta H/\Delta S$ sostituendo i dati: $T > 5,76 \times 10^3/20,59$ T > 280 K.(Risposta C)

- 18. Indicare il valore più vicino a quello della differenza, per il metano, tra il calore di combustione a V costante e il calore di combustione a P costante a 25° C. Considerare quantitativa la reazione che dà CO₂ e H₂O₍₁₎.
- A) 1200 J
- B) 582,0 J
- C) 4950 J
- D) 2368 J

18. Soluzione

La reazione è: $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(l)}$

Tre moli di reattivi gassosi si trasformano in una mole di prodotti gassosi, quindi si ha una diminuzione di due moli di gas. Dalla legge dei gas si ricava il volume che corrisponde a due moli: V = nRT/P $V = (2 \cdot 0.0821\ 298)/1 = 48.93\ L$. A volume costante vi è solo liberazione del calore di combustione, mentre, a pressione costante, a questo si aggiunge il calore prodotto dal lavoro di volume PAV subito dal sistema. $P\Delta V = 101300 \cdot 48,93 \cdot 10^{-3} = 4957 \text{ J}.$ (Risposta C)

- **19.** L'espressione "struttura primaria di una proteina" si riferisce:
- A) alla sua sequenza amminoacidica
- B) alla composizione amminoacidica totale della proteina
- C) al numero di residui amminoacidici presenti nella proteina
- D) all'organizzazione spaziale (sterica) della catena proteica

La struttura primaria di una proteina è la sua sequenza di amminoacidi che vengono numerati a partire dall'amminoacido N-terminale. (Risposta A)

La struttura secondaria descrive la struttura tridimensionale locale (alfa elica, beta pieghe, random coil).

La struttura terziaria descrive la struttura tridimensionale complessiva della catena proteica.

La struttura quaternaria, nelle proteine formate da più catene, descrive la struttura tridimensionale del complesso

- 20. Si osserva che l'energia reticolare dei fluoruri dei metalli alcalini è sempre significativamente più negativa di quella degli altri alogenuri degli stessi metalli. Ciò è dovuto al fatto che:
- A) lo ione fluoruro è più piccolo degli ioni degli altri alogeni che hanno dimensioni più simili
- B) lo ione fluoruro è più grande degli ioni degli altri alogeni che hanno dimensioni più simili
- C) il fluoro ha elettronegatività maggiore degli altri alogeni
- D) il fluoro ha affinità elettronica maggiore degli altri alogeni

20. Soluzione

L'energia reticolare è l'energia che viene liberata quando gli ioni gassosi si uniscono per formare il reticolo cristallino solido, quindi non tiene conto delle energie in gioco per formare gli ioni gassosi (C e D errate). Lo ione fluoruro è più piccolo degli altri alogenuri e consente un impaccamento più stretto nel reticolo con forze attrattive elettrostatiche più intense. (Risposta A)

21. Nella reazione di riduzione del sesquiossido di ferro (Fe₃O₄) a ferro metallico con H₂ a 200 °C:

$$Fe_3O_{4(s)} + 4 H_{2(g)} \rightarrow 3 Fe_{(s)} + 4 H_2O_{(g)}$$

si raggiunge l'equilibrio quando la pressione parziale di H₂ è 127,2 kPa e quella dell'H₂O è 6,13 kPa. Indicare il valore della costante di equilibrio K_p:

A)
$$1.80 \cdot 10^{-5}$$

B)
$$5,50 \cdot 10^{-9}$$

C)
$$3,20 \cdot 10^{-2}$$

C)
$$3,20 \cdot 10^{-2}$$
 D) $5,40 \cdot 10^{-6}$

21. Soluzione

$$K_p = [H_2O]^4/[H_2]^4 = (6.13/127.2)^4 = 5.39 \cdot 10^{-6}.$$

(Risposta D)

22. Indicare i protoni rivelati come doppietti nello spettro ¹H-NMR della seguente molecola:

22. Soluzione

Il segnale NMR di un gruppo di idrogeni diventa un doppietto se vi è un solo altro idrogeno vicino. Questo H, nel 50% delle molecole ha spin $+\frac{1}{2}$ e può leggermente aumentare il campo magnetico locale, nel restante 50% delle molecole ha spin $-\frac{1}{2}$ e può leggermente diminuire il campo magnetico locale e questo provoca lo sdoppiamento del segnale. Questa situazione si verifica per l'idrogeno H(b) (che è vicino solo ad H(c)) e per H(c) (vicino solo ad

H(b)) che si presentano come doppietti. In generale la molteplicità del segnale è uguale al numero di H vicini +1 ($m = H_v + 1$).

Gli idrogeni H(a) danno un segnale di singoletto (non hanno H vicini).

Il segnale di H(d) è un tripletto (2 H vicini + 1).

Anche H(e) è un tripletto (2 H vicini + 1) perchè l'idrogeno (f) dell'OH non si accoppia: l'idrogeno alcolico è un po' acido ed è continuamente scambiato con le molecole di alcol vicine e il suo spin cambia più volte durante la misura.

L'idrogeno H(f) è un singoletto (non si accoppia con H(e)).

Gli unici segnali che si presentano come doppietti sono b e c.

(Risposta D)

23. Indicare il numero di stereoisomeri che si formano dalla bromurazione del trans-2-butene con Br 2:

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

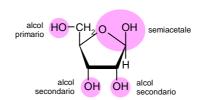
23. Soluzione

Apparentemente si formano due molecole diverse, ma, guardando meglio, si vede che si tratta di una sola molecola, un composto meso. Le due strutture si convertono una nell'altra per semplice rotazione attorno all'asse verticale. (Risposta A)

24. Indicare il numero e il tipo di gruppi funzionali presenti nel seguente composto:

- A) quattro alcolici e uno etereo
- B) uno alcolico primario, due alcolici secondari e un gruppo semiacetalico
- C) uno alcolico primario, tre alcolici secondari, uno etereo
- D) uno alcolico primario, due alcolici secondali e uno acetalico

24. Soluzione



(Risposta B)

25. Indicare i reattivi corretti per ottenere la conversione indicata di seguito:

- A) KOH in EtOH
- B) BH₃, H₂O₂/OH⁻
- C) H⁺ in H₂O
- D) EtO in EtOH

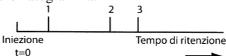
25. Soluzione

La reazione è una idratazione di un alchene. Questa, se è condotta con H_2O e H^+ , porta alla formazione dell'alcol più sostituito seguendo la regola di Markovnokov. Qui, invece, il gruppo OH si è legato al carbonio meno sostituito con un'orientazione anti Markovnikov. Per ottenere questa orientazione è necessaria una reazione di idroborazione-ossidazione che si realizza prima con BH_3 e poi con H_2O_2/OH^- . (Risposta B)

26. In gascromatografia, l'equilibrio di distribuzione di una determinata specie A tra la fase mobile e quella stazionaria può essere descritto come:

A_{fase mobile}
$$\longrightarrow$$
 A_{fase stazionaria}

Un campione di aria contenente due composti volatili viene analizzato in gascromatografia. L'aria non interagisce con la colonna e si ottiene il seguente cromatogramma:



Indicare a quale picco corrisponde l'aria e a quale picco il composto volatile (C) con la maggiore costante di equilibrio K:

A) Aria: 1 Composto C: 2

B) Aria: 1 Composto C: 3

C) Aria: 3 Composto C: 2

D) Aria: 3 Composto C: 1

26. Soluzione

Il picco dell'aria, non trattenuto in colonna, esce per primo (C e D errate). Se il composto C ha la più grande K eq, significa che resta di più nella fase stazionaria, quindi è l'ultimo ad uscire. (Risposta B)

- 27. Se si fa passare una corrente elettrica in una soluzione acquosa di NaOH:
- A) lo ione sodio è ridotto a Na metallico e l'OH⁻ è ossidato a O₂
- B) l'acqua è ossidata a H₂ e l'OH⁻ è ridotto a O₂
- C) l'acqua è ridotta a H₂ e l'OH⁻ è ossidato a O₂
- D) lo ione sodio è ossidato a Na metallico e l'OH⁻ è ridotto a O₂

E' impossibile ottenere Na metallico da un'elettrolisi in soluzione acquosa, il potenziale del sodio (-2,7 V) è troppo negativo, quindi si riduce H^+ . Eventuale Na metallico reagirebbe violentemente con H^+ riducendolo ad H_2 . Nell'elettrolisi del problema, l' H^+ dell'acqua si riduce ad H_2 e O^{2-} di OH^- si ossida ad O_2 . (Risposta C)

28. L'intensità di fluorescenza I_f è descritta dall'equazione:

$$I_f = l \epsilon C \phi$$

dove l è il cammino ottico, ε e C sono il coefficiente di estinzione molare e la concentrazione del fluoroforo e ϕ è il rendimento quantico di fluorescenza. Questa equazione indica che l'intensità di fluorescenza è indipendente:

- A) dall'angolo formato da sorgente, campione e detector
- B) dalla natura del fluoroforo, ma dipende dal solvente
- C) dall'intensità di luce assorbita dal campione
- D) dall'intensità della sorgente d'eccitazione

28. Soluzione

L'intensità di fluorescenza I_f dipende dal fluoroforo (attraverso ε), dall'intensità della luce assorbita (attraverso *l* e C), dall'intensità della sorgente (attraverso il rendimento quantico). Non si fa cenno, invece, al raggio uscente (sul quale si basa la spettroscopia UV-Vis), perché la fluorescenza è emessa in ogni direzione, quindi si può scegliere un angolo a piacere dove porre il detector, anche se normalmente è posto a 90°C perché non sia disturbato dal raggio uscente che proviene della sorgente. (Risposta A)

29. È noto che l'esposizione all'amianto causa nell'uomo disturbi, anche gravi, ai polmoni.

Il termine amianto si riferisce infatti:

- A) a silicati idrati naturali che cristallizzano in forma di fibre
- B) a silicati idrati naturali che formano cristalli liquidi cancerogeni
- C) a un silicato, detto crisotilo, di colore bianco, che non tende ad essere solubile e persiste nei tessuti causando mesoteliomi
- D) a un composto molto fine, simile al talco

29. Soluzione

L'amianto è costituito da un silicato idrato insolubile (B errata). E' costituito da fibre sottilissime (D errata) che, quando vengono inglobate dai macrofagi, cellule del sistema immunitario, non si degradano e, come un ago, forano la cellula uccidendola e provocano un'infiammazione cronica che, dopo molti anni, porta ad un tumore noto come mesotelioma. L'amianto bianco è chiamato crisotilo. (Risposte A,C?)

30. Nell'ozonolisi del cicloesene, seguita dall'aggiunta di zinco in polvere e acqua, si ottiene un composto E che, per trattamento con KOH acquosa, forma il composto F. Indicare la corretta struttura di F:

$$A)$$
 $B)$ $C)$ C

30. Soluzione

L'ozonolisi del cicloesene seguita da un trattamento moderatamente riducente con Zn e H⁺ produce esandiale. Questa, in ambiente basico, dà condensazione aldolica e forma prima 2-idrossiciclopentancarbossialdeide e poi, per eliminazione di acqua, forma il composto A. (Risposta A)

- **31.** Indicare l'affermazione ERRATA:
- A) la precisione è la bontà dell'accordo tra i risultati di misurazioni successive
- B) l'esattezza è la bontà dell'accordo tra il risultato o il valore medio dei risultati di un'analisi e il valore vero o supposto tale
- C) gli errori sistematici sono errori che possono essere individuati e quindi devono essere corretti
- D) la precisione è la bontà dell'accordo tra il risultato o il valore medio dei risultati di un'analisi e il valore vero o supposto tale

La precisione è la bontà dell'accordo tra i risultati di misurazioni successive (A ok)

L'esattezza è la bontà dell'accordo tra il valore medio dei risultati di un'analisi e il valore vero (B ok).

L'accuratezza è la contemporanea presenza di precisione ed esattezza.

L'affermazione D, quindi, è errata perché confonde precisione con esattezza.

(Risposta D)

32. Due proteine, emoglobina e lisozima, hanno masse molecolari relative (M_r) 68000 e 14000 rispettivamente e punti isoelettrici (PI) = 6,8 e 11,0. Indicare le tecniche che permettono di separare una miscela di tali proteine: 1. cromatografia a scambio ionico; 2. gel-filtrazione; 3. dialisi; 4. elettroforesi a pH 7,0; 5. liofilizzazione.

- A) 1, 2, 3, 5
- B) 1, 2, 4
- C) 3, 4, 5

32. Soluzione

La dialisi (che elimina sali e piccole molecole dalla soluzione) e la liofilizzazione (che elimina il solvente per sublimazione) sono tecniche che non consentono di separare le proteine. (Risposta B)

33. In un processo analitico, il peptide: Ala-Gly-Ser-Pro-Tyr-Lys-Met-Ala-Lys viene derivatizzato completamente per trattamento con dansil cloruro (5-dimetilamminonaftalene 1-sufonilcloruro) e viene quindi sottoposto a idrolisi con HCl 6 M per 4 h a 110 °C. I composti che si rilevano nella cromatografia su strato sottile della miscela di idrolisi sono:

- A) dansil-alanina, monodansil-lisina e O-dansil-tirosina
- B) bisdansil-lisina, O-dansil-serina e O-dansil-tirosina
- C) bisdansil-lisina, O-dansil-serina
- D) bisdansil-tirosina

33. Soluzione

Il dansil cloruro è usato per derivatizzare i gruppi amminici degli amminoacidi nell'analisi HPLC. Dato che è relativamente stabile all'idrolisi acida, è anche usato per derivatizzare i gruppi amminici di peptidi e proteine per individuare l'amminoacido N-terminale. Grazie alla sua intensa fluoresceza è 100 volte più sensibile del reattivo di Sanger (2,4-dinitrofluorobenzene). Il dansil cloruro reagisce velocemente coi gruppi amminici degli amminoacidi, più lentamente con il gruppo fenolico, tiolico e imidazolico in catena laterale di tirosina, cisteina e istidina, molto lentamente con il gruppo alcolico di serina e treonina. Nel peptide dato, il gruppo dansile si lega al gruppo amminico N-terminale dell'alanina, all'OH fenolico della tirosina e al gruppo ε-amminico delle due lisine.

Dopo l'idrolisi si ottengono gli amminoacidi fluorescenti: dansil-Ala, O-dansil-Tyr, ε-dansil-Lys. (Risposta A)

- **34.** In un reticolo di diffrazione, impiegato come monocromatore in spettrofotometria:
- A) la dispersione misura la capacità di separare angolarmente lunghezze d'onda adiacenti
- B) l'efficienza misura la capacità di separare due picchi ravvicinati
- C) la risoluzione e la dispersione aumentano all'aumentare della spaziatura delle incisioni sul reticolo
- D) il numero di incisioni per unità di lunghezza, detto "passo del reticolo", è dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della luce da analizzare

La prima è la sola affermazione corretta. La seconda è errata perchè si riferisce ad una cromatografia e non ad un reticolo. La terza è errata perché risoluzione e dispersione aumentano al diminuire della spaziatura tra le righe. L'ultima affermazione è errata perche è la spaziatura tra le righe (e non il numero di incisioni) che deve essere dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda. (Risposta A)

- 35. Indicare il prodotto che si ottiene trattando la benzaldeide in condizioni fortemente basiche (NaOH (aq) 40%).
- A) 2-idrossibenzaldeide (salicilaldeide)
- B) una miscela di acido benzoico (come anione benzoato) e alcol benzilico
- C) 1,4-benzochinone
- D) 1,2-diidrossibenzene (catecolo)

35. Soluzione

Le aldeidi non sono stabili in ambiente basico. Le aldeidi enolizzabili danno addizione aldolica, quelle non enolizzabili, come la benzaldeide, danno una dismutazione nota come reazione di Cannizzaro. La benzaldeide dismuta formando una specie più ossidata, acido benzoico, e una più ridotta, alcol benzilico. (Risposta B)

- **36.** L'acido ascorbico (vitamina C):
- A) è una vitamina termolabile liposolubile
- B) è escreto con le urine se ingerito in quantità superiori al fabbisogno
- C) si accumula nel fegato se ingerito in grande quantità
- D) è presente in grande quantità nell'olio di fegato di merluzzo

36. Soluzione

La vitamina C è un derivato dei monosaccaridi sintetizzato a partire dal D-glucosio attraverso una serie di tappe (acido D-glucuronico, acido L-gulonico, γ -gulonolattone, γ -chetogulonolattone). Come tale, la vitamina C è idrosolubile, quindi le affermazioni A, C, D sono errate. Resta solo la risposta B. (Risposta B)

- 37. La decomposizione della fosfina (PH $_3$) procede secondo la reazione: $4 \text{ PH}_3 \rightarrow P_{4(g)} + 6 \text{ H}_{2(g)}$ Sperimentalmente si è trovato che questa reazione segue la seguente legge cinetica: $v = k \text{ [PH}_3\text{]}$. Se il tempo di dimezzamento della reazione è di 37,90 s, indicare il tempo necessario per decomporre i tre quarti della fosfina presente:
- A) 333,2 s
- B) 151,6 s
- C) 75,80 s
- D) 374,0 s

37. Soluzione

Se i 3/4 della fosfina si sono decomposti, ne resta 1/4 (25%). La quantità iniziale si è dimezzata due volte (100% \rightarrow 50% \rightarrow 25%) e il tempo trascorso è 2 $t_{1/2}$ = 2 · 37,90 = 75,8 s. (Risposta C)

38. Indicare la forma di NO₃⁻:

A) tetraedrica

B) planare triangolare

C) a T

D) piramidale triangolare

38. Soluzione

Lo ione nitrato NO₃⁻ è planare triangolare.

(Risposta B)

39. Indicare l'elemento prodotto da un decadimento β^- del nuclide ^{11}Li : A) ^{11}Be B) ^{11}Na C) ^{11}B

39. Soluzione

Il decadimento β consiste nell'emissione di elettroni veloci da parte del nucleo a causa della trasformazione di un neutrone in protone (n \rightarrow p⁺ + e⁻). Quindi ¹¹Li diventa ¹¹Be (stesso numero di massa). (Risposta A)

40. Indicare quali tra le seguenti proprietà sono necessarie affinché una sostanza risulti un buon indicatore per le titolazioni complessometriche con EDTA:

I. l'indicatore deve legare l'analita con più affinità dell'EDTA;

II. l'indicatore deve essere molto solubile nella soluzione di analita;

III. la reazione di complessazione tra analita e indicatore deve essere reversibile;

IV. la forma non complessata dell'indicatore deve avere un colore diverso del complesso indicatore-metallo:

A) I, II, III

B) II, III

C) II, III, IV

D) II, IV

40. Soluzione

L'affermazione I è errata: l'indicatore deve legare l'analita, per esempio Mg²⁺, con meno affinità dell'EDTA. L'affermazione II è ovviamente corretta.

L'affermazione III è corretta perché l'indicatore deve legare l'analita fino a quando l'analita libero è stato tutto titolato dall'EDTA, poi deve rilasciarlo all'EDTA.

L'affermazione IV è corretta perché l'indicatore, dopo aver perso l'analita, deve cambiare colore. (Risposta C)

41. Una reazione esotermica che avviene con $\Delta S > 0$:

A) è spontanea per valori alti di T

B) è sempre spontanea

C) è spontanea per valori bassi di T

D) non è mai spontanea

41. Soluzione

In una reazione esotermica $\Delta H < 0$. Se $\Delta S > 0$ allora anche $-T\Delta S$ è negativo, La somma di due quantità negative è negativa, quindi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ è sempre negativo. La reazione è spontanea a qualsiasi T. (Risposta B)

42. L'interazione dipolo-dipolo riguarda soprattutto:

A) gli ioni disciolti in solventi polari

B) i composti ionici

C) i composti molecolari con molecole polari

D) i composti molecolari non polari

42. Soluzione

Dipolo-dipolo significa che entrambe le molecole legate hanno dipoli, non ioni.

(Risposta C)

43. Si consideri la reazione in fase gassosa:

$$2 \text{ NO}_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_{2(g)}$$

si indichi come varia la posizione dell'equilibrio in funzione della pressione:

A) un aumento della pressione sposta la reazione a destra (verso la formazione di NO₂)

- B) un aumento della pressione causa un aumento del valore della costante di equilibrio K_c
- C) una diminuzione della pressione causa un aumento del valore della costante di equilibrio K_c
- D) un aumento della pressione causa una diminuzione del valore della frazione molare di NO₂

43. Soluzione

In questa reazione, tre molecole gassose ne producono due, quindi, se la pressione viene aumentata, la reazione si sposta verso destra per contrastare l'aumento, ma la K_c resta invariata. (Risposta A)

- **44.** Il valore della costante cinetica di una reazione, in base all'equazione di Arrhenius:
- A) aumenta all'aumentare della T e dell'Ea
- B) aumenta esponenzialmente solo al crescere della T
- C) diminuisce esponenzialmente all'aumentare della T e dell'E_a
- D) aumenta all'aumentare della T e al diminuire dell'E_a

L'equazione di Arrhenius è: $k = A e^{RT}$. La costante di velocità k aumenta all'aumentare della T, mentre diminuisce all'aumentare dell'energia di attivazione Ea. (Risposta D)

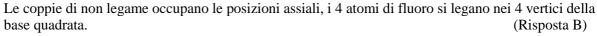
45. Indicare, tra le seguenti specie, quelle che NON hanno forma tetraedrica o a tetraedro distorto (altalena):

- A) XeO₄ SF_4 XeF₄
- B) PCl₃ BF_3 XeF₄
- SO_4^{2-} C) SF₄ XeF₄
- D) SF₄ PC1₃ BF_3

45. Soluzione



In una struttura ad altalena, l'atomo centrale deve avere 6 elettroni di valenza: 4 per legare i 4 atomi disposti ad altalena, e 2 elettroni per formare la coppia di non legame nella base della bipiramide trigonale. Quindi, SF₄ ha una struttura ad altalena (6 elettroni di valenza e 4 legandi). SF₄ è presente nelle riposte A, C, D (che quindi sono errate). Resta solo la risposta B dove troviamo PCl₃ piramidale (come NH₃), BF₃ planare triangolare (il boro ha solo 3 elettroni di valenza), e XeF₄ planare quadrata. Infatti, Xe ha 8 elettroni di valenza, 4 legano i 4 atomi di fluoro e 4 elettroni formano 2 coppie di non legame. In totale Xe ha sei coppie di elettroni che si dispongono ad ottaedro.



- D) -2

46. Soluzione

 $H-C \equiv C-H$ C_2^{2-} si ottiene strappando due H^+ all'acetilene, quindi l'ordine di legame è 3. (Risposta C)

- **47.** La determinazione del pH con l'elettrodo a vetro:
- A) può essere sempre effettuata tra pH 2 e 14
- B) può essere sempre effettuata tra pH 2 e 12
- C) non risente della presenza dello ione sodio in soluzione, qualunque sia il rapporto di concentrazione Na⁺/H⁺
- D) permette di determinare direttamente la concentrazione di H⁺

47. Soluzione

Un elettrodo a vetro dà una risposta lineare rispetto al pH della soluzione nell'intervallo tra 0 e 12.

A pH maggiori di 12 la concentrazione di H⁺ è così bassa che l'effetto di altri cationi interferenti come Na⁺ diventa (Risposta B) troppo grande.

- **48.** Il rivelatore per gas cromatografia a ionizzazione di fiamma (FID):
- A) è di uso universale per i composti organici
- B) ha un range di rilevamento lineare di un paio di ordini di grandezza
- C) è sensibile alla CO₂
- D) è un metodo di rilevamento non distruttivo

48. Soluzione

Il rivelatore FID brucia le molecole in uscita dal gascromatografo e produce un segnale elettrico dovuto agli ioni che si formano nel processo. Quindi il FID è ideale per i composti organici, soprattutto gli idrocarburi, mentre è insensibile a composti che non possono bruciare come CO₂, NO₂, N₂, O₂. E' insensibile anche ad H₂ perché è proprio questo il gas che si aggiunge al flusso per provocare la combustione. La sua risposta è lineare in un intervallo di concentrazioni molto maggiore di 10², che arriva anche a 10⁷. (Risposta A)

- **49.** Data una soluzione acquosa di un acido debole (10 mL; $pK_a = 6.0$ a 298 K) avente concentrazione 0,050 M, indicare il pH iniziale e dopo aggiunta di 1,0 mL di una soluzione di NaOH 0,10 M:
- A) 3,6 e 5,4
- B) 2,8 e 4,7
- C) 4,4 e 6,7
- D) 3.2 e 9.1

La concentrazione di H⁺ di un acido debole è: $[H^+] = (K_a C)^{1/2}$ quindi: $[H^+] = (10^{-6} \cdot 0.05)^{1/2} = 2.24 \cdot 10^{-4} M.$ Il pH iniziale è: pH = $-\log(2.24 \cdot 10^{-4}) = 3.6$.

Le moli di acido HA sono: $n = MV = 0.05 \cdot 10 = 0.5$ mmol. Le moli di NaOH sono: $n = 0.1 \cdot 1.0 = 0.1$ mmol Dopo la reazione le moli di acido HA diventano 0.5 - 0.1 = 0.4 mmol, e le moli che si sono formate della base coniugata A sono 0,1 mmol. Il pH della soluzione tampone è: pH = p K_a - log HA/A = 6 - log 0,4/0,1 = 5,4.

- **50.** Per standardizzare una soluzione di HCl, è possibile impiegare quale standard primario:
- A) idrossido di potassio
- B) carbonato di sodio anidro
- C) tiosolfato di sodio
- D) solfuro di calcio

50. Soluzione

Il carbonato di sodio anidro è adatto perchè è un solido cristallino in polvere, puro, stabile chimicamente, che può essere facilmente pesato con precisione ed è sufficientemente basico da rendere agevole la titolazione. KOH, invece, è troppo igroscopico e reagisce con la CO₂ dell'aria. (Risposta B)

- **51.** Se ad una soluzione acquosa di Pb²⁺ (0,1 M) e Ag⁺ (0,05 M) si aggiunge lentamente una soluzione di NaCl (0,10 M) (K_{ps} (PbCl₂) = 1,6 ·10⁻⁵; K_{ps} (AgCl) = 1,8 ·10⁻¹⁰), accade che:
- A) precipita per primo il cloruro d'argento
- B) precipita per primo il cloruro di piombo
- C) i cloruri dei due metalli iniziano a precipitare contemporaneamente
- D) non si ha precipitazione se non evaporando il solvente

51. Soluzione

 $\begin{array}{l} \text{La [Cl$^-$] che fa precipitare AgCl \`e:} \quad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]; \quad [Cl^-] = K_{ps}/[Ag^+] = 1,8 \cdot 10^{-10}/0,05 = 3,6 \cdot 10^{-9} \ M \\ \text{La [Cl$^-$] che fa precipitare PbCl$_2 \`e:} \quad K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2; \quad [Cl$^-] = (K_{ps}/[Pb^{2+}])^{1/2} = (1,6 \cdot 10^{-5}/0,1)^{1/2} = 1,26 \cdot 10^{-2} \ M \\ \end{array}$ AgCl precipita con una concentrazione molto più bassa di Cl⁻, quindi precipita per primo. (Risposta A)

- **52.** L'analisi quantitativa UV-Vis deve essere condotta:
- A) alla λ_{max} di assorbimento dell'analita
- B) a qualsiasi λ purché il composto assorba a tale lunghezza d'onda
- C) alla λ corrispondente al minimo di assorbimento per evitare effetti di diffusione
- D) alla λ alla quale lo strumento è stato meglio tarato

52. Soluzione

Si deve lavorare alla λ di massimo assorbimento perché in quell'intorno l'assorbimento è costante e inoltre il suo alto valore rende massima la sensibilità della misura. (Risposta A)

- 53. La caratteristica principale dello spettro IR di un alcol, con legame a idrogeno, è:
- A) una banda allargata e intensa nella zona di frequenze 3200-3600 cm⁻¹, dovuta allo stiramento del legame C-O una banda allargata e intensa nella zona di frequenze 3200-3600 cm⁻¹, dovuta allo stiramento del legame O-H
- C) una banda netta e intensa alla frequenza di 2930 cm⁻¹, dovuta allo stiramento del legame O-H
- D) una banda netta e intensa alla frequenza di 1720 cm⁻¹, dovuta allo stiramento del legame O-H

53. Soluzione

Lo stiramento del legame O-H degli alcoli è tra 3200 e 3600 cm⁻¹. Dà banda intensa perchè il legame O-H è molto polare. La forma della banda è allargata a causa del legame a idrogeno degli alcoli che ha una forza diversa per ogni molecola. Dato che il legame a idrogeno indebolisce il legame O-H, la frequenza dello stiramento O-H può variare da un minimo di 3200 cm⁻¹ per gli OH che fanno un legame a idrogeno più intenso, fino a 3600 cm⁻¹ per gli OH con legame a idrogeno più debole. (Risposta B)

- **54.** Indicare il prodotto che si ottiene trattando il 2-metilpropene con HCl.
- A) cloruro di n-propile
- B) cloruro di isopropile
- C) cloruro di n-butile
- D) cloruro di terz-butile



Si ottiene 2-cloro-2-metilpropano (cloruro di terzbutile) perché la reazione obbedisce alla regola di Markovnikov e Cl⁻ si lega sul carbonio più sostituito, quello terziario, dove si è formato il carbocatione più stabile. (Risposta D)

- 55. Indicare i prodotti che si ottengono trattando l'acetone con un eccesso di I2 in ambiente basico (per NaOH).
- A) acido acetico (come ione acetato) e iodoformio
- B) acetilacetone e ioduro di sodio
- C) acetato di etile e I₃
- D) acetacetato di etile e ioduro di sodio

55. Soluzione

Avviene la reazione iodoformio. In ambiente basico l'acetone, per tautomeria cheto-enolica, forma lo ione enolato che attacca lo iodio formando iodoacetone. La reazione si ripete tre volte e forma 1,1,1-triiodoacetone. Questo è instabile e reagisce con OH⁻ liberando iodoformio e acido acetico (ione acetato). (Risposta A)

- **56.** Quale gas NON viene normalmente utilizzato come combustibile o comburente nella spettrometria di assorbimento atomico in fiamma?
- A) acetilene
- B) protossido d'azoto
- C) etano
- D) ossigeno

56. Soluzione

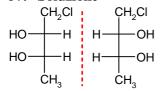
Non si usa etano che ha un potere calorifico troppo basso, inferiore a quello del metano.

Per produrre la fiamma dell'assorbimento atomico si usano acetilene-ossigeno (2400 $^{\circ}$ C) o acetilene-protossido d'azoto N₂O (2800 $^{\circ}$ C). (Risposta C)

57. Indicare la relazione che sussiste tra le seguenti strutture:

- A) sono enantiomeri
- B) sono diastereoisomeri
- C) sono un mesocomposto
- D) sono la stessa molecola

57. Soluzione



Le molecole, disegnate in proiezione di Fischer, possono essere ruotate di 180° mantenendo la loro configurazione.

Capovolgendo la molecola di sinistra si ottiene una molecola speculare a quella di destra, le due molecole quindi sono enantiomeri. (Risposta A)

- **58.** Indicare ogni prodotto che si ottiene dalla reazione di sostituzione nucleofila di (R)-2-clorobutano con OH^- in condizioni tali da assicurare un meccanismo solo di tipo S_N2 :
- A) (S)-2-butanolo
- B) una miscela racemica di (R)-2-butanolo e (S)-2-butanolo
- C) (R)-2-butanolo
- D) una miscela racemica di (R)-2-clorobutano e (S)-2-clorobutano

La reazione SN2 procede con inversione di configurazione, per cui si ottiene (S)-butan-2-olo. (Risposta A)

- **59.** La pressione osmotica è una proprietà colligativa in quanto:
- A) viene misurata usando due scomparti separati da una membrana semipermeabile
- B) dipende dalla concentrazione e dalla natura del soluto
- C) non dipende dalla concentrazione del soluto
- D) dipende solo dalla concentrazione ma non dalla natura del soluto

59. Soluzione

La pressione osmotica, come tutte le proprietà colligative, dipende solo dalla concentrazione delle specie in soluzione, e non dalla loro natura. (Risposta D)

60. Data la reazione in fase gassosa:

$$2\;A_{\,(g)} + B_{\,(g)} \;\to\; 4\;C_{\,(g)}$$

la cui costante di equilibrio K_c vale 100 alla temperatura di 298 K, indicare la K_p alla stessa temperatura:

- A) 100
- B) 4,10
- C) 0,240
- D) $2,45 \cdot 10^3$

60. Soluzione

La concentrazione si esprime come: c = n/V. Dalla legge dei gas PV = nRT si ricava la pressione: P = (n/V)RT Quindi: P = cRT. Per la reazione data: $K_c = [C]^4/[A]^2[B]$ Per ottenere K_p si deve moltiplicare per RT ogni concentrazione, quindi si ottiene $K_p = K_c$ $RT = 100 \cdot 0,0821 \cdot 298 = 2447$. (Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato