

Giochi della Chimica 2014

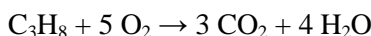
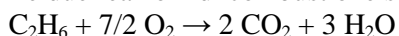
Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Una miscela gassosa di etano e propano occupa un volume di 100 dm^3 alle vecchie condizioni normali ($298,15 \text{ K}$ e $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). La miscela è bruciata completamente in eccesso di ossigeno (675 dm^3 alle stesse condizioni). Dopo la reazione si osserva che i gas residui occupano 500 dm^3 (alle stesse condizioni). Determinare la composizione in volume della miscela iniziale di etano e propano.

- A) etano = 50,0% propano = 50,0%
 B) etano = 25,0% propano = 75,0%
 C) etano = 75,0% propano = 25,0%
 D) etano = 100% propano = 0%

1. Soluzione

Le due reazioni di combustione sono:



Dato che i volumi sono proporzionali alle moli, considero le moli dei due gas uguali ai volumi: 100 mol;

Moli iniziali di O_2 : 675 mol; moli totali finali: 500 mol. Chiamo x la % di etano; $1-x$ la % di propano.

CO_2 prodotta da etano: $2 \cdot n_{\text{etano}} = 2 \cdot 100 x$

CO_2 prodotta da propano: $3 \cdot n_{\text{propano}} = 3 \cdot 100 (1-x)$

O_2 residuo: $\text{O}_2 \text{ iniziale} - 3,5 n_{\text{etano}} - 5 n_{\text{propano}} = 675 - 3,5 \cdot 100 x - 5 \cdot 100 (1-x) = 675 - 350 x - 500 (1-x)$

A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2O è liquida, quindi le moli nel gas finale sono: $\text{CO}_2 \text{ etano} + \text{CO}_2 \text{ propano} + \text{O}_2 \text{ residuo} = 500 \text{ mol}$

$200 x + 300 (1-x) + 675 - 350 x - 500 (1-x) = 500$

$200 x + 300 - 300 x + 675 - 350 x - 500 + 500 x = 500$

$50 x = 25 \quad x = 0,5$. Nella miscela gassosa iniziale l'etano è presente al 50%. (Risposta A)

2. Utilizzando un cromatografo ionico con una colonna solfonata in forma acida e HCl 0,05 M come fase mobile, stabilire l'ordine di eluizione di Na^+ , K^+ , Li^+ e Mg^{2+} in un'acqua potabile.

- A) K^+ Na^+ Li^+ Mg^{2+}
 B) Mg^{2+} K^+ Na^+ Li^+
 C) Li^+ Na^+ K^+ Mg^{2+}
 D) Na^+ K^+ Li^+ Mg^{2+}

2. Soluzione

Il più trattenuto è lo ione con carica +2 (Mg^{2+}). Tra gli ioni con carica +1, il più trattenuto è quello più grande, più polarizzabile, che in presenza della carica negativa del supporto forma un dipolo più intenso (K^+).

L'ordine di eluizione, dal meno trattenuto al più trattenuto, è quindi: Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} . (Risposta C)

3. Per la reazione $\text{A} \rightarrow \text{B}$ a $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, si ha: $\Delta H^\circ = -23,99 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G^\circ = -3,00 \text{ kcal/mol}$.

Assumendo che ΔH° e ΔS° rimangono costanti nell'intervallo di temperatura considerato, calcolare la costante di equilibrio a $T = 50,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- A) 5,1
 B) 6,9
 C) 158,2
 D) 79,3

3. Soluzione

$\Delta H^\circ = -23,99 \text{ kcal/mol} = -23,99 \cdot 4,184 = -100,37 \text{ kJ}$; $\Delta G^\circ = -3,00 \text{ kcal/mol} = -3,00 \cdot 4,184 = -12,55 \text{ kJ}$

Dalla relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ si ricava ΔS° : $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = (-100,37 + 12,55)/298 = -0,2947 \text{ kJ}$

Il ΔG° a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (323 K) vale: $\Delta G^\circ = -100,37 - 323(-0,2947) = -5,182 \text{ kJ}$

Da $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ si calcola K : $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = 5182/(8,31 \cdot 323) = 1,93 \quad K = 6,9$. (Risposta B)

4. Calcolare quanti grammi di acqua si possono ottenere dalla decomposizione di 0,100 g di $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

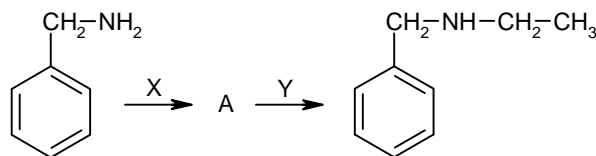
- A) 0,00881 g
 B) 0,0532 g
 C) 0,0189 g
 D) 0,0243 g

4. Soluzione

Massa molare del sale: $24,3 + 2 \cdot 35,45 + 6 \cdot 18 = 203,2 \text{ g/mol}$; massa molare di $6 \text{ H}_2\text{O}$: $6 \cdot 18 = 108 \text{ g/mol}$.

Il rapporto in massa è $108/203,2 = 0,5315$. La massa di H_2O è: $0,5315 \cdot 0,1 = 0,0532 \text{ g}$. (Risposta B)

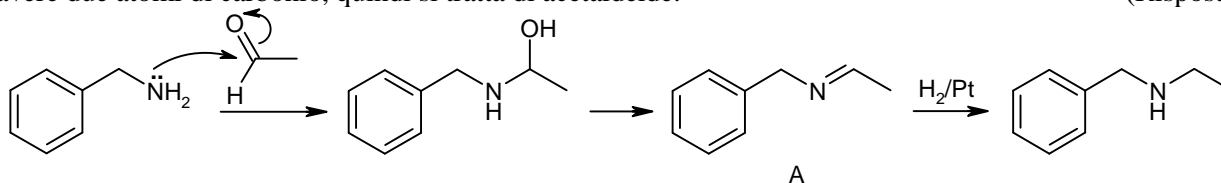
5. Nella seguente sequenza di reazioni, indicare i reagenti X e Y e il prodotto intermedio A:



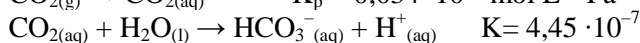
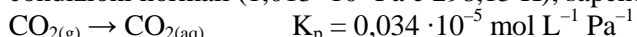
- A) X = formaldeide; A = un'amminoalcol; Y = NaBH_4
 B) X = acido acetico; A = un'ammide; Y = 12 M HCl
 C) X = acetaldeide; A = un'immina; Y = H_2/Pt (1 atm)
 D) X = acetone; A = un'amminale; Y = H_3PO_4 a caldo

5. Soluzione

La reazione proposta è un'amminazione riduttiva, permette di trasformare un'ammina primaria in secondaria. La reazione con un'aldeide forma un'immina (A) che viene poi ridotta ad ammina. L'aldeide in questione deve avere due atomi di carbonio, quindi si tratta di acetaldeide. (Risposta C)



6. Calcolare il pH di un'acqua saturata con aria [con un contenuto di $\text{CO}_2(\text{g})$ di 0,035% (v/v)] alle vecchie condizioni normali ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e $298,15 \text{ K}$), sapendo che:



- A) 6,5
 B) 5,6
 C) 4,9
 D) 7,2

6. Soluzione

La pressione parziale di CO_2 è: $p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} P = (0,035/100) \cdot 1 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \rightarrow 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 35,5 \text{ Pa}$

Sommando le due reazioni date si ha: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ La costante di eq. è: $K = K_1 \cdot K_2$

$$K = 0,034 \cdot 10^{-5} \cdot 4,45 \cdot 10^{-7} = 1,513 \cdot 10^{-13} \quad K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K \cdot p_{\text{CO}_2} = 1,513 \cdot 10^{-13} \cdot 35,5 = 5,36 \cdot 10^{-12} \quad [\text{H}^+] = 2,32 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5,6.$$

(Risposta B)

7. Gli ioni dei metalli di transizione sono spesso colorati in soluzione acquosa:

- A) perché i raggi ionici sono compresi tra 140 e 210 pm
 B) perché sono idratati solo debolmente
 C) perché presentano orbitali d semipieni
 D) nessuna delle tre

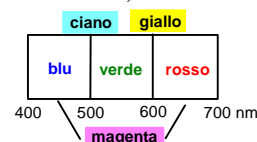
7. Soluzione

I metalli di transizione in soluzione acquosa si idratano formando complessi con le molecole d'acqua. Questo influenza il livello energetico degli orbitali d che si separano in due livelli. La differenza di energia tra i due livelli è molto piccola e cade nel visibile. Transizioni elettroniche

tra questi due livelli assorbono alcune frequenze nel visibile, la luce che attraversa la soluzione è colorata dalle frequenze rimanenti. (Risposta C)
 La luce bianca, nel nostro occhio, eccita tre tipi di coni sensibili al blu, al verde e al rosso. Se nella luce manca la radiazione verde, vengono eccitati solo i coni del blu e del rosso e vediamo magenta.

Se manca luce blu, vengono eccitati i coni del verde e del rosso e vediamo giallo.

Se manca luce rossa, vengono eccitati i coni del blu e del verde e vediamo ciano.



8. Per la reazione $A \rightarrow B$ a $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$, si ha: $\Delta H^\circ = -23,99\text{ kcal/mol}$, $\Delta G^\circ = -3,00\text{ kcal/mol}$.
Assumendo che ΔH° e ΔS° rimangono costanti nell'intervallo di temperatura considerato, calcolare, se la concentrazione iniziale di B è nulla, la percentuale di conversione di A in B a $T = 50,0\text{ }^\circ\text{C}$:

- A) 87,3
B) 79,1
C) 67,2
D) 98,3

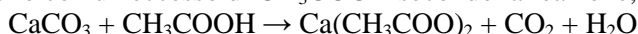
8. Soluzione

I dati sono gli stessi del problema 3. La K di equilibrio vale 6,9. $K = [B]/[A] = 6,9$ $[B] = 6,9 [A]$

Indicando con x la frazione di B e con (1-x) la frazione di A, si può scrivere: $x = 6,9 (1 - x)$

$7,9 x = 6,9$ $x = 6,9/7,9 = 87,3\%$ la quantità di B, cioè di A che si è trasformata, è 87,3%. (Risposta A)

9. 3,00 g di CaCO_3 reagiscono con un eccesso di CH_3COOH secondo la reazione, da bilanciare:



Se tutto il carbonato viene consumato nella reazione, calcolare quanta CO_2 e $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ si formano:

- A) $\text{CO}_2 = 1,32\text{ g}$; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 4,74\text{ g}$
B) $\text{CO}_2 = 4,74\text{ g}$; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,32\text{ g}$
C) $\text{CO}_2 = 4,74\text{ g}$; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 4,74\text{ g}$
D) $\text{CO}_2 = 1,32\text{ g}$; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 2,64\text{ g}$

9. Soluzione

La reazione bilanciata è: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

| | | | |
|--------------|------|------|------|
| Coefficienti | 1 | 1 | 1 |
| Moli (mol) | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| MM (g/mol) | 100 | 158 | 44 |
| Massa (g) | 3,0 | 4,74 | 1,32 |

Dato che le moli di $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e CO_2 sono uguali, la sola risposta con un rapporto sensato delle masse è A.

Per puro esercizio eseguiamo i calcoli.

La massa molare di CaCO_3 è: $40 + 12 + 48 = 100\text{ g/mol}$. Le moli di CaCO_3 sono: $3/100 = 0,03\text{ mol}$

La massa molare di CO_2 è: $12 + 32 = 44\text{ g/mol}$. La massa di CO_2 è: $0,03 \cdot 44 = 1,32\text{ g}$ (A e D).

La massa molare di $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ è: $40 + 2(24 + 3 + 32) = 158\text{ g/mol}$.

La massa di CaCO_3 è: $0,03 \cdot 158 = 4,74\text{ g}$.

(Risposta A)

10. Calcolare la concentrazione molare di una soluzione di Na_3PO_4 sapendo che 23,5 mL sono titolati con 12,0 mL di HCl 0,120 M, utilizzando come indicatore fenolftaleina:

- A) 0,089 B) 0,183 C) 0,061 D) 0,122

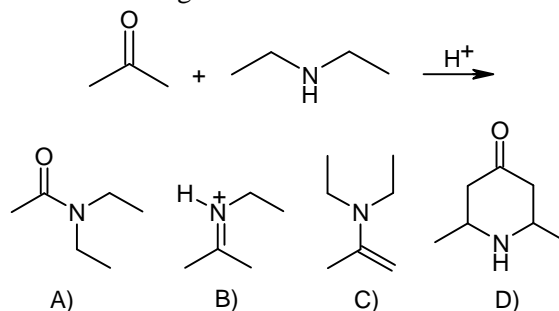
10. Soluzione

La fenolftaleina è un indicatore di pH che è di colore rosa in condizioni molto basiche, poi quando il pH scende, vira diventando privo di colore intorno a pH 8. Le 3 K_a dell'acido fosforico sono $7,5 \cdot 10^{-3}$; $6,2 \cdot 10^{-8}$; $3,6 \cdot 10^{-13}$.

I corrispondenti 3 pK_a sono: 2,1 ; 7,2 ; 12,4. Il viraggio della fenolftaleina (pH 8) avviene dopo la titolazione del primo equivalente (pK_a 12,4) e prima della titolazione del secondo (7,2), quindi le moli di HCl usate sono uguali alle moli di sale. $n = M \cdot V = M_1 \cdot V_1$

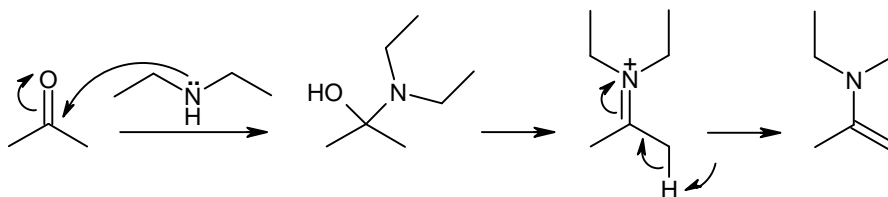
$M_1 = M V/V_1 = 0,12 \cdot 12/23,5 = 0,061\text{ M}$. (Risposta C)

11. Indicare quale composto si forma dalla seguente reazione:



11. Soluzione

Le ammine secondarie reagiscono con i chetoni per formare inizialmente uno ione immonio che poi perde H^+ per formare un' enammina. La reazione è la seguente: (Risposta C)



12. Per una reazione di ordine zero $A \rightarrow B$ la costante cinetica ha le dimensioni di:

- A) concentrazione \cdot tempo⁻¹
 B) tempo⁻¹
 C) concentrazione
 D) concentrazione⁻¹ \cdot tempo⁻¹

12. Soluzione

L'equazione cinetica di ordine zero è: $v = k$ quindi k ha le dimensioni della velocità (M/s). (Risposta A)

13. A 900 °C, la costante di equilibrio per la reazione: $CaCO_3 (s) \rightarrow CaO (s) + CO_2 (g)$ è pari a 1,04 atm. In un recipiente dal volume di 1,00 L sono introdotti 0,55 g di carbonato di calcio, e la temperatura è portata a 900 °C. Calcolare la pressione finale dell'anidride carbonica nel recipiente:

- A) 1,040 atm
 B) 0,529 atm
 C) 0,265 atm
 D) 0,0529 atm

13. Soluzione

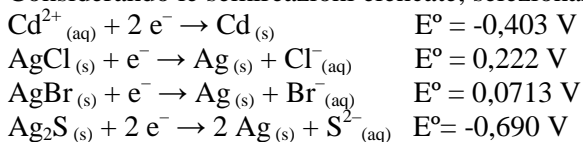
La massa molare di $CaCO_3$ è: $40 + 12 + 48 = 100$ g/mol. Le moli di $CaCO_3$ sono: $0,55/100 = 5,5$ mmol.

La temperatura è: $900 + 273 = 1173$ K. Dalla legge dei gas $PV = nRT$ si ricava la pressione: $P_{CO_2} = nRT/V$
 $P_{CO_2} = (0,0055 \cdot 0,0821 \cdot 1173)/1 = 0,529$ atm.

Tutto il carbonato si trasforma in CO_2 perché non viene superata la K .

(Risposta B)

14. Si aggiunga un eccesso di Cd metallico a una sospensione acida contenente $AgCl (s)$, $AgBr (s)$ e $Ag_2S (s)$. Considerando le semireazioni elencate, selezionare l'affermazione corretta:



- A) si scioglie solo $AgCl_{(s)}$
 B) si scioglie $AgBr_{(s)}$ e $Ag_2S_{(s)}$
 C) si scioglie solo $Ag_2S_{(s)}$
 D) si scioglie $AgCl_{(s)}$ e $AgBr_{(s)}$

14. Soluzione

Il cadmio metallico può essere ossidato a Cd^{2+} dalle coppie redox con potenziale superiore $-0,403$ V, quindi si scioglie $AgCl$ e $AgBr$. (Risposta D)

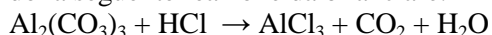
15. Per un sistema in equilibrio termico, la probabilità p_i che la singola molecola si trovi nello stato i -esimo, di energia E_i , corrisponde a:

A) $p_i = \frac{E_i}{kT}$ B) $p_i = 1 - e^{-\frac{E_i}{kT}}$ C) $p_i = \left(e^{-\frac{E_i}{kT}} \right)^{N_i}$ D) $p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}}$

15. Soluzione

Ricordando la definizione di probabilità (casi favorevoli/casi totali) si osserva che la sola proposta che rispetta questa definizione è la D. (Risposta D)

16. Un minerale impuro contiene $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$. Per reazione di 2,50 kg di minerale con un eccesso di HCl gassoso si ottengono 0,55 kg di AlCl_3 , secondo la seguente reazione da bilanciare:



Calcolare la percentuale in massa di $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ presente nel minerale impuro:

- A) 22,0%
- B) 11,0 %
- C) 38,6 %
- D) 19,3%

16. Soluzione

La reazione bilanciata è: $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

| | | |
|--------------|-------|-------|
| Coefficienti | 1 | 2 |
| Moli (mol) | 2,061 | 4,123 |
| MM (g/mol) | 234 | 133,4 |
| Massa (g) | 482,4 | 550 |

Le masse molari sono: $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ($2 \cdot 27 + 3 \cdot 60 = 234$ g/mol); AlCl_3 ($27 + 3 \cdot 35,45 = 133,4$ g/mol)

Le moli di AlCl_3 sono: $550/133,4 = 4,123$ mol. Le moli di $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ sono la metà: $4,123/2 = 2,061$ mol.

La massa di $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ è: $2,061 \cdot 234 = 482,4$ g. La % è: $482,4/2500 = 19,3\%$. (Risposta D)

17. Un estratto di tè è stato analizzato mediante HPLC, con rivelatore spettrofotometrico, con colonna di silice derivatizzata con gruppi C8 (ottile) e fase mobile tampone (pH 8)/acetoneitrile (90:10 v/v). Il cromatogramma mostra la presenza di teofillina ($K_a = 10^{-8,81}$), caffeina ($K_a = 10^{-10,4}$) e teobromina ($K_a = 10^{-7,89}$).

Indicare l'ordine di eluizione:

- A) teofillina, caffeina, teobromina
- B) caffeina, teofillina, teobromina
- C) teobromina, caffeina, teofillina
- D) teobromina, teofillina, caffeina

17. Soluzione

Le colonne di gel di silice in fase inversa (C8) trattengono di più le sostanze apolari che vengono eluite con una soluzione che contiene acetoneitrile (poco polare). Le molecole in esame sono alcaloidi con gruppi amminici.

Questi ad un pH inferiore al loro pK_a sono protonati (ioni ammonio), oltre il pK_a diventano neutri.

Una base, ad un $\text{pH} = \text{pK}_a - 2$, è protonata al 99%, ad un $\text{pH} = \text{pK}_a - 1$ è protonata al 90%, ad un $\text{pH} = \text{pK}_a$ è protonata al 50%.

A pH 8 la caffeina si trova 2 unità di pH sotto il suo pK_a (10,4) quindi è protonata oltre il 99%.

La teofillina si trova 0,8 unità di pH sotto il suo pK_a (8,81) quindi è protonata circa al 70%.

La teobromina si trova 0,1 unità di pH oltre il suo pK_a (7,89) quindi è protonata meno del 50%.

L'ordine di eluizione è: caffeina (più polare, esce per prima), teofillina e teobromina. (Risposta B)
(?? La risposta ufficiale è D)

18. Indicare la lunghezza d'onda di un fotone con energia $5,25 \cdot 10^{-19}$ J.

velocità della luce, $c = 2,997925 \cdot 10^8$ m/s; costante di Planck, $h = 6,62607 \cdot 10^{-34}$ J·s

- A) $3,78 \cdot 10^{-7}$ m
- B) $2,64 \cdot 10^6$ m
- C) $2,38 \cdot 10^{23}$ m
- D) $4,21 \cdot 10^{-24}$ m

18. Soluzione

Dalla legge di Planck $E = h \nu$ sostituendo la frequenza $\nu = c/\lambda$ si ottiene: $E = h c/\lambda$ da cui: $\lambda = h c/E$

$\lambda = (6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,9979 \cdot 10^8)/5,25 \cdot 10^{-19} = 3,78 \cdot 10^{-7}$ m. (Risposta A)

19. Una soluzione di HClO 0,1 M e HCl 0,1 M viene titolata con NaOH 0,1M, usando metilarancio come indicatore. Quale delle seguenti affermazioni è esatta?

- A) si titola solo HCl
- B) si titola solo HClO
- C) si titola sia HCl che HClO
- D) non si titola nessun acido

19. Soluzione

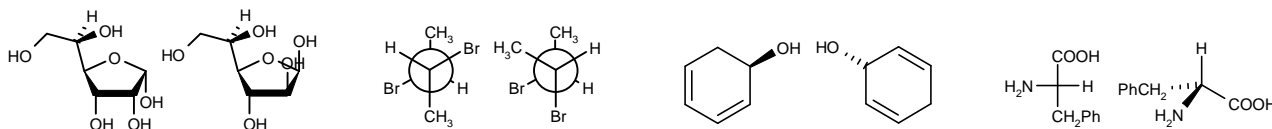
Il metilarancio è rosso a pH molto acido e vira al giallo a pH 4,4. Nella titolazione con NaOH di HCl, il pH resta acido fino all'ultima goccia di NaOH che completa la titolazione, poi l'indicatore diventa giallo e il pH diventa basico.

La K_a di HClO è $3,5 \cdot 10^{-8}$, la sua titolazione comincia a pH successivi al punto di viraggio del metilarancio.

Quindi si può titolare solo HCl.

(Risposta A)

20. Analizzando le seguenti coppie di composti indicare quali delle relazioni di isomeria indicate nelle risposte (in maniera non ordinata) è corretta:



- A) isomeri costituzionali; diastereoisomeri; enantiomeri; isomeri conformazionali
 B) stessa molecola; isomeri cis-trans; isomeri costituzionali; enantiomeri
 C) diastereoisomeri; diastereoisomeri; isomeri costituzionali; enantiomeri
 D) enantiomeri; isomeri conformazionali; diastereoisomeri; enantiomeri

20. Soluzione

Nella prima coppia due centri chirali cambiano e due restano uguali: sono diastereoisomeri.

Nella seconda coppia il carbonio vicino a noi ruota di 120° a destra: sono conformeri.

Nella terza coppia la posizione dei doppi legami cambia: sono isomeri costituzionali

Nella quarta coppia, a sinistra il carbonio stereogenico è S, a destra è R: sono enantiomeri.

(Risposta A)

21. L'assorbanza di un campione è 0,12. Qual è la sua trasmittanza?

- A) 0,76
 B) 1,32
 C) 1,13
 D) -0,12

21. Soluzione

La definizione di assorbanza è: $A = -\log T$. Quindi: $T = 10^{-A} = 10^{-0,12} = 0,76$.

(Risposta A)

22. Che cosa si osserva se si immerge una barretta di $\text{Cu}_{(s)}$ in una soluzione contenente:

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M, AgNO_3 0,1 M,

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M HNO_3 0,001 M?

$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd}_{(s)}$ $E^\circ = -0,403 \text{ V}$

$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$ $E^\circ = -0,763 \text{ V}$

$\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$ $E^\circ = 0,799 \text{ V}$

$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ = 0,337 \text{ V}$

- A) si deposita $\text{Ag}_{(s)}$
 B) non si osserva nulla
 C) si deposita $\text{Zn}_{(s)}$
 D) si deposita $\text{Cd}_{(s)}$

22. Soluzione

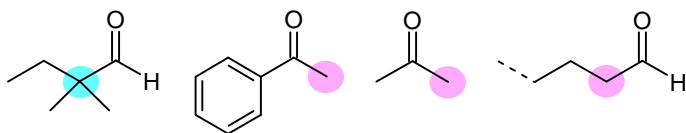
Il rame metallico si può ossidare solo reagendo con una specie dal potenziale maggiore del suo.

Il potenziale del rame è $E^\circ = +0,337 \text{ V}$, l'unico potenziale maggiore di questo è quello dell'argento che, quindi, si riduce ad argento metallico. ($\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$).

(Risposta A)

23. Quale dei seguenti composti non dà condensazione aldolica?

- A) 2,2-dimetilbutanale
 B) acetofenone
 C) acetone
 D) decanale

23. Soluzione

Tutte le molecole hanno idrogeni in posizione alfa tranne la prima che in alfa ha un carbonio terziario. Tutte possono dare condensazione aldolica fuorchè la prima. (Risposta A)

24. La reazione $\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ è del secondo ordine rispetto a NO_2 e la costante di velocità a 300°C è $0,543 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Indicare il tempo di dimezzamento della reazione se la concentrazione iniziale di NO_2 è $0,450 \text{ M}$ (alla stessa temperatura):

- A) 4,09 s
B) 126 s
C) 87 s
D) 280 s

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

Il tempo di dimezzamento della cinetica del II ordine è: $t_{1/2} = 1 / kA_0 = 1 / (0,543 \cdot 0,450) = 4,09 \text{ s}$. (Risposta A)

25. Una miscela di AgI e AgCl pesa $2,50 \text{ g}$. Sapendo che il contenuto di Ag nella miscela è $1,44 \text{ g}$, calcolare la composizione della miscela.

- A) $\text{AgI} = 39,2\%$ $\text{AgCl} = 60,8\%$
B) $\text{AgI} = 50,0\%$ $\text{AgCl} = 50,0\%$
C) $\text{AgI} = 75,5\%$ $\text{AgCl} = 24,5\%$
D) $\text{AgI} = 60,8\%$ $\text{AgCl} = 39,2\%$

25. Soluzione

Se, invece di $2,5 \text{ g}$ di miscela, ne prendo 100 g , il contenuto di Ag è 40 volte maggiore ($100/2,5 = 40$): la massa di Ag in 100 g è: $1,44 \cdot 40 = 57,6 \text{ g}$.

Le masse molari sono: AgI ($107,87 + 126,9 = 234,8 \text{ g/mol}$); AgCl ($107,87 + 35,45 = 143,3 \text{ g/mol}$).

Le moli di Ag sono: $57,6/107,87 = 0,534 \text{ mol}$. Chiamiamo x la frazione in massa di AgI . Vale la relazione:

$$\text{mol}_{\text{AgI}} + \text{mol}_{\text{AgCl}} = \text{mol}_{\text{Ag}} \quad 100x/234,77 + 100(1-x)/143,32 = 0,534 \quad 0,426x + 0,698 - 0,698x = 0,534$$

$$0,272x = 0,164 \quad x = 0,603 \quad \text{La \% di AgI è: } 60,3\%. \quad (\text{Risposta D})$$

26. A quale velocità (m/s) si deve muovere un oggetto di massa $10,0 \text{ mg}$ per avere una lunghezza d'onda di de Broglie di $3,3 \cdot 10^{-31} \text{ m}$? (costante di Planck, $h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)

- A) 4,1
B) $1,9 \cdot 10^{-11}$
C) $2,0 \cdot 10^2$
D) $3,3 \cdot 10^{-42}$

26. Soluzione

Combinando le due equazioni $E = mc^2$ e $E = h\nu = hc/\lambda$ si ottiene $mc^2 = hc/\lambda$ da cui si ricava che ad una radiazione di lunghezza d'onda λ è associata una massa: $m = h/c \lambda$

Se, al posto della luce, consideriamo un corpo con velocità v , si ottiene $m = h/v \lambda$ da cui si ricava che ad un corpo di massa m è associata una lunghezza d'onda: $\lambda = h/mv$ (de Broglie).

Da questa si può ricavare la velocità: $v = h/m \lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} / 10^{-5} \cdot 3,3 \cdot 10^{-31} = 2,0 \cdot 10^2 \text{ m/s}$. (Risposta C)

27. Il pH di una soluzione può essere determinato misurando la concentrazione della forma acida e della forma basica di un indicatore. Sapendo che il blu di bromotimolo ha un valore della K_a di $10^{-7,1}$, determinare il pH di una soluzione in cui il rapporto [forma acida]/[forma basica] è $1,5$.

- A) 10,2 B) 7,90 C) 6,90 D) 5,8

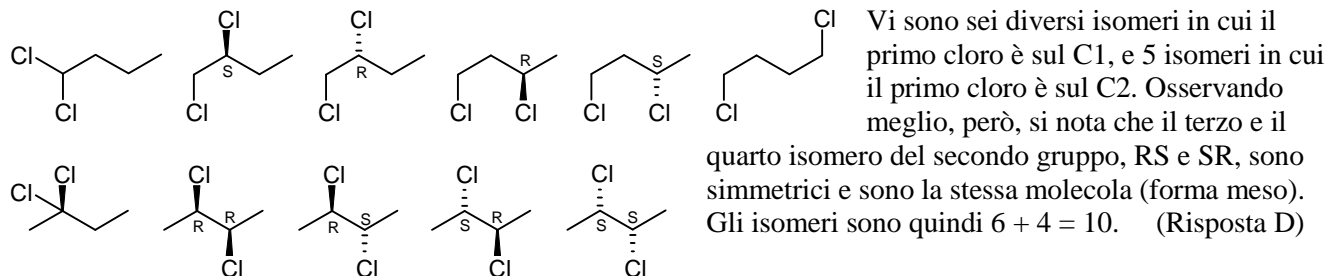
27. Soluzione

Per un acido debole il pH è dato da: $\text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-] = 7,1 - \log 1,5 = 6,9$. (Risposta C)

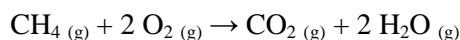
28. Quanti prodotti di diclorurazione sono possibili per il n-butano (considerando anche i possibili stereoisomeri)?

- A) 16
B) 11
C) 12
D) 10

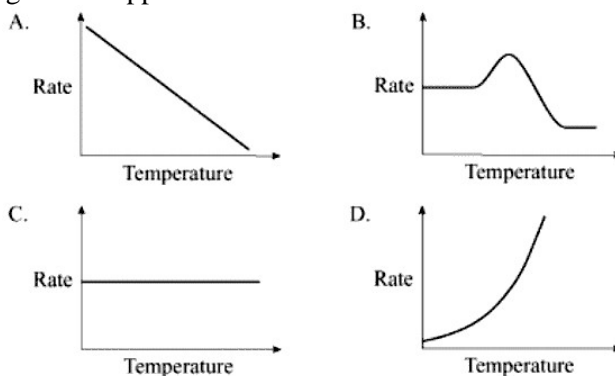
28. Soluzione



29. Data la reazione esotermica



indicare quale dei seguenti diagrammi rappresenta la relazione tra velocità di reazione e temperatura.



29. Soluzione

In una reazione esotermica, un aumento della temperatura sposta a sinistra l'equilibrio, quindi diminuisce la resa della reazione. La velocità di reazione, però, aumenta sempre con l'aumento della temperatura, quindi il grafico corretto è il D. (Risposta D)

30. Calcolare la massima quantità di miscela di cloruro di sodio e ioduro di sodio al 12,0% in sodio, che si può ottenere avendo a disposizione 10,0 g del primo e 20,0 g del secondo:

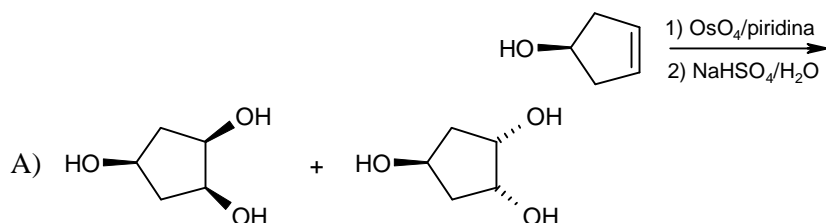
- A) 25,0 g
B) 30,0 g
C) 15,0 g
D) non è possibile ottenere una miscela con questa percentuale

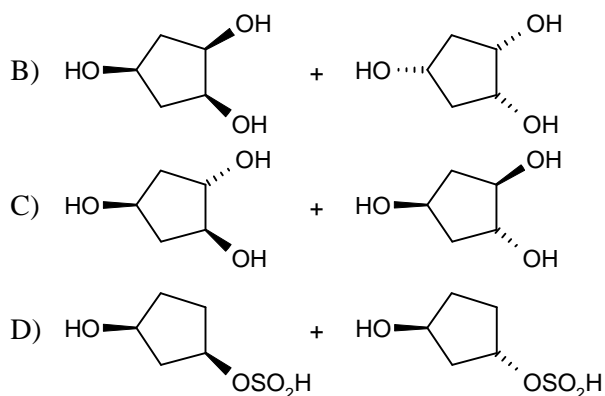
30. Soluzione

Le masse molari sono: NaCl (23 + 35,45 = 58,45 g/mol); NaI (23 + 126,9 = 150 g/mol).

La % di Na in NaCl è: $23/58,45 = 39,3\%$. La % di Na in NaI è: $23/150 = 15,33\%$. Entrambe le % sono maggiori del 12%, e non è possibile, mescolandole, ottenere una percentuale minore di entrambe. (Risposta D)

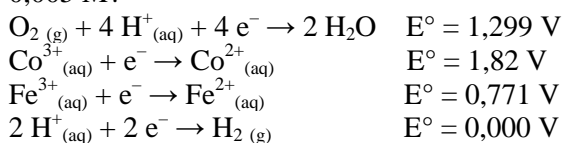
31. Indicare quale coppia rappresenta il prodotto della seguente reazione:



**31. Soluzione**

La reazione degli alcheni con tetrossido di osmio (in quantità catalitica, in presenza di un co-ossidante) è una idrossilazione cis (come quella con KMnO_4 , ma più controllabile). Vengono aggiunti due gruppi OH dallo stesso lato del piano dell'alchene. I due OH si devono trovare o entrambi sopra o entrambi sotto. (Risposta A)

32. Cosa si verifica facendo gorgogliare aria in una soluzione contenente HCl 0,1 M, FeCl_2 0,005 M e CoCl_2 0,005 M?



- A) si forma H_2
 B) non succede nulla
 C) si forma Fe^{3+}
 D) si forma Co^{3+}

32. Soluzione

Il potenziale dell'ossigeno (1,299 V) è calcolato in condizioni standard, $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ (pH 0).

Con $[\text{H}^+] = 0,005 \text{ M}$ (pH 2,3) il potenziale di O_2 è solo lievemente più basso, e la scala dei valori non cambia. L'ossigeno dell'aria può ossidare le specie che hanno un potenziale minore di 1,299 V, quindi, in teoria, Fe^{2+} e H_2 . Dato che in soluzione non c'è H_2 , può ossidare solo Fe^{2+} . (Risposta C)

33. Il calore di combustione dell'acido benzoico a 298 K, misurato in una bomba calorimetrica, è $-3227,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcolare il ΔH di combustione a 298,15 K (considerare ideali i gas):

- A) $-4502,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 B) $-3227,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
 C) $-22,72 \text{ kJ mol}^{-1}$
 D) $-3228,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

33. Soluzione

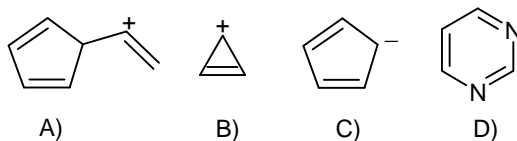
In una bomba calorimetrica il calore è misurato a volume costante, quindi, con lavoro nullo ($W = 0$).

La variazione di energia interna ($\Delta U = Q - W$) è: $\Delta U = Q$. La variazione di entalpia $\Delta H = \Delta U + \Delta PV$ diventa: $\Delta H = Q + \Delta PV$. Per i gas ideali: $\Delta H = Q + \Delta n RT$ dove Δn è la variazione di moli di gas durante la reazione.

La reazione di combustione di Ph-COOH è: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + 15/2 \text{O}_2 \rightarrow 7 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta n = 7 - 7,5 = -0,5$.

$\Delta H = Q + \Delta n RT = -3227,2 + (-0,5 \cdot 8,31 \cdot 298) \cdot 10^{-3} = -3227,2 - 1,24 = -3228,4 \text{ kJ/mol}$. (Risposta D)

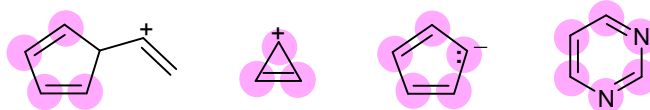
34. Indicare quale tra le seguenti specie NON è aromatica:



34. Soluzione

Un anello aromatico è formato da atomi tutti ibridati sp^2 con gli orbitali pigreco che formano un anello di doppi legami coniugati che deve contenere un numero di elettroni dato dalla regola di Huckel $4n + 2$, cioè che contiene un numero dispari di coppie di elettroni pigreco.

Le molecole B, C e D hanno un anello di orbitali pigreco (rosa). La molecola B contiene una coppia di elettroni pigreco, le molecole C e D ne contengono tre coppie, sono tutte aromatiche. La molecola A non è aromatica perché uno degli atomi dell'anello è sp^3 e non possiede un orbitale pigreco. (Risposta A)



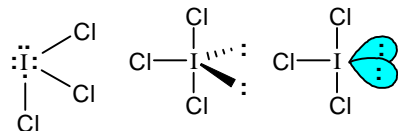
35. In base alla teoria VSEPR, indicare quale molecola presenta una geometria a T.

- A) BCl_3
 B) NCl_3
 C) PCl_3
 D) ICl_3

35. Soluzione

Le prime tre si scartano facilmente perché sono molecole note. BCl_3 è planare triangolare, NCl_3 e PCl_3 sono piramidali come l'ammoniaca NH_3 . Resta solo la molecola D. (Risposta D)

Per esercizio ricaviamo la struttura di ICl_3 . Lo iodio ha 7 elettroni di valenza. Tre li usa per legare i tre atomi di cloro. Restano 4 elettroni che costituiscono due coppie di non legame. Le coppie totali da alloggiare sono 5 (3+2) che si dispongono a bipiramide a base triangolare. Le due coppie di non legame (più ingombranti) vanno poste nella base (dove sono più distanti: 120°). I tre atomi di cloro si legano nelle tre posizioni rimaste, quindi la molecola ha una geometria a T.



36. Calcolare il potenziale elettrico a $25^\circ C$ della cella galvanica a concentrazione:

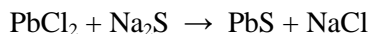
$Ag/AgNO_3$ (aq. $0,0200 \text{ mol kg}^{-1}$) // $AgNO_3$ (aq. $0,200 \text{ mol kg}^{-1}$)/Ag
 (considerare ideali le soluzioni). $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$ $E^\circ = 0,799 \text{ V}$

- A) il potenziale è nullo
 B) 59,2 mV
 C) 29,5 mV
 D) 592 mV

36. Soluzione

La differenza di potenziale è data da: $E_2 - E_1 = E^\circ + 0,059 \log 2 \cdot 10^{-1} - E^\circ - 0,059 \log 2 \cdot \log 2 \cdot 10^{-2}$
 $\Delta E = 0,059 \log 10 = 0,059 \text{ V}$ (59 mV). (Risposta B)

37. Una soluzione acquosa contenente 1,80 g di $PbCl_2$ viene trattata con un eccesso di Na_2S secondo la seguente reazione non bilanciata:



Si recuperano per filtrazione 1,00 g di PbS. Calcolare la resa percentuale della reazione:

- A) 25,0%
 B) 50,3%
 C) 64,6%
 D) 95,0%

37. Soluzione

La reazione bilanciata è: $PbCl_2 + Na_2S \rightarrow PbS + 2 NaCl$

| | | |
|-------------|------|------|
| Moli (mmol) | 6,47 | 4,18 |
| MM (g/mol) | 278 | 239 |
| Massa (g) | 1,8 | 1,0 |

Le masse molari sono: $PbCl_2$ ($207,2 + 2 \cdot 35,45 = 278 \text{ g/mol}$); PbS ($207,2 + 32 = 239 \text{ g/mol}$)

Le moli sono: $PbCl_2$ ($1,8/278 = 6,47 \text{ mmol}$); PbS ($1/239 = 4,18 \text{ mmol}$).

Dato che il rapporto teorico in moli è 1:1, la resa è $4,18/6,47 = 64,6\%$.

(Risposta C)

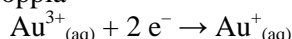
38. Quale delle seguenti condizioni è necessaria affinché si verifichi una collisione tra molecole efficace per una reazione chimica:

- I) orientazione favorevole delle molecole nell'urto
- II) energia cinetica sufficiente
- III) elevato ΔH di reazione
- A) condizione I
- B) condizioni I e II
- C) condizioni II e III
- D) le tre condizioni

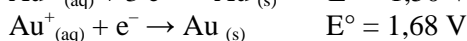
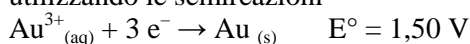
38. Soluzione

L'energia cinetica deve essere superiore all'energia di attivazione e inoltre le molecole devono urtarsi con la corretta orientazione. Il ΔH è influente. (Risposta B)

39. Calcolare il potenziale standard della coppia



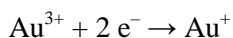
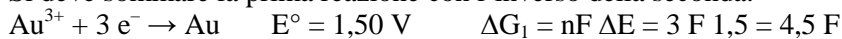
utilizzando le semireazioni



- A) 1,41 V
- B) 0,78 V
- C) -0,69 V
- D) 1,21 V

39. Soluzione

Si deve sommare la prima reazione con l'inverso della seconda.



$$\Delta G = nF \Delta E = 2 F \Delta E$$

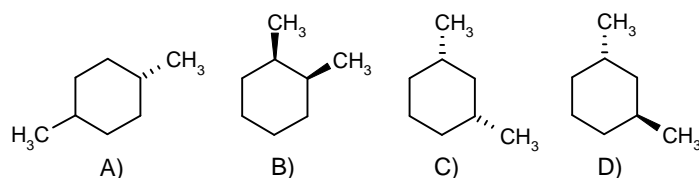
$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 4,5 F - 1,68 F$$

$$2 F \Delta E = 4,5 F - 1,68 F$$

$$2 \Delta E = 4,5 - 1,68 \quad \Delta E = 2,82/2$$

$$\Delta E = 1,41 \text{ V.} \quad (\text{Risposta A})$$

40. Quale tra le seguenti molecole è chirale?



40. Soluzione

Le molecole A, B, C non sono chirali perché possiedono un piano di simmetria. La sola molecola chirale è la D che due centri stereogenici S: (1S,3S)-1,3-dimetilcicloesano. (Risposta D)

41. Fra le seguenti molecole:

- I) metano
 - II) acetone
 - III) acqua
 - IV) anidride carbonica
- quali hanno momento di dipolo permanente nullo?
- A) tutte
 - B) metano e anidride carbonica
 - C) solo il metano
 - D) nessuna

41. Soluzione

A causa della simmetria molecolare metano e CO_2 sono apolari. (Risposta B)

42. In gascromatografia la risoluzione tra due picchi si definisce come $R = \frac{\sqrt{N}}{4}(g-1)$

dove N è il numero di piatti teorici e γ è il rapporto delle velocità dei due componenti. Per aumentare R da 1,0 a 1,5 di quanto deve essere aumentato N?

- A) 4,00
B) 2,25
C) 2,00
D) 3,00

42. Soluzione

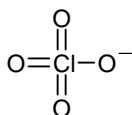
Dalla relazione data discende $\sqrt{N} = k R$ cioè $N = k^2 R^2$. Se R diventa 1,5 R $N_1 = k^2 1,5^2 R^2$
 $N_1 = 1,5^2 (k^2 R^2)$ $N_1 = 1,5^2 N = 2,25 N$. (Risposta B)

43. Indicare l'ordine medio di legame tra Cl e O nelle strutture di risonanza più stabili dello ione ClO_4^- :

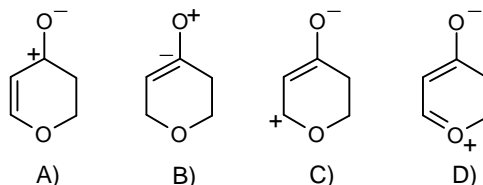
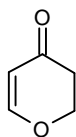
- A) 1
B) 1,25
C) 1,75
D) 1,5

43. Soluzione

Nello ione ClO_4^- vi sono 3 ossigeni legati da un doppio legame e un ossigeno con legame singolo. In totale i legami sono 7 e l'ordine di legame è $7/4 = 1,75$. (Risposta C)



44. Dato il seguente composto, indicare quale delle strutture a separazione di carica riportate sotto NON rappresenta una sua formula di risonanza:



44. Soluzione

La struttura B è errata. Il carbonio che regge l'ossigeno in alto ha quattro legami e dovrebbe essere neutro (come in CH_4) e non negativo come in figura. Inoltre il carbonio che ha perso il doppio legame sulla sinistra dovrebbe essere positivo, mentre in B è neutro. (Risposta B)

45. Qual è la variazione di potenziale chimico nella compressione dell'azoto da 50,0 L a 20,0 L, alla temperatura di 25 °C? (considerare ideale il gas)

- A) 2,27 kJ mol^{-1}
B) 0,0227 kJ mol^{-1}
C) 12,2 kJ mol^{-1}
D) 122 kJ mol^{-1}

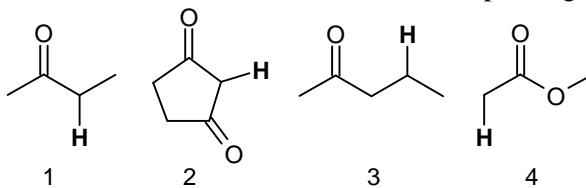
45. Soluzione

Dalla legge dei gas $PV = nRT$ ricavo $P_1 = RT/V_1 = 0,0821 \cdot 298/50 = 0,49$ atm; $P_2 = 0,0821 \cdot 298/20 = 1,22$ atm
 Considerando il potenziale chimico come energia di Gibbs molare, dall'espressione $dG = VdP - SdT$ a $T = \text{cost}$

si ottiene: $dG = VdP$ $dG = (RT/P) dP$ $\int_1^2 dG = RT \int_1^2 \frac{dP}{P}$ integrando si ottiene:

$\Delta G = RT \ln P_2/P_1 = 8,31 \cdot 298 \ln 1,22/0,49 = 2260 \text{ J/mol}$ (2,26 kJ/mol). (Risposta A)

46. L'idrogeno legato a un atomo di carbonio, in particolare se ibridato sp^3 , ha in genere una bassa acidità. Disporre i seguenti composti carbonilici in ordine di acidità crescente rispetto agli idrogeni indicati in grassetto:



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

46. Soluzione

Lo strappo dell' H^+ in posizione alfa ad un carbonile è facilitato dal fatto che la carica negativa che resta sul carbonio, è stabilizzata per risonanza dall'ossigeno del carbonile.

L'idrogeno meno acido è quello in 3 perché non è in posizione alfa, ma è in beta. (Risposta B)

Il successivo è quello in 4 che è in alfa al carbonile di un estere. Questo non è del tutto disponibile per stabilizzare gli elettroni lasciati dallo strappo dell' H^+ , perché è in risonanza anche con l'ossigeno alcolico dell'estere. Il prossimo è quello in 1 che è in alfa al carbonile di un chetone (completamente disponibile per lui).

Infine il più acido è quello in 2 che è in posizione alfa contemporaneamente a due carbonili. (Risposta B)

47. Sapendo che, alla temperatura di $100\text{ }^\circ\text{C}$, la tensione di vapore dell'acqua è $1,013\text{ bar}$ e il ΔH_{vap} vale $40,8\text{ kJ mol}^{-1}$, la tensione di vapore a $50\text{ }^\circ\text{C}$ si può stimare pari a:

- A) $1,130\text{ bar}$
 B) $0,130\text{ bar}$
 C) $0,026\text{ bar}$
 D) $0,260\text{ bar}$

47. Soluzione

Ricordiamo l'equazione di Clapeyron: $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ (per i gas $\Delta V = V_{\text{gas}}$) $\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{TV} = \frac{Q}{T} \frac{P}{RT} = \frac{QP}{RT^2}$

$$\frac{dP}{P} = \frac{Q}{R} \frac{dT}{T^2} \text{ integrando si ottiene: } \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln P_2/P_1 = (40800/8,31)(1/373 - 1/323)$$

$$\ln P_2/P_1 = 4910 \cdot (-4,15 \cdot 10^{-4}) = -2,0377 \quad P_2/P_1 = 0,13 \quad P_2 = 0,13 \cdot 1,013 = 0,13\text{ bar.} \quad (\text{Risposta B})$$

48. A quale dei seguenti valori si avvicina di più la temperatura di ebollizione dell'acqua in una pentola a pressione che opera alla pressione di $2,0\text{ bar}$? (Usare i dati del quesito precedente)

- A) $100\text{ }^\circ\text{C}$
 B) $104\text{ }^\circ\text{C}$
 C) $120\text{ }^\circ\text{C}$
 D) $170\text{ }^\circ\text{C}$

48. Soluzione

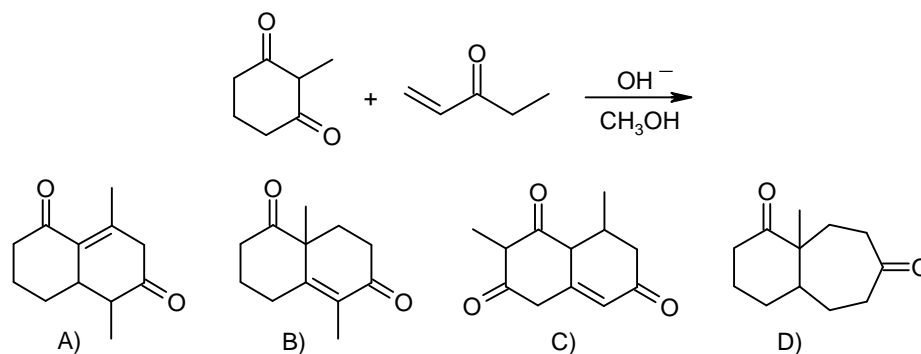
Dall'espressione ricavata sopra: $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ ottengo: $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{R}{Q} \ln \frac{P_2}{P_1}$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = (8,31/40800) \ln 2 = 1,41 \cdot 10^{-4} \quad 1/T_2 = 1/T_1 - 1,41 \cdot 10^{-4} = 1/373 - 1,41 \cdot 10^{-4} = 0,00254$$

$$T_2 = 394\text{ K } (121\text{ }^\circ\text{C})$$

(Risposta C)

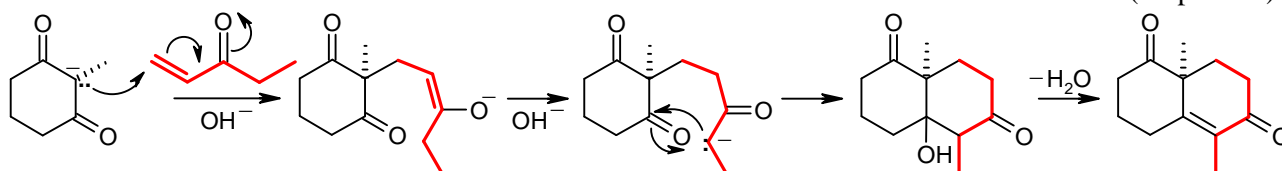
49. La reazione di addizione di Michael seguita da una condensazione aldolica intramolecolare prende il nome di anellazione di Robinson, e può essere sfruttata per la formazione di sistemi biciclici. Individuare il prodotto della seguente reazione di anellazione di Robinson:



49. Soluzione

L'addizione di Michael avviene tra un composto dicarbonilico (con un α H acido) e un carbonile α beta insaturo che viene attaccato in modo coniugato sul carbonio beta. La catena che si è legata in mezzo ai due carbonili contiene un chetone. Questo può perdere un H^+ in α e attaccare uno dei due carbonili con una condensazione aldolica che forma il secondo anello. La perdita di H_2O forma un carbonile α beta insaturo.

(Risposta B)



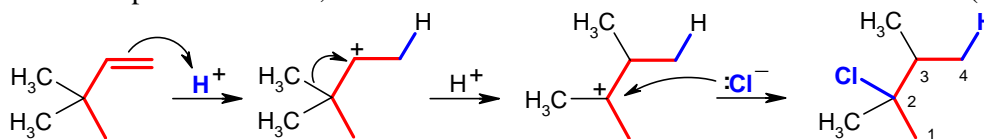
50. La reazione di addizione elettrofila di acido cloridrico al 3,3-dimetil-1-butene produce soprattutto:

- A) 1-cloro-3,3-dimetilbutano
- B) 3-cloro-2,2-dimetilbutano
- C) 2-cloro-2,3-dimetilbutano
- D) 1,2-dicloro-3,3-dimetilbutano

50. Soluzione

Quando il doppio legame attacca l' H^+ , si forma inizialmente un carbocatione secondario (il più sostituito). Se, però, avviene una trasposizione 1,2 di un gruppo metile, si forma un carbocatione terziario (più sostituito e più stabile). Lo ione Cl^- può attaccare sia il carbocatione 2° che quello 3° . La formazione di uno o dell'altro prodotto dipende dalle velocità relative della trasposizione e dell'attacco del Cl^- . In generale si ottiene una maggiore quantità del prodotto trasposto: 2-cloro-2,3-dimetilbutano.

(Risposta C)



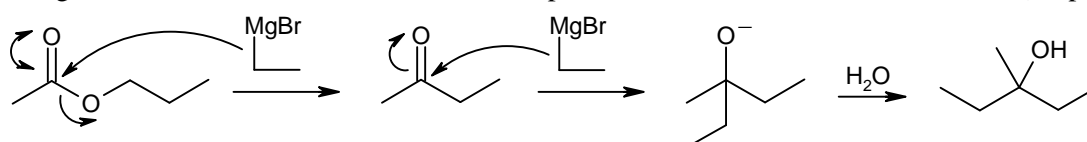
51. Trattando l'acetato di propile con un eccesso di bromuro di etilmagnesio, dopo idrolisi con cloruro di ammonio acquoso, si ottiene:

- A) 3-metil-3-pentanol
- B) 2-butanone
- C) acetato di etile
- D) 3-metil-3-esanol

51. Soluzione

L'attacco del bromuro di etilmagnesio all'estere inizialmente produce un chetone che reagisce ancora col reattivo di Grignard formando un alcol terziario: 3-metilpentan-3-olo.

(Risposta A)



52. Nella molecola di HCl la costante di forza del legame è $4,84 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$. Calcolare il numero d'onda vibrazionale per l'isotopomero $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$: (l'unità di massa atomica è $1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; la velocità della luce è $2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)

- A) $2,90 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
 B) $4,02 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
 C) $2,90 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$
 D) $40,2 \text{ cm}^{-1}$

52. Soluzione

Dato che il legame H-C assorbe a 2900 cm^{-1} , anche H-Cl deve assorbire ad una frequenza simile. (Risposta A)
 La frequenza di vibrazione di un legame (come numero d'onda) è legata alla sua forza e alla massa degli atomi coinvolti secondo la formula:

$$n = \frac{1}{2pc} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{dove } m \text{ è la massa ridotta: } m_1 m_2 / (m_1 + m_2), \quad k \text{ la costante di forza e } c \text{ la velocità della luce.}$$

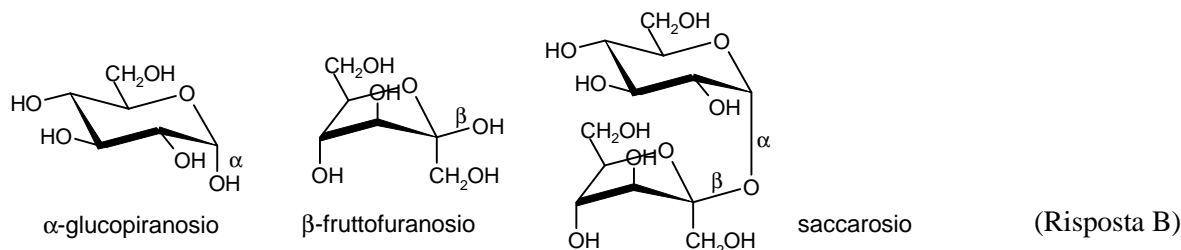
In questo caso la massa ridotta è: $m = (1 \cdot 35) \cdot (1,66054 \cdot 10^{-27})^2 / (1 + 35) \cdot 1,66054 \cdot 10^{-27} = 1,614 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

$$n = 5,308 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{4,84 \cdot 10^2}{1,614 \cdot 10^{-27}}} \quad \nu = 5,308 \cdot 10^{-10} \cdot 5,476 \cdot 10^{14} = 2,907 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} \quad (2,90 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}). \quad \text{(Risposta A)}$$

53. Nel disaccaride saccarosio i due monosaccaridi sono presenti come:

- A) β -glucopiranosio e α -fruttofuranosio
 B) α -glucopiranosio e β -fruttofuranosio
 C) α -glucopiranosio e α -fruttofuranosio
 D) β -glucopiranosio e β -fruttofuranosio

53. Soluzione



54. Il legame C-D è più difficile da rompere rispetto al legame C-H. Tenendo conto di questa evidenza, quale delle seguenti affermazioni può spiegare l'osservazione che il benzene perdeuterato, C_6D_6 , è nitrato con la stessa velocità del benzene C_6H_6 ?

- A) la scissione del legame C-D non avviene nello stato di transizione dello stadio determinante la velocità di reazione di nitratura del C_6D_6
 B) la scissione del legame C-D avviene nello stato di transizione dello stadio determinante la velocità di reazione di nitratura del C_6D_6
 C) nella reazione di nitratura del C_6D_6 non si verifica la scissione del legame C-D
 D) nessuna delle precedenti affermazioni

54. Soluzione

La reazione di sostituzione elettrofila aromatica avviene in due passaggi. Il primo, lento (determina la velocità di reazione), è la formazione del carbocatione arenio, il secondo, veloce (ininfluente ai fini della velocità di reazione), è il distacco dell' H^+ con ricostruzione del sistema di doppi legami dell'anello. Se la reazione di distacco di H^+ rallenta (H è sostituito con D), la velocità della reazione complessiva non è influenzata. (Risposta A)

55. A 300 K la tensione di vapore del benzene puro è $1,603 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, quella del toluene puro $0,489 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Qual è la composizione (in frazioni molari) della fase vapore in equilibrio con una miscela costituita da 3,0 mol di benzene e 7,0 mol di toluene? (considerare ideale la miscela).

- A) benzene = 0,42 toluene = 0,58
 B) benzene = 0,58 toluene = 0,42
 C) benzene = 0,30 toluene = 0,70
 D) il vapore è composto da benzene puro

55. Soluzione

Il vapore in equilibrio con una miscela di due liquidi non ha la stessa composizione della miscela, ma è più ricco del componente più volatile.

Dato che la soluzione è ideale, la pressione parziale del benzene è: $p_b = x_b P_b = 0,3 \cdot 1,603 \cdot 10^4 = 4,809 \cdot 10^3$ Pa.

La pressione parziale del toluene è: $p_t = x_t P_t = 0,7 \cdot 0,489 \cdot 10^4 = 3,423 \cdot 10^3$ Pa.

La pressione totale è $p_b + p_t = 4,809 \cdot 10^3 + 3,423 \cdot 10^3 = 8,232 \cdot 10^3$ Pa

Le frazioni molari coincidono con le frazioni in pressione:

$x_{\text{benzene}} = 4,809/8,232 = 58,4\%$; $x_{\text{toluene}} = 3,423/8,232 = 41,6\%$.

(Risposta B)

56. Nel miscelamento dei liquidi puri per formare la miscela del quesito precedente, le variazioni di entalpia e di energia libera di Gibbs valgono, rispettivamente:

- A) 0 -15,2 kJ
 B) 50,8 J -15,2 kJ
 C) 0 50,8 kJ
 D) 0 15,2 kJ

56. Soluzione

In una miscela ideale, il ΔH di mescolamento è zero (A, B, C), mentre il ΔG è negativo (A). (Risposta A)

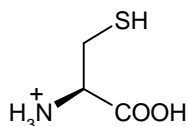
Per esercizio calcoliamo il ΔG di mescolamento.

$\Delta G_m = -T\Delta S_m = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = 10 \cdot 8,31 \cdot 300 (0,3 \ln 0,3 + 0,7 \ln 0,7) = -15220$ J (-15,2 kJ)

57. La cisteina è un amminoacido che presenta tre costanti acide:

$K_{a1} = 10^{-1,70}$ $K_{a2} = 10^{-8,36}$ $K_{a3} = 10^{-10,8}$

Indicare a quali gruppi funzionali sono riferite:



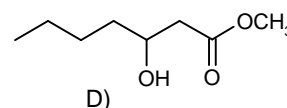
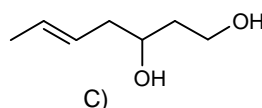
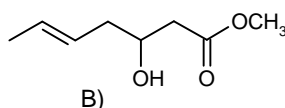
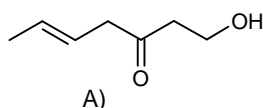
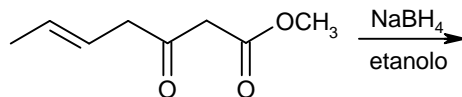
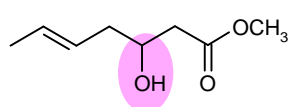
- A) K_{a1} : COOH K_{a2} : NH_3^+ K_{a3} : SH
 B) K_{a1} : NH_3^+ K_{a2} : COOH K_{a3} : SH
 C) K_{a1} : COOH K_{a2} : SH K_{a3} : NH_3^+
 D) K_{a1} : SH K_{a2} : COOH K_{a3} : NH_3^+

57. Soluzione

Negli amminoacidi, i gruppi amminico e carbossilico legati al carbonio alfa hanno un effetto reciproco elettron attrattore e sono entrambi un po' più acidi di quanto sarebbero se fossero da soli. Il carbossile ha un pK_a intorno a 2 (invece di 4,5) e il gruppo amminico ha un pK_a intorno a 9 (invece di 10,5). Il pK_a del gruppo tiolico può essere dedotto da quello dell'acido solfidrico H_2S (7), nella cisteina però la carica negativa di RS^- è destabilizzata dall'effetto elettron donatore del carbonio e quindi è logico aspettarsi un pK_a tra 8 e 9, quindi a ridosso del pK_a del gruppo amminico. La carica negativa sullo zolfo RS^- contribuisce a stabilizzare la carica positiva sullo ione ammonio RNH_3^+ e quindi la pK_a di questo è spinta a valori più basici (oltre 10).

(Risposta C)

58. Indicare il prodotto della seguente reazione:

**58. Soluzione**

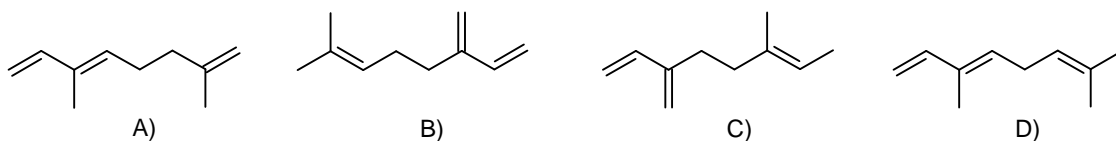
Il sodio boro idruro riduce le aldeidi e i chetoni, mentre non riduce gli esteri e gli altri derivati degli acidi carbossilici e nemmeno riduce gli alcheni.

In questa reazione, quindi, si riduce solo il chetone che diventa alcol.

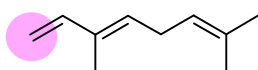
Si ottiene 3-idrossiept-5enoato di metile

(Risposta B)

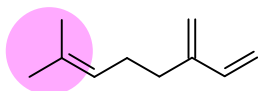
59. Il mircene è un composto profumato isolato dalla cera della mirica e ha formula $C_{10}H_{16}$. L'ozonolisi del mircene seguita da trattamento con zinco e acido acetico fornisce due moli di formaldeide, una mole di acetone e un terzo composto con formula $C_3H_6O_3$. Individuare la struttura del mircene:



59. Soluzione



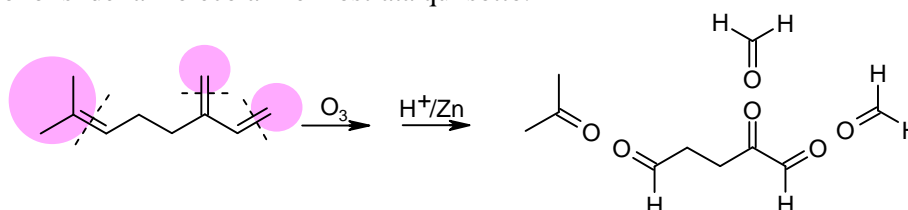
Per formare due molecole di formaldeide ci devono essere due doppi legami terminali. Questo esclude D che ne ha uno solo.



Per formare acetone serve un doppio legame in posizione 2 che termini con due metili. Lo troviamo solo nella molecola B (oltre che nella molecola D già esclusa)

La reazione di ozonolisi della molecola B è mostrata qui sotto.

(Risposta B)



60. Quali delle seguenti affermazioni sono esatte per il processo di espansione di un gas ideale nel vuoto:

- I) il processo comporta una variazione di entalpia
- II) il processo comporta un aumento di entropia
- III) il processo comporta una diminuzione dell'energia libera di Gibbs
- IV) il processo può procedere spontaneamente nella direzione inversa
- A) le quattro affermazioni sono tutte esatte
- B) sono esatte solo le affermazioni II e III
- C) sono esatte solo le affermazioni I e IV
- D) le quattro affermazioni sono tutte errate

60. Soluzione

Un'espansione di un gas nel vuoto avviene in modo adiabatico, senza scambi di calore: $\Delta H = 0$.

Il processo comporta un aumento di entropia legato al maggior volume a disposizione e quindi al maggior disordine molecolare.

Dato che $\Delta H = 0$ e $\Delta S > 0$, il processo è spontaneo infatti: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

Se il processo è spontaneo e vi è un aumento di entropia, non è spontaneo nella direzione opposta.

Sono corrette solo le affermazioni 2 e 3.

(Risposta B)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato