

Giochi della Chimica 2014

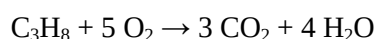
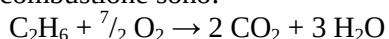
Fase nazionale – Classe C – Soluzioni guidate

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:



I volumi dei gas sono proporzionali alle moli, quindi consideriamo un numero di moli dei gas uguale al volume dato. Miscela dei due gas: 100 mol; moli iniziali di O_2 : 675 mol; moli totali finali: 500 mol.

Chiamiamo x la frazione di moli di etano nella miscela iniziale, quindi, la frazione di propano è: $1-x$.

Moli iniziali di etano: $100x$; moli iniziali di propano: $100(1-x)$

Moli di CO_2 prodotta da etano: $2n_{\text{etano}} = 200x$. Moli di CO_2 prodotta da propano: $3n_{\text{propano}} = 300(1-x)$

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

A 25°C , l' H_2O è liquida, quindi le moli di gas finale sono:

$$\text{CO}_2 \text{ etano} + \text{CO}_2 \text{ propano} + \text{O}_2 \text{ residuo} = 500 \text{ mol}$$

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

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

Quindi: $50x = 25$ da cui: $x = 0,5$. 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 $T = 25,0^\circ \text{C}$, si ha: $\Delta H^\circ = -23,99 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G^\circ = -3,00 \text{ kcal/mol}$.

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

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

3. Soluzione

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

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

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

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

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

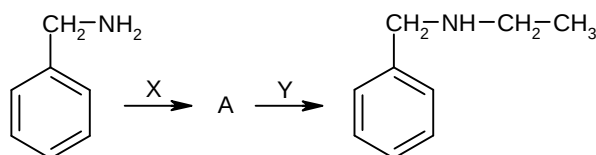
- A) 0,00881 g B) 0,0532 g C) 0,0189 g D) 0,0243 g

4. Soluzione

La massa molare del sale è: $24,3 + 2 \cdot 35,45 + 6 \cdot 18 = 203,2 \text{ g/mol}$; 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: $0,5315 \cdot 0,100 = 0,0532 \text{ g}$. (Risposta B)

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



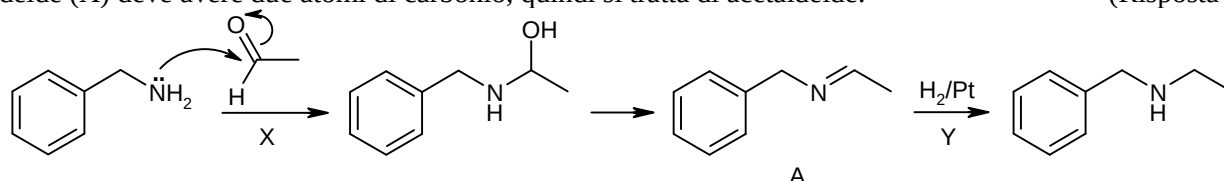
- A) X = formaldeide; A = un'amminoalcol; Y = NaBH₄
 B) X = acido acetico; A = un'ammide; Y = 12 M HCl
 C) X = acetaldeide; A = un'immina; Y = H₂/Pt (1 atm)
 D) X = acetone; A = un'amminale; Y = H₃PO₄ a caldo

5. Soluzione

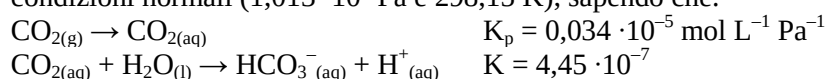
La reazione proposta è un'amminazione riduttiva, che permette di trasformare un'ammina primaria in secondaria. La reazione con un'aldeide forma un'immina (A) che viene poi ridotta ad ammina con H₂/Pt (Y).

L'aldeide (X) 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 CO_{2(g)} di 0,035% (v/v)] alle vecchie condizioni normali (1,013 · 10⁵ Pa e 298,15 K), sapendo che:

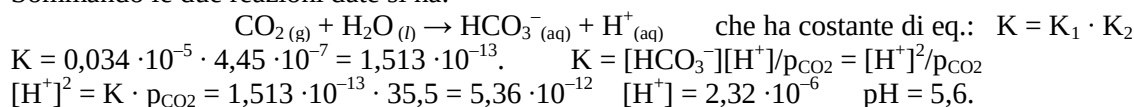


- A) 6,5
 B) 5,6
 C) 4,9
 D) 7,2

6. Soluzione

La pressione parziale di CO₂ è: $p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} P = (0,035/100) \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 35,5 \text{ Pa}$

Sommando le due reazioni date si ha:

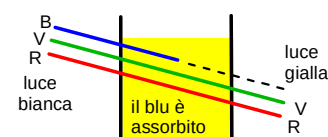
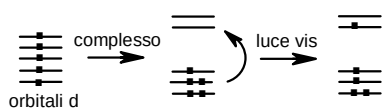


(Risposta B)

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 acqua, 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 piccola e cade nel visibile.

Se gli orbitali d non sono tutti pieni possono avvenire transizioni elettroniche tra questi due livelli che assorbono alcune frequenze nel visibile. La luce che emerge dalla soluzione è colorata dalle frequenze rimanenti. (Risposta C)

La luce bianca, nel nostro occhio, eccita tre tipi di coni che sono sensibili al blu, al verde e al rosso.

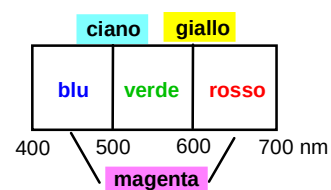
Se nella luce manca la radiazione blu, vengono

eccitati solo i coni del verde e del rosso e il nostro cervello ha la sensazione di vedere giallo.

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

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

Questo modo di formare i colori si chiama sintesi additiva dei colori.



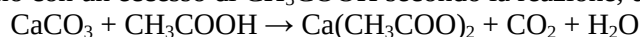
8. Per la reazione $A \rightarrow B$ a $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, si ha $\Delta H^{\circ} = -23,99\text{ kcal/mol}$, $\Delta G^{\circ} = -3,00\text{ kcal/mol}$.
Assumendo che ΔH° e ΔS° rimangano costanti nell'intervallo di temperatura considerato, calcolare la percentuale di conversione di A in B a $50,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, se la concentrazione iniziale di B è nulla.

- 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. $K = [B]/[A] = 6,9$ da cui: $[B] = 6,9 [A]$
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.
Risolviamo il problema.

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

CO_2 : la massa molare è: $12 + 32 = 44\text{ g/mol}$. Le moli sono le stesse di CaCO_3 . La massa è: $0,03 \cdot 44 = 1,32\text{ g}$.

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: la massa molare è: $40 + 2(24 + 3 + 32) = 158\text{ g/mol}$. Le moli sono le stesse di CaCO_3 .

La massa di $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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:

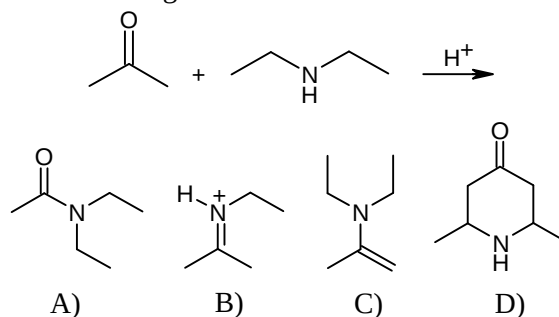
- A) 0,089 B) 0,183 C) 0,061 D) 0,122

10. Soluzione

La fenolftaleina è un indicatore di pH che è di colore rosa a $\text{pH} > 8,5$. Quando il pH scende, vira diventando incolore intorno a $\text{pH} 8$. Le 3 K_a dell'acido fosforico sono $7,5 \cdot 10^{-3}$; $6,2 \cdot 10^{-8}$; $3,6 \cdot 10^{-13}$.

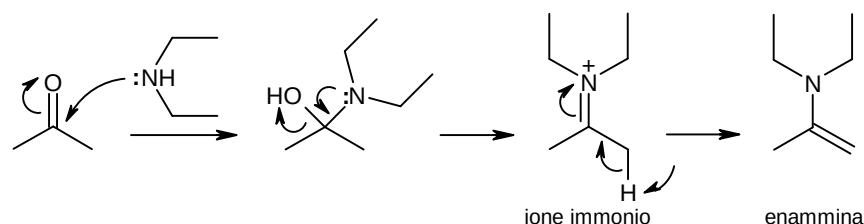
I corrispondenti 3 $\text{p}K_a$ sono: 2,1 ; 7,2 ; 12,4. Il viraggio della fenolftaleina ($\text{pH} 8$) avviene dopo la titolazione del primo equivalente ($\text{p}K_a 12,4$) e prima della titolazione del secondo (7,2), quindi le moli di HCl usate sono uguali alle moli di sale. $n = M_1 V_1 = M_2 V_2$ $M_1 = M_2 V_2 / V_1 = (0,12 \cdot 12) / 23,5 = 0,061\text{ M}$. (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

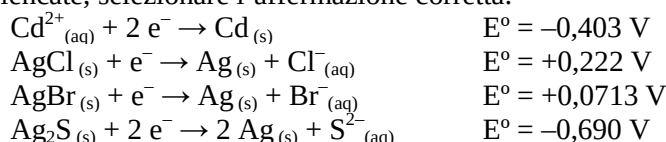
13. Soluzione

La massa molare di $CaCO_3$ è: $40 + 12 + 48 = 100$ g/mol. Le moli di $CaCO_3$ sono: $0,55/100 = 0,0055$ mol. La temperatura è: $900 + 273 = 1173$ K. Dalla legge dei gas 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 reagiscono $AgCl$ e $AgBr$, ma non Ag_2S . (Risposta D)

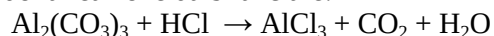
15. Per un sistema in equilibrio termico, la probabilità p_i che la singola molecola si trovi nello stato i -esimo, di energia E_i , corrisponde a:

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 reazione da bilanciare:



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

- 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)/acetonitrile (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

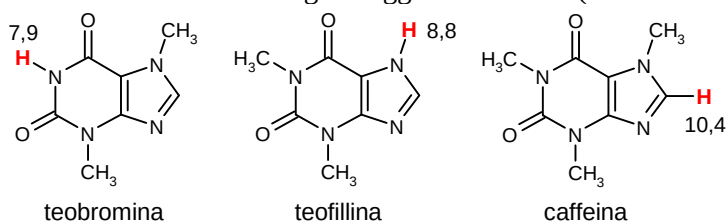
In generale, i valori di pK_a delle ammine si riferiscono ai loro ioni ammonio. Per esempio, si dice che il pK_a di NH_3 è 9,3, ma in realtà questo è il pK_a dello ione ammonio NH_4^+ e si riferisce alla reazione: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$. Il vero pK_a di NH_3 è 35 e si riferisce alla reazione: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}^+$.

Questa consuetudine deriva dal fatto che le ammine sono notoriamente basiche e piuttosto di creare due elenchi, uno di pK_a per gli acidi e uno di pK_b per le basi, si preferisce creare un solo elenco di pK_a sottintendendo che il pK_a delle basi è in realtà riferito al loro acido coniugato.

In questo esercizio, però, questa abitudine può diventare ingannevole, le molecole proposte qui non sono basiche, ma leggermente acide e il pK_a fornito si riferisce alla reazione in cui perdono H^+ e diventano anioni.

Un acido, ad un $\text{pH} = \text{pK}_a$ è deprotonato al 50%, ad un $\text{pH} = \text{pK}_a - 1$ è deprotonato al 10%, ad un $\text{pH} = \text{pK}_a - 2$, è deprotonato all'1%.

Le molecole in esame sono alcaloidi con alcuni idrogeni leggermente acidi (mostrati in rosso in figura).



A pH 8 la teobromina è 0,1 unità di pH sopra il suo pK_a (7,9) quindi è deprotonata poco più del 50%.

La teofillina si trova 0,8 unità di pH sotto il suo pK_a (8,81) quindi è deprotonata circa al 20%.

La caffeina è 2,4 unità di pH sotto il suo pK_a (10,4) quindi è deprotonata meno dell'1%.

Le colonne di gel di silice in fase inversa (come la C8) trattengono di più le sostanze apolari che vengono eluite con una soluzione che contiene il 10% di acetonitrile (poco polare).

A pH 8 la teobromina è la specie con maggiore carica negativa (60%) è la più polare e quindi è la prima ad uscire. Poi esce la teofillina che ha una minore carica negativa (20%) e infine esce la caffeina che è sostanzialmente priva di carica ed inoltre è la specie più apolare perché è trimetilata.

(Risposta D)

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

Velocità della luce, $c = 2,998 \cdot 10^8$ m/s; costante di Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ 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: $\lambda = h c/E$
 $\lambda = (6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8)/5,25 \cdot 10^{-19} = 3,78 \cdot 10^{-7}$ 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

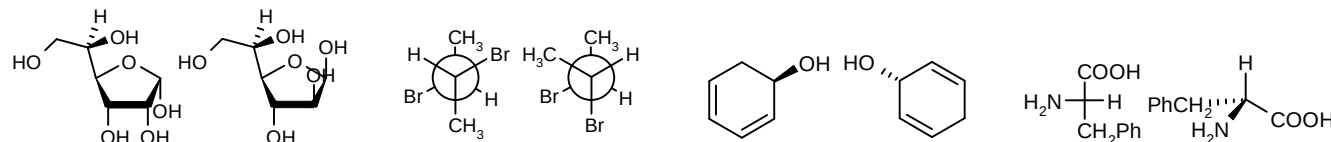
19. Soluzione

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: i due composti sono diastereoisomeri.

Nella seconda coppia il carbonio vicino a noi ruota di 120° verso 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?

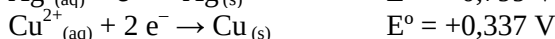
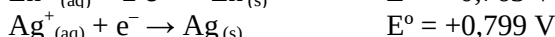
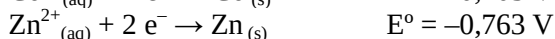
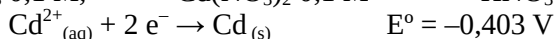
- A) 0,76 B) 1,32 C) 1,13 D) -0,12

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 Cu_(s) in una soluzione contenente:

Zn(NO₃)₂ 0,1 M, AgNO₃ 0,1 M, Cd(NO₃)₂ 0,1 M HNO₃ 0,001 M?



- A) si deposita Ag_(s) B) non si osserva nulla
 C) si deposita Zn_(s) D) si deposita Cd_(s)

22. Soluzione

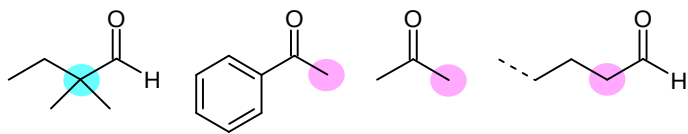
Il rame metallico si può ossidare solo reagendo con una specie dal potenziale maggiore del suo.

Il potenziale del rame è $E^\circ = +0,337$ 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



La condensazione aldolica è una reazione nella quale la specie reattiva è un enolato che si forma per tautomeria cheto-enolica. Le aldeidi e i chetoni possono, per tautomeria, formare enolati solo se hanno idrogeni in posizione alfa. Tutte le molecole

date hanno idrogeni in posizione alfa tranne la prima che, in alfa (cerchio azzurro), ha solo carboni. La molecola che non può dare condensazione aldolica, quindi, è la prima, 2,2-dimetilbutanale. (Risposta A)

24. La reazione



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 g. Sapendo che il contenuto di Ag nella miscela è 1,44 g, calcolare la composizione della miscela.

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

25. Soluzione

Se, invece di 2,5 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: $57,6/107,87 = 0,534 \text{ mol}$. Chiamando x la frazione in massa di AgI, vale la relazione:

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

$$0,426 x + 0,698 - 0,698 x = 0,534$$

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

26. A quale velocità (m/s) si deve muovere un oggetto di massa 10,0 mg per avere una lunghezza d'onda di de Broglie di $3,3 \cdot 10^{-31} \text{ m}$? (costante di Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)

- 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

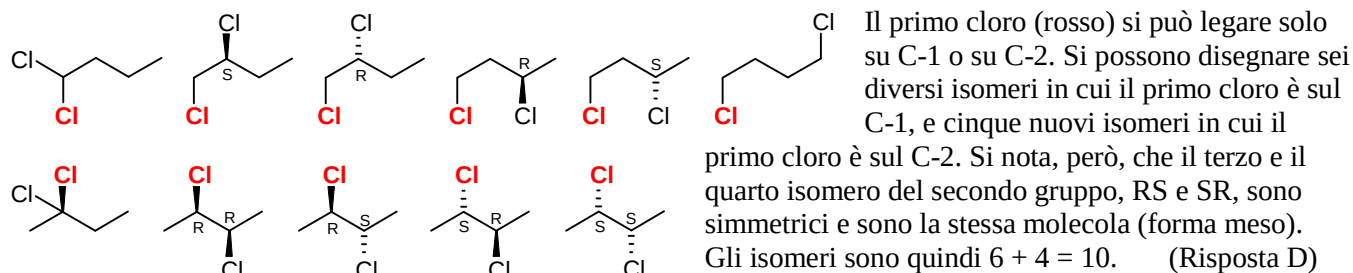
27. Soluzione

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

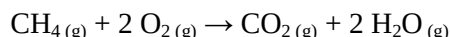
28. Quanti prodotti di diclorurazione del n-butano sono possibili? (considerando anche gli stereoisomeri).

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

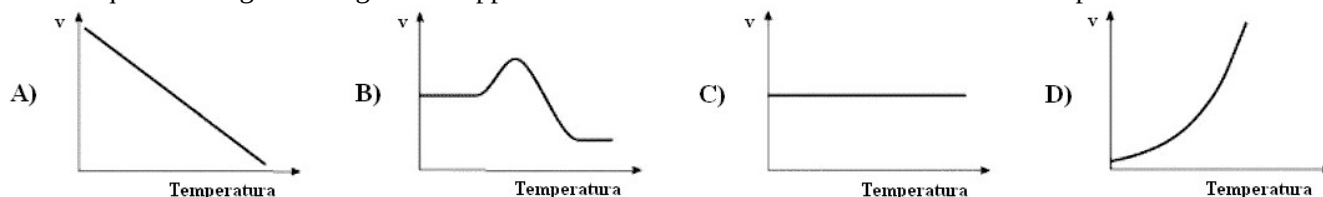
28. Soluzione



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 K_{eq} della reazione. La velocità di reazione, invece, 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:

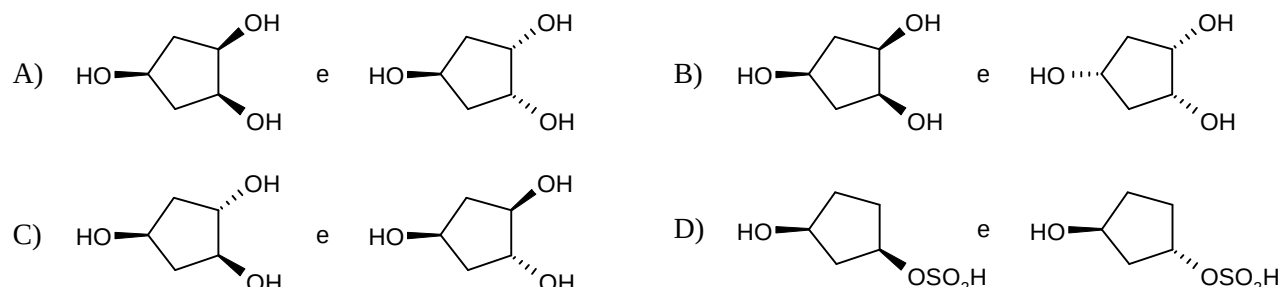
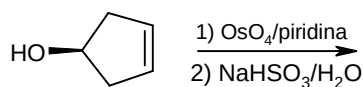
- A) 25,0 g B) 30,0 g
C) 15,0 g D) non è possibile ottenere una miscela con questa percentuale

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)

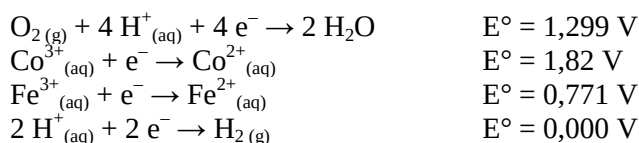
31. Indicare quale coppia rappresenta il prodotto della seguente reazione.



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. Nella molecola finale, i due OH si devono trovare in posizione cis cioè o entrambi sopra o entrambi sotto il piano dell'anello. (Risposta A)

32. Cosa si verifica facendo gorgogliare aria in una soluzione contenente HCl 0,1 M, FeCl₂ 0,005 M e CoCl₂ 0,005 M?



- A) si forma H₂ B) non succede nulla C) si forma Fe³⁺ D) si forma Co³⁺

32. Soluzione

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

Con [H⁺] = 0,1 M (pH 1) il potenziale di O₂ 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, Fe²⁺ e H₂. Dato che in soluzione non c'è H₂, l'ossigeno può ossidare solo Fe²⁺ formando Fe³⁺. (Risposta C)

33. Il calore di combustione dell'acido benzoico a 298 K, misurato in una bomba calorimetrica, è -3227,2 kJ mol⁻¹. Calcolare il ΔH di combustione a 298 K (considerare ideali i gas).

- A) -4502,3 kJ mol⁻¹
B) -3227,2 kJ mol⁻¹
C) -22,72 kJ mol⁻¹
D) -3228,4 kJ mol⁻¹

33. Soluzione

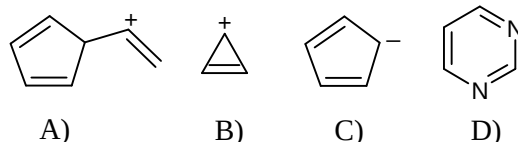
In una bomba calorimetrica il calore è misurato a volume costante, quindi, con lavoro nullo (W = 0).

La variazione di energia interna (ΔU = Q - W) è: ΔU = Q. La variazione di entalpia ΔH = ΔU + ΔPV diventa: ΔH = Q + ΔPV. Per i gas ideali: ΔH = Q + Δn RT dove Δn è la variazione di moli di gas durante la reazione.

La reazione di combustione di Ph-COOH è: C₇H₆O₂ + ¹⁵/₂ O₂ → 7 CO₂ + 3 H₂O Δn = 7 - 7,5 = -0,5.

ΔH = Q + Δn RT = -3227,2 + (-0,5 · 8,31 · 298) · 10⁻³ = -3227,2 - 1,24 = -3228,4 kJ/mol. (Risposta D)

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

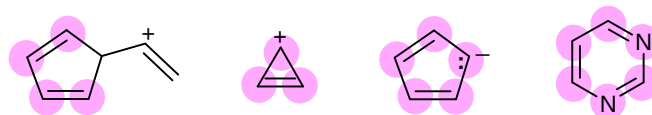


34. Soluzione

Un anello aromatico è formato da atomi tutti ibridati sp² con gli orbitali p greco 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 p greco.

La molecola A non è aromatica perché uno degli atomi dell'anello è sp³ e non possiede un orbitale p greco.

Le molecole B, C e D hanno un anello di orbitali p greco (rosa). La molecola B contiene una coppia di elettroni p greco, le molecole C e D ne contengono tre coppie, sono tutte aromatiche. (Risposta A)



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

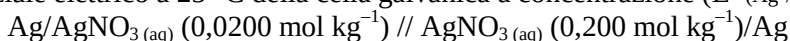
- A) BCl₃ B) NCl₃ C) PCl₃ D) ICl₃

35. Soluzione

Le prime tre si scartano facilmente perché sono molecole note. BCl₃ è planare triangolare, NCl₃ e PCl₃ sono piramidali come l'ammoniaca NH₃. Resta solo la molecola D: ICl₃. (Risposta D)

Ricaviamo la struttura di ICl₃. 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 di elettroni da alloggiare attorno allo iodio sono 5 (3 di legame + 2 di non legame) che si dispongono a bipiramide a base triangolare. Le due coppie di non legame (ingombranti) vanno poste nella base (angoli di 120°). I tre atomi di cloro si legano nelle tre posizioni rimaste e quindi la molecola ha una geometria a T.

36. Calcolare il potenziale elettrico a 25 °C della cella galvanica a concentrazione ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$)

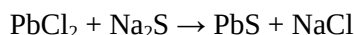


- A) il potenziale è nullo B) 59,2 mV C) 29,5 mV D) 592 mV

36. Soluzione

La differenza di potenziale è data da: $\Delta E = E_2 - E_1 = E^\circ + 0,059 \log(2 \cdot 10^{-1}) - E^\circ - 0,059 \log 2 \cdot \log(2 \cdot 10^{-2})$
 $\Delta E = 0,059 \log 10 = 0,059 \text{ V} = 59 \text{ mV}$. (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: $\text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS} + 2 \text{NaCl}$

Moli (mmol) 6,47 (6,47) 4,18

MM (g/mol) 278 239

Massa (g) 1,80 1,00

Le masse molari sono: $\text{PbCl}_2 (207,2 + 2 \cdot 35,45 = 278 \text{ g/mol})$; $\text{PbS} (207,2 + 32 = 239 \text{ g/mol})$

Le moli sono: $\text{PbCl}_2 (1,80/278 = 6,47 \text{ mmol})$; $\text{PbS} (1,00/239 = 4,18 \text{ mmol})$.

Dato che la resa teorica sarebbe stata di 6,47 mol, 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

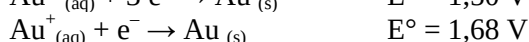
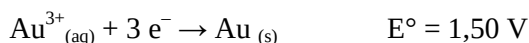
III) elevato ΔH di reazione

- A) condizione I B) condizioni I e II C) condizioni II e III D) le tre condizioni

38. Soluzione

L'energia cinetica deve essere sufficiente a produrre, negli urti, un'energia che superi l'energia di attivazione e inoltre le molecole devono urtarsi con la corretta orientazione. Il ΔH , invece, è ininfluente. (Risposta B)

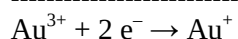
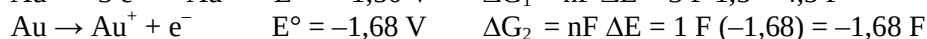
39. Calcolare il potenziale standard della coppia: $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+(\text{aq})$
 utilizzando le semireazioni:



- 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.



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

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

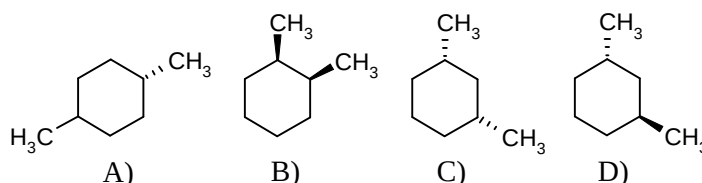
$$2 F \Delta E = 4,5 F - 1,68 F$$

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

$$\Delta E = 1,41 \text{ V}$$

(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 entrambi 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 CO₂ sono apolari.

(Risposta B)

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

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 la risoluzione 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)

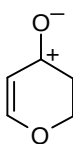
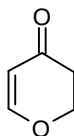
43. Indicare l'ordine medio di legame tra Cl e O nelle strutture di risonanza più stabili dello ione ClO₄⁻:

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

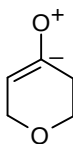
43. Soluzione

Nello ione ClO₄⁻ vi sono 3 ossigeni legati da un doppio legame e un ossigeno con legame singolo.
 $\text{O}=\text{Cl}(\text{O})_3^-$ In totale i legami sono 7 e l'ordine di legame è $7/4 = 1,75$. (Risposta C)

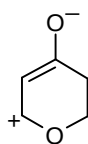
44. Dato il seguente composto, indicare quale delle strutture a separazione di carica riportate sotto NON rappresenta una sua formula di risonanza:



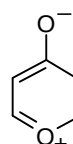
A)



B)



C)



D)

44. Soluzione

La struttura B è errata. Il carbonio che regge l'ossigeno in alto ha quattro legami e dovrebbe essere neutro (come in CH₄) 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

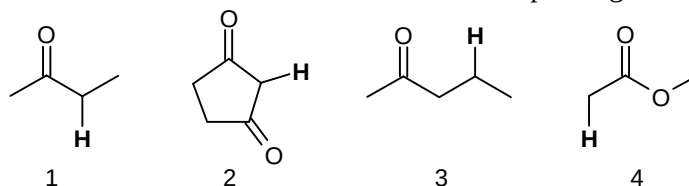
45. Soluzione

Dalla legge dei gas si ha: $P_1 = RT/V_1 = 0,0821 \cdot 298/50 = 0,49$ atm; $P_2 = RT/V_2 = 0,0821 \cdot 298/20 = 1,22$ atm
 Considerando il potenziale chimico come energia di Gibbs molare, dall'espressione: $dG = VdP - SdT$

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

$\Delta G = RT \ln(P_2/P_1) = 8,31 \cdot 298 \ln(1,22/0,49) = 2260$ 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. (A, C, D errate)

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 la risonanza).

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 °C, la tensione di vapore dell'acqua è 1,013 bar e il ΔH_{vap} vale 40,8 kJ mol^{-1} , la tensione di vapore a 50 °C si può stimare pari a:

- A) 1,130 bar B) 0,130 bar C) 0,026 bar D) 0,260 bar

47. Soluzione

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

Separando le variabili si ha: $\frac{dP}{P} = \frac{Q}{R} \frac{dT}{T^2}$ integrando si ottiene: $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln(P_2/P_1) = (40800/8,31)(1/373 - 1/323)$$

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

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 bar? (Usare i dati del quesito precedente)

- A) 100 °C B) 104 °C C) 120 °C D) 170 °C

48. Soluzione

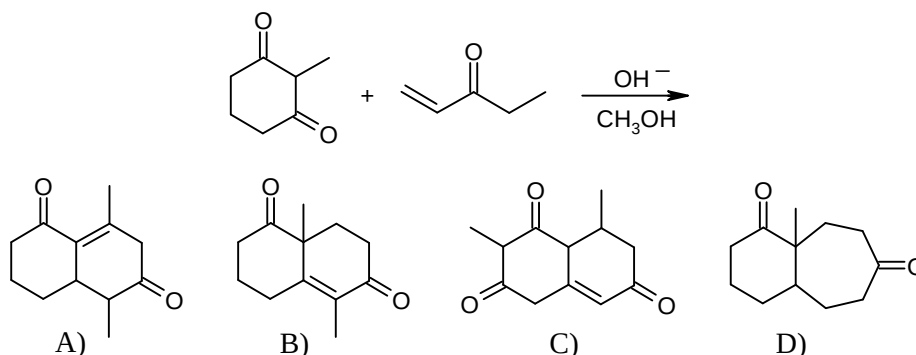
Dall'espressione ricavata sopra: $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ si ottiene: $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{R}{Q} \ln \frac{P_2}{P_1}$

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

$$T_2 = 394 \text{ K} = 121 \text{ °C.}$$

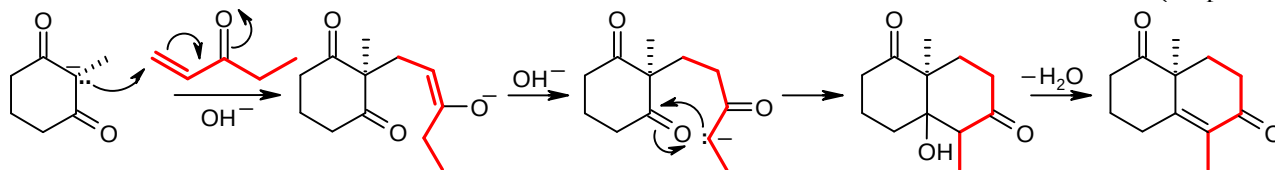
(Risposta C)

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 composto carbonilico 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 intramolecolare che forma un nuovo anello. La perdita di H_2O forma un carbonile α beta insaturo. (Risposta B)

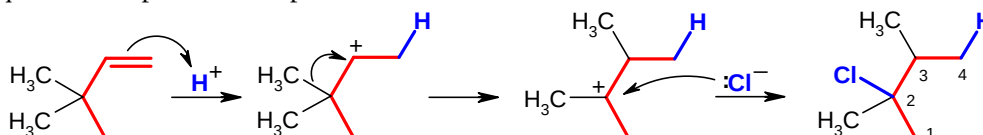


50. La reazione di addizione elettrofila di acido cloridrico al 3,3-dimetil-1-butene produce soprattutto:

- 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^+ di HCl, 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 del secondario). 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)

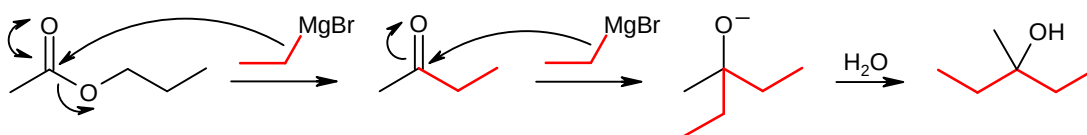


51. Trattando l'acetato di propile con un eccesso di bromuro di etilmagnesio, dopo idrolisi con cloruro di ammonio acquoso, si ottiene:

- A) 3-metil-3-pentanololo B) 2-butanone C) acetato di etile D) 3-metil-3-esanololo

51. Soluzione

L'attacco del bromuro di etilmagnesio all'estere inizialmente produce un chetone che reagisce con un secondo equivalente di 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 $^1H^{35}Cl$: (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 (B, C, D errate). La frequenza di vibrazione di un legame (numero d'onda) è legata alla sua forza e alla massa dei due atomi legati

dalla relazione:
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$$
 dove m è la massa ridotta: $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, k è la costante di forza

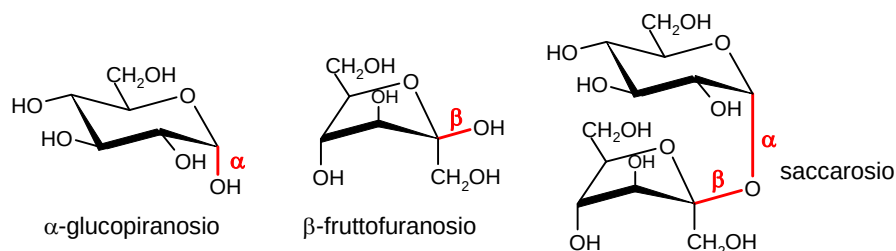
e c è la velocità della luce. Con HCl la massa ridotta è: $m = (1 \cdot 35) u^2 / (1 + 35) u = (35/36) u = 0,972 u$
 $m = 0,972 \cdot 1,66054 \cdot 10^{-27}$ quindi: $m = 1,614 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Sostituendo: $\nu = 5,308 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{\frac{4,84 \cdot 10^2}{1,614 \cdot 10^{-27}}} = 2,907 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} = 2907 \text{ cm}^{-1}$. (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



(Risposta B)

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 $1,603 \cdot 10^4$ Pa, quella del toluene puro $0,489 \cdot 10^4$ 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 (C e D errate).

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 del vapore coincidono con le frazioni di pressione:

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

(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 (B errata), mentre il ΔG è negativo (C e D errate)

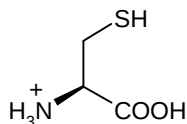
Per calcolare il ΔG di mescolamento, calcoliamo prima il ΔS di mescolamento: $\Delta S_m = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

$\Delta S_m = -10 \cdot 8,314 (0,3 \ln 0,3 + 0,7 \ln 0,7) = 83,14 \cdot 0,6109 = 50,79$ J/K

Ora il ΔG di mescolamento vale: $\Delta G_m = -T\Delta S_m = -300 \cdot 50,79 = -15236$ J = $-15,2$ kJ.

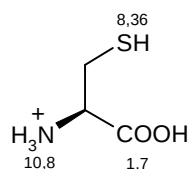
(Risposta A)

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.



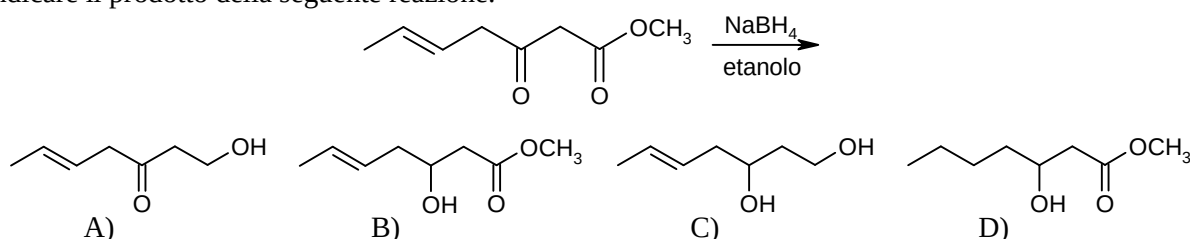
- A) K_{a1} : COOH K_{a2} : NH_3^+ K_{a3} : SH B) K_{a1} : NH_3^+ K_{a2} : COOH K_{a3} : SH
 C) K_{a1} : COOH K_{a2} : SH K_{a3} : NH_3^+ D) K_{a1} : SH K_{a2} : COOH K_{a3} : NH_3^+

57. Soluzione

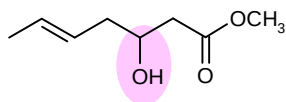


Negli amminoacidi, i gruppi amminico e carbossilico legati al carbonio alfa hanno un effetto reciproco elettron-attrattore e sono entrambi un po' più acidi di quanto sarebbero se fossero da soli. Il carbossile ha un pK_a intorno a 2 (invece di 4,5) e il gruppo amminico ha un pK_a intorno a 9 (invece di 10,5). Il pK_a del gruppo tiolico può essere dedotto da quello dell'acido solfidrico H_2S (7), quindi è un po' più acido di uno ione ammonio anche se la carica negativa di S^- è destabilizzata dall'effetto induttivo elettron-donatore del carbonio (pK_a SH tra 8 e 9). Quando il pH sale, nella molecola vi sono due cariche negative, S^- e COO^- , che stabilizzano la carica positiva sullo ione ammonio RNH_3^+ e quindi il pK_a di questo è spinto a valori più basici (oltre 10). (Risposta C)

58. Indicare il prodotto della seguente reazione:



58. Soluzione



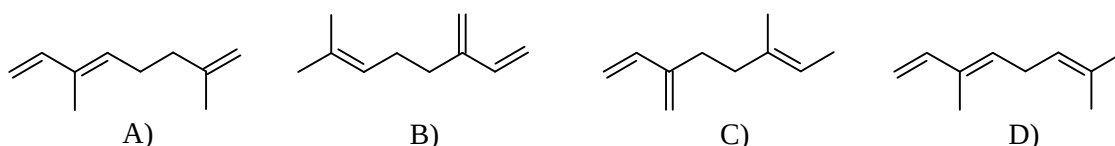
Il sodio-boro-idruro riduce le aldeidi e i chetoni, mentre non riduce gli esteri e gli altri derivati degli acidi carbossilici e nemmeno riduce gli alcheni.

In questa reazione, quindi, si riduce solo il chetone sul C-3 che diventa alcol.

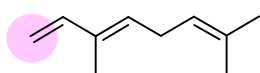
Si ottiene 3-idrossiept-5-enoato di metile.

(Risposta B)

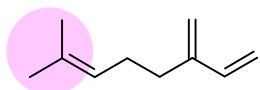
59. Il mircene è un composto profumato isolato dalla cera della mirica e ha formula $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. L'ozonolisi del mircene seguita da trattamento con zinco e acido acetico fornisce due moli di formaldeide, una mole di acetone e un terzo composto con formula $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$. Individuare la struttura del mircene:



59. Soluzione



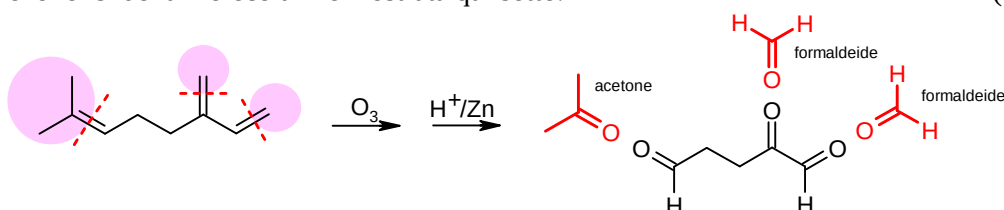
Per formare due molecole di formaldeide ci devono essere due doppi legami terminali. Questo esclude D che ne ha uno solo.



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

L'espansione di un gas nel vuoto avviene in modo adiabatico, senza scambi di calore: $\Delta H = 0$ (I errata).

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

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

Se il processo è spontaneo verso destra, non è spontaneo nella direzione opposta (IV errata).

Sono corrette solo le affermazioni II e III.

(Risposta B)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato