

Giochi della Chimica 2017

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Sciogliendo 120 g di un composto incognito non volatile in 4 kg di acqua si ottiene una soluzione che, raffreddando, comincia a congelare a $-0,25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Qual è la massa molare del composto?

La costante crioscopica dell'acqua è $1,86\text{ K kg mol}^{-1}$.

- A) 220 g mol^{-1}
- B) 260 g mol^{-1}
- C) 280 g mol^{-1}
- D) 300 g mol^{-1}

1. Soluzione

L'abbassamento crioscopico è: $\Delta T = k m$ quindi, la molalità è $m = \Delta T/k = 0,25/1,86 = 0,134\text{ mol/kg}$.

Su 4 kg ci sono $0,134 \cdot 4 = 0,538\text{ mol}$. La massa molare è $120/0,538 = 223\text{ g mol}^{-1}$. (Risposta A)

2. Un sistema si espande da $1,00$ a $1,50\text{ m}^3$ contro una pressione costante pari a 100 kPa . Quanto calore deve scambiare con l'ambiente affinché la sua temperatura rimanga costante?

- A) 50 cal
- B) -50 cal
- C) -50 kJ
- D) 50 kJ

2. Soluzione

Durante l'espansione isobara il sistema compie un lavoro $W = P\Delta V = 100 \cdot 10^3 \cdot 0,5 = 50 \cdot 10^3\text{ J}$. Se la sua temperatura resta costante $\Delta U = 0$ quindi $Q - W = 0$ $Q = W$ quindi deve assorbire un calore pari al lavoro fatto: $Q = 50\text{ kJ}$. (Risposta D)

3. A $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ la costante cinetica di una data reazione del primo ordine, è $8,0 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$. Sapendo che l'energia di attivazione è 32 kJ mol^{-1} , calcolare il valore della costante cinetica a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- A) $1,8 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}$
- B) $8,0 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$
- C) $8,0 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}$
- D) $1,3 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}$

3. Soluzione

Aumentando la temperatura da 20 a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, la velocità della reazione deve aumentare e così la k cinetica.

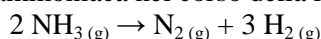
L'equazione che lega la costante cinetica k all'energia di attivazione EA è: $k = A e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$

Sapendo l'EA, la temperatura e la costante k , posso calcolare il fattore pre-esponenziale A .

$$A = k e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad A = 8 \cdot 10^{-3} e^{\frac{32 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 293}} \quad A = 4082\text{ s}^{-1} \quad \text{ora posso calcolare } k \text{ alla nuova temperatura di } 40\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$k = A e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \quad k = 4082 e^{\frac{-32 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 313}} \quad k = 1,85 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}. \quad \text{(Risposta A)}$$

4. Se x è la velocità con cui si consuma ammoniaca nel corso della reazione:



qual è la velocità con cui si produce idrogeno?

- A) $3/2 x$
- B) x
- C) $2 x$
- D) $2/3 x$

4. Soluzione

Dato che la quantità di H_2 prodotto è $3/2$ quella di NH_3 consumata, anche la velocità con cui si forma H_2 è $3/2$ di quella con cui si consuma NH_3 , quindi è $3/2 x$. (Risposta A)

5. Il ΔH° della seguente reazione è positivo



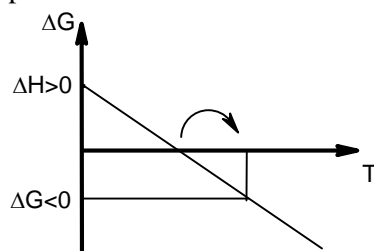
Come si può spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti?

- A) non si può influire sull'equilibrio termodinamico di una reazione
 B) aumentando la temperatura e/o diminuendo la pressione
 C) diminuendo la temperatura
 D) aggiungendo un catalizzatore

5. Soluzione

La reazione è endotermica, quindi aumentando la temperatura, l'equilibrio si sposta verso destra per contrastare questo aumento. Diminuendo la pressione, l'equilibrio si sposta verso destra nella direzione in cui aumenta la pressione

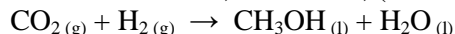
(Risposta B)



La prima cosa è meglio comprensibile osservando il grafico $\Delta G/T$ della relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

In una reazione all'equilibrio che abbia $\Delta H > 0$, se ci spostiamo a temperature maggiori, rispetto alla T di equilibrio, il ΔG diventa negativo e la reazione si sposta a destra.

6. L'anidride carbonica prodotta dall'attività umana è la causa principale dell'effetto serra. Chimici di tutto il mondo stanno cercando metodi che ne diminuiscano il contenuto nell'atmosfera. Uno di questi è utilizzare tale gas per produrre metanolo (CH_3OH) tramite la reazione, catalizzata, (da bilanciare):



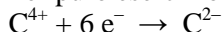
Indicare quanti litri di CO_2 (considerata ideale e in condizioni standard STP: $T = 273,15 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ kPa}$) si consumano per ogni tonnellata ($1,00 \cdot 10^3 \text{ kg}$) di metanolo prodotto.

- A) $7 \cdot 10^3 \text{ L}$
 B) $70 \cdot 10^3 \text{ L}$
 C) $700 \cdot 10^3 \text{ L}$
 D) $7000 \cdot 10^3 \text{ L}$

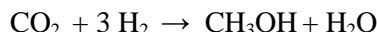
6. Soluzione

Dato che il rapporto in moli $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ è 1:1, le moli di CO_2 coincidono con quelle di CH_3OH .

Per puro esercizio bilanciamo la reazione. Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 3 e poi sommando le due semireazioni si ha:



La MM di CH_3OH è $12 + 4 + 16 = 32 \text{ g/mol}$. Le moli di CH_3OH sono $n = m/\text{MM} = 10^6/32 = 31250 \text{ mol}$.

Dalla legge dei gas $PV = nRT$ ottengo il volume di CO_2 :

$$V = nRT/P = 31250 \cdot 0,0821 \cdot 273/1 = 700 \cdot 10^3 \text{ L}$$

(Risposta C)

7. Nella struttura di Lewis dello ione BF_4^- qual è la carica formale sul boro?

- A) -2
 B) -1
 C) 0
 D) +1

7. Soluzione

La risposta è immediata: -1. Il boro possiede 4 elettroni invece dei normali 3.

(Risposta B)

8. Indicare, sulla base della teoria VSEPR, la coppia che presenta la stessa geometria:

- A) H_2O e CO_2
 B) CO_2 e CH_3^-
 C) H_2O e Cl_2O
 D) CH_3^- e Cl_2O

8. Soluzione

H₂O è angolata, CO₂ è lineare, CH₃⁻ è piramidale come NH₃, Cl₂O è angolata come H₂O. (Risposta C)

9. A 728 K il fosgene (COCl₂) si decompone termicamente secondo la reazione:



Se in un recipiente chiuso di 1,000 L vengono introdotti 2,451 g di fosgene, la sua pressione parziale, ad equilibrio raggiunto, è il 50,0% della pressione totale. Calcolare la costante di equilibrio (K_p). Considerare i gas ideali ed esprimere le pressioni in kPa.

- A) 25,0
B) 12,5
C) 0,242
D) 0,125

9. Soluzione

Nella reazione $\text{COCl}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$

Moli iniziali n 0 0

Moli finali n - q q q moli totali: n - q + q + q = n + q

La frazione molare di fosgene alla fine è (n-q)/(n+q) = 0,5 quindi: 2n - 2q = n + q 3q = n q = (1/3)n

Le moli totali alla fine sono n + q = n + (1/3)n = (4/3)n

La massa molare del fosgene è 12 + 16 + 2 · 35,45 = 98,9 g/mol.

Le moli iniziali di fosgene sono n = m/MM = 2,451/98,9 = 24,78 · 10⁻³ mol

Le moli formate di CO e Cl₂ sono q = n/3 = 24,8 · 10⁻³/3 = 8,26 · 10⁻³ mol

Le moli finali di fosgene sono n - q = (2/3)n = 16,52 · 10⁻³ mol

Le moli totali finali sono n + q = (4/3)n = 33,04 · 10⁻³ mol

La pressione finale è P = nRT/V P = 33,04 · 10⁻³ · 0,0821 · 728/1 = 1,975 atm = 1,975 · 101,3 = 200 kPa

K_p = p_{CO} p_{Cl₂}/p_{fosgene} = x_{CO} P · x_{Cl₂} P/x_{fosgene} P = P · x_{CO} · x_{Cl₂}/x_{fosgene}

x_{CO} = x_{Cl₂} = q/(n+q) = (1/3)n/(4/3)n = 1/4 x_{fosgene} = 1/2

K_p = P · 1/4 · 1/4 · 2 = (1/8)P = 200/8 = 25

(Risposta A)

10. 52,42 g di un carbonato di formula X₂CO₃ sono trasformati quantitativamente in 101,78 g del corrispondente bromuro. Di quale carbonato si tratta?

- A) Li₂CO₃
B) Na₂CO₃
C) K₂CO₃
D) Rb₂CO₃

10. Soluzione

La reazione che avviene nel problema è: X₂CO₃ → 2 XBr

Per n moli di carbonato si ottengono 2n moli di bromuro.

La soluzione più veloce è quella che procede per tentativi partendo dai cationi proposti.

(Li): massa molare di Li₂CO₃ = 7 + 7 + 60 = 74 g/mol le moli sono 52,42/74 = 0,71 mol (2 · 0,71 = 1,42 mol)

Massa molare di LiBr = 7 + 80 = 87 g/mol le moli sono 101,78/87 = 1,17 mol (≠ 1,42: errato)

(Na): MM di Na₂CO₃ = 23 + 23 + 60 = 106 g/mol le moli sono 52,42/106 = 0,495 mol (2 · 0,495 = 0,99 mol)

MM di NaBr = 23 + 80 = 103 g/mol le moli sono 101,78/103 = 0,99 mol (esatto!). (Risposta B)

Come esercizio vediamo anche la soluzione diretta che sfrutta la relazione

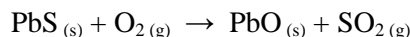
n = moli_{carbonato} = moli_{bromuro}/2.

Ponendo x = massa del metallo X si ha: MM_{carbonato} = 2x + 60; MM_{bromuro} = x + 80

n = 52,42/(2x + 60) n = 101,78/2(x + 80) 52,42 (2x + 160) = 101,78 (2x + 60)

98,8 x = 2270 x = 23 g/mol (massa atomica del Na)

11. Quanti grammi di PbO e di SO₂ si possono ottenere facendo reagire 478 g di PbS e 192 g di O₂ secondo la reazione (da bilanciare):



- A) 1328 g di PbO e 384 g di SO₂
B) 669 g di PbO e 192 g di SO₂
C) 446 g di PbO e 223 g di SO₂
D) 446 g di PbO e 128 g di SO₂

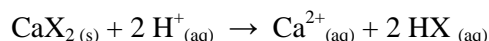
11. Soluzione

La reazione bilanciata è:	$2 \text{PbS}_{(s)} + 3 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{PbO}_{(s)} + 2 \text{SO}_{2(g)}$
coefficienti	2 3 2 2
moli (mol)	2 (6) 2 2
MM (g/mol)	239 32 223 64
massa (g)	478 192

Le masse molari sono: PbS (207 + 32 = 239) O₂ (32) PbO (207 + 16 = 223) SO₂ (32 + 32 = 64)

Le moli sono: PbS (478/239 = 2); O₂ (192/32 = 6). Le moli di O₂ sono in eccesso, quindi considero solo le moli di PbS. Da 2 moli di PbS ottengo 2 moli di SO₂ che corrispondono a 2 · 64 = 128 g di SO₂. (Risposta D)

12. L'anione X⁻ di un acido debole HX forma un composto poco solubile con il calcio, CaX_{2(s)}, con costante di solubilità pari a 10^{-10,4}. Calcolare la costante di ionizzazione di HX sapendo che la costante di equilibrio della seguente reazione è K = 10^{-4,0}.



- A) 10^{-3,2}
 B) 10^{-4,6}
 C) 10^{-7,1}
 D) 10^{-8,3}

12. Soluzione

Le due reazioni da considerare sono: $\text{CaX}_{2(s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{X}^-_{(aq)}$ $K_1 = 10^{-10,4}$
 e l'inversa di quella data: $\text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HX}_{(aq)} \rightarrow \text{CaX}_{2(s)} + 2 \text{H}^+_{(aq)}$ $K_2 = 10^4$

sommando membro a membro $2 \text{HX} \rightarrow 2 \text{X}^- + 2 \text{H}^+_{(aq)}$ $K = K_1 K_2 = K_a^2$
 da cui ottengo $K_a = (K_1 K_2)^{1/2} = (10^{-10,4} 10^4)^{1/2} = (10^{-6,4})^{1/2} = 10^{-3,2}$. (Risposta A)

13. 25,00 mL di una soluzione acquosa di acido formico 0,0500 M (HCOOH, K_a = 1,8 · 10⁻⁴) sono titolati con una soluzione acquosa di NaOH 0,0200 M. Calcolare il pH al punto di equivalenza.

- A) 7,95
 B) 6,32
 C) 10,21
 D) 9,73

13. Soluzione

Dato che NaOH è 0,02 M, ne serve un volume 2,5 volte maggiore quindi la soluzione finale ha un volume V = V_{iniziale} + V_{aggiunto} = V + 2,5V = 3,5V La concentrazione è 0,05/3,5 = 1,43 · 10⁻² M.

Al punto di equivalenza si è completata la reazione: HCOOH + NaOH → HCOONa + H₂O

Ci troviamo quindi in presenza di una soluzione di HCOONa. Questo è il sale di un acido debole che dà idrolisi secondo la reazione HCOO⁻ + H₂O → HCOOH + OH⁻ con K_b = [HA][OH⁻]/[HA] K_b = [OH⁻]²/C

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{\frac{K_w C}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,43 \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^{-4}}} = 0,89 \cdot 10^{-6} \text{ pOH} = 6,05 \text{ pH} = 7,95. \quad (\text{Risposta A})$$

14. Immergendo una barretta di Fe_(s) in una soluzione acquosa 0,100 M in PbCl₂, 0,100 M in MnCl₂, 0,100M in MgCl₂ e 0,00100 M in HCl, che cosa si osserva?

- A) si deposita Mn_(s)
 B) non si osserva nulla
 C) si deposita Mg_(s)
 D) si deposita Pb_(s)

14. Soluzione

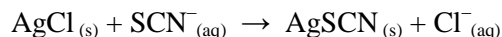
Il ferro si può ossidare secondo la reazione Fe → Fe²⁺ + 2 e⁻ E° = -0,44 V

Se il ferro si ossida, si deve ridurre un altro metallo, ma il suo potenziale di riduzione deve essere maggiore di quello del ferro (-0,44 V).

I potenziali di riduzione sono: Pb²⁺/Pb (-0,126 V); Mn²⁺/Mn (-1,18 V); Mg²⁺/Mg (-2,37 V).

Pb²⁺ si deposita sulla lamina di ferro perché ha un potenziale di riduzione maggiore di -0,44 V. (Risposta D)

15. Conoscendo le costanti di solubilità di AgCl ($1,8 \cdot 10^{-10}$) e AgSCN ($1,0 \cdot 10^{-12}$), calcolare la costante di equilibrio della reazione:



- A) 871
B) 180
C) 288
D) 543

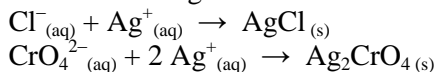
15. Soluzione

La reazione data si può ottenere combinando la reazione di dissociazione di AgCl con l'inverso della reazione di dissociazione di AgSCN :



Che sommate danno: $\text{AgCl} + \text{SCN}^{-} \rightarrow \text{AgSCN} + \text{Cl}^{-} \quad K = K_1 K_2 = 1,8 \cdot 10^2$. (Risposta B)

16. Ad una soluzione acquosa 0,010 M in Na_2CrO_4 e 0,020 M in NaCl si aggiunge lentamente AgNO_3 . Si verificano le seguenti reazioni:



Calcolare la concentrazione di Cl^{-} quando inizia la precipitazione di Ag_2CrO_4 .

$$K_{PS}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10} \quad K_{PS}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9,0 \cdot 10^{-12}$$

- A) $2,9 \cdot 10^{-7}$ M
B) $2,7 \cdot 10^{-5}$ M
C) $6,0 \cdot 10^{-6}$ M
D) $4,2 \cdot 10^{-8}$ M

16. Soluzione

AgCl precipita quando $[\text{Ag}^{+}]$ è: $[\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = K_{ps} \quad [\text{Ag}^{+}] = K_{ps}/[\text{Cl}^{-}] = 1,8 \cdot 10^{-10}/2 \cdot 10^{-2} = 9 \cdot 10^{-9}$ M

Ag_2CrO_4 precipita quando $[\text{Ag}^{+}]$ è: $[\text{Ag}^{+}]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{ps} \quad [\text{Ag}^{+}] = (9 \cdot 10^{-12}/10^{-2})^{1/2} = (9 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 3 \cdot 10^{-5}$ M

Quindi prima precipita AgCl , poi precipita Ag_2CrO_4 .

Calcolo $[\text{Cl}^{-}]$ quando $[\text{Ag}^{+}] = 3 \cdot 10^{-5}$ M: $[\text{Cl}^{-}] = K_{ps}/[\text{Ag}^{+}] = 1,8 \cdot 10^{-10}/3 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{-6}$ M. (Risposta C)

17. Una soluzione contenente lo ione Pb^{2+} in concentrazione 0,0010 M, lo ione Mn^{2+} in concentrazione 0,50 M e lo ione Mg^{2+} in concentrazione 0,050 M viene alcalinizzata gradualmente per aggiunta di NaOH . Indicare l'ordine di precipitazione dei metalli sotto forma di idrossidi.

$$K_{PS}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 2,8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_{PS}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 4,6 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{PS}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,5 \cdot 10^{-11}$$

- A) Pb, Mg, Mn
B) Mg, Pb, Mn
C) Pb, Mn, Mg
D) Mn, Pb, Mg

17. Soluzione

Le concentrazioni di OH^{-} a cui iniziano le tre reazioni di precipitazione sono:

$$\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^{-} \quad K = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \quad [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{K_{PS}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2,8 \cdot 10^{-16}}{10^{-3}}} = 5,3 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^{-} \quad [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{K_{PS}}{[\text{Mn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4,6 \cdot 10^{-14}}{0,5}} = 3,0 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^{-} \quad [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{K_{PS}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-11}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

L'ordine di precipitazione all'aumentare di $[\text{OH}^{-}]$ è: Mn, Pb, Mg. (Risposta D)

18. Una soluzione satura di BiI_3 (s) contiene 589,7 mg di sale in 1,00 L di acqua. Calcolare la costante di solubilità di BiI_3 .

- A) $4,76 \cdot 10^{-10}$
 B) $6,35 \cdot 10^{-8}$
 C) $8,21 \cdot 10^{-9}$
 D) $2,70 \cdot 10^{-11}$

18. Soluzione

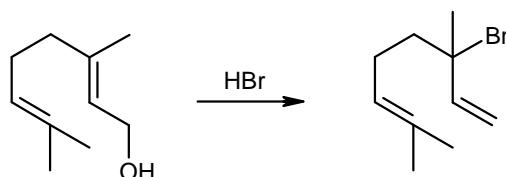
Dalla reazione: $\text{BiI}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3 \text{I}^-$ $K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}] [\text{I}^-]^3 = S (3S)^3 = 27 S^4$

La massa molare di BiI_3 è: $209 + (3 \cdot 126,9) = 589,7 \text{ g/mol}$ la solubilità è: $0,5897/589,7 = 10^{-3}$

$K_{ps} = 27 (10^{-3})^4 = 2,7 \cdot 10^{-11}$.

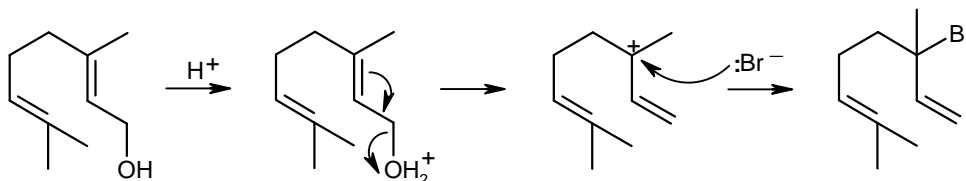
(Risposta D)

19. Per trattamento con HBr il geraniolo produce il bromuro mostrato qui sotto. Qual è la sequenza di eventi più plausibile per spiegare la formazione di tale prodotto?



- A) protonazione del gruppo OH, eliminazione di H_2O , stabilizzazione del carbocatione formato e addizione dell'anione bromuro.
 B) addizione di HBr al doppio legame, protonazione del gruppo OH ed eliminazione di H_2O .
 C) deprotonazione del gruppo OH, formazione di un intermedio ciclico a 4 termini, attacco dell'anione bromuro con eliminazione di H_2O .
 D) protonazione del gruppo OH, eliminazione di H_2O con formazione di un diene coniugato, addizione di HBr.

19. Soluzione



(Risposta A)

20. Disporre in ordine di basicità crescente i seguenti anioni: cloruro, acetiluro, etossido, metiluro.

- A) cloruro, acetiluro, metiluro, etossido
 B) cloruro, etossido, acetiluro, metiluro
 C) metiluro, acetiluro, etossido, cloruro
 D) etossido, cloruro, acetiluro, metiluro

20. Soluzione

L'ordine di acidità decrescente dei rispettivi acidi è il seguente:

pKa: HCl (-5); etanolo (17); acetilene (25); metano (60)

Quindi i rispettivi anioni sono in ordine crescente di basicità:

cloruro, etossido, acetiluro, metiluro.

(Risposta B)

21. Un certo composto non volatile X_2 , se sciolto in acqua, può dissociarsi in 2 X. Un litro di soluzione ottenuta sciogliendo 0,80 moli di X_2 in acqua ha una pressione osmotica di $2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ alla temperatura di 25°C . Il grado di dissociazione di X_2 è:

- A) 0,25
 B) 0,30
 C) 0,45
 D) 0,20

21. Soluzione

La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas. $PV = nRT$ dove $P = 2,5 \cdot 10^6 / 1,013 \cdot 10^5 = 24,68$ atm
 Da qui si ricava $n = PV/RT$ $n = 24,68 \cdot 1/0,0821 \cdot 298$ $n = 1,0$ mol (moli totali presenti in soluzione).

La reazione di dissociazione è $X_2 \rightarrow 2 X$

Moli iniziali c 0

Moli finali $c - q$ $2 q$ moli finali totali: $n = c - q + 2 q = c + q$

Sapendo che le moli iniziali di X_2 sono $c = 0,8$ e che le moli finali totali sono $n = 1$, posso calcolare q :

$n = c + q = 1$ $q = 1 - c$ $q = 1 - 0,8 = 0,2$ Moli di X_2 dissociate: $q = 0,2$

Il grado di dissociazione sono le moli dissociate/moli iniziali $q/c = 0,2/0,8 = 0,25$. (Risposta A)

22. Il ΔS° di una certa reazione endotermica è circa il doppio di $\Delta H^\circ/T$. Si può quindi affermare che:

- A) la costante di equilibrio è inferiore a 1
- B) la reazione è sfavorita
- C) la costante di equilibrio è pari a zero
- D) la costante di equilibrio è superiore a 1

22. Soluzione

In una reazione endotermica $\Delta H^\circ > 0$. Sostituendo il dato del problema $\Delta S^\circ = 2 \Delta H^\circ/T$ nella relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ottengo $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(2 \Delta H^\circ/T)$ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 2 \Delta H^\circ$ $\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ$

Dato che ΔH° è positivo deve essere $\Delta G^\circ < 0$

Dalla relazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K < 0$ ottengo $RT \ln K > 0$ $\ln K > 0$ $K > 1$ (Risposta D)

23. Un composto A si decompone seguendo una legge cinetica del primo ordine. Il tempo di dimezzamento è di 22 minuti. Il tempo necessario affinché la concentrazione di A si riduca ad un ventesimo di quella iniziale è:

- A) i dati non sono sufficienti
- B) circa un'ora e mezza
- C) circa un'ora
- D) circa un'ora e un quarto

23. Soluzione

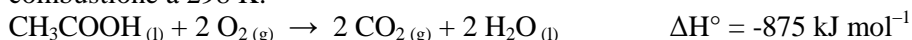
In una cinetica del primo ordine $v = k A$ da cui si ricava la relazione $\ln(A_0/A) = kt$ o $k = \ln(A_0/A)/t$.

Se A si dimezza $A_0/A = 2$ e si ottiene $k = \ln 2 / t_{1/2}$. Se A diventa 1/20 $A_0/A = 20$ e si ha $k = \ln 20 / t$.

Quindi $\ln 20 / t = \ln 2 / t_{1/2}$ $t = t_{1/2} (\ln 20 / \ln 2)$ $t = 22 \ln 20 / \ln 2 = 95$ min (1 h e 35 min). (Risposta B)

A questa domanda si poteva anche rispondere in modo intuitivo: se [A] diventa un ventesimo, al primo dimezzamento diventa un mezzo, al secondo un quarto, al terzo un ottavo, al quarto un sedicesimo. Qui deve dimezzare quattro volte e un po': $22 \cdot 4 + 10 \approx 98$ minuti.

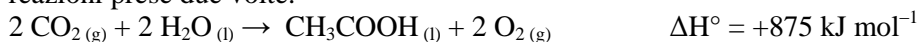
24. Determinare l'entalpia standard di formazione a 298 K dell'acido acetico conoscendo le entalpie standard di combustione a 298 K:



- A) i dati forniti non sono sufficienti
- B) -350 kJ mol^{-1}
- C) $+350 \text{ kJ mol}^{-1}$
- D) -485 kJ mol^{-1}

24. Soluzione

La reazione di formazione dell'acido acetico si ottiene sommando l'inverso della prima reazione alle altre due reazioni prese due volte.



Entalpia standard di formazione dell'acido acetico $\Delta H^\circ = -485 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Risposta D)

25. L'idrogeno molecolare reagisce con monossido di azoto NO per formare protossido di azoto N₂O (gas esilarante) e acqua. E' stata effettuata una serie di esperimenti alla stessa temperatura ed in condizioni tali che reagenti e prodotti siano allo stato gassoso. Di seguito sono riportate le velocità iniziali v_0 della reazione per diverse concentrazioni iniziali

$$[\text{NO}] = 0,30 \text{ mol dm}^{-3} \quad [\text{H}_2] = 0,35 \text{ mol dm}^{-3} \quad v_0 = 2,835 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{NO}] = 0,60 \text{ mol dm}^{-3} \quad [\text{H}_2] = 0,35 \text{ mol dm}^{-3} \quad v_0 = 1,135 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{NO}] = 0,60 \text{ mol dm}^{-3} \quad [\text{H}_2] = 0,70 \text{ mol dm}^{-3} \quad v_0 = 2,268 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Qual è la legge cinetica della reazione e quanto vale la costante cinetica?

A) $v = k [\text{NO}] [\text{H}_2]^2$ $k = 0,09 \text{ dm}^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

B) $v = k[\text{NO}] [\text{H}_2]$ $k = 0,09 \text{ dm}^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

C) $v = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ $k = 0,09 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

D) $v = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ $k = 0,09 \text{ dm}^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

25. Soluzione

Se [NO] raddoppia, v_0 passa da 2,835 a 11,35 (4 volte maggiore) quindi [NO] compare al quadrato: [NO]²

Se [H₂] raddoppia, v_0 passa da 11,35 a 22,68 (2 volte maggiore) quindi [H₂] compare alla prima: [H₂]

Si ottiene $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ compatibile con le risposte C e D. Le dimensioni in questa espressione sono:

$$M/s = k M^2 M \quad k = M^{-2} s^{-1} \quad \text{Quindi } k \text{ ha le dimensioni: } \text{dm}^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}. \quad (\text{Risposta D})$$

26. Il carbonio 14 si decompone formando azoto e particelle beta seguendo una cinetica del primo ordine con un tempo di dimezzamento di $5,73 \cdot 10^3$ anni. Un reperto archeologico in legno presenta un tenore di carbonio 14 pari al 54% di quello misurabile negli alberi viventi. Il reperto ha:

A) 5100 anni

B) 2500 anni

C) 7300 anni

D) 8500 anni

26. Soluzione

In una cinetica del primo ordine $v = k A$ da cui si ricava la relazione $\ln(A_0/A) = kt$ o $k = \ln(A_0/A)/t$.

Se A si dimezza $A_0/A = 2$ e si ottiene $k = \ln 2 / t_{1/2}$.

$$\ln(100/54)/t = \ln 2 / t_{1/2} \quad \text{da cui} \quad t = 5730 \ln(100/54) / \ln 2 \quad t = 5094 \text{ anni.} \quad (\text{Risposta A})$$

A questa domanda si poteva anche rispondere in modo intuitivo: se la concentrazione di C14 è il 54% rispetto a quella attuale, significa che manca poco (8% di 50) per arrivare al dimezzamento (50%), quindi sono passati poco meno di 5730 anni: $5730 - 8\% \approx 5270$ anni.

27. La temperatura di fusione del mercurio a pressione atmosferica è 234 K, mentre la sua entalpia standard di fusione è $2,30 \text{ kJ mol}^{-1}$. Di quanto aumenta l'entropia di una mole di mercurio che fonde a 234 K?

A) $98,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

B) $9,83 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

C) $9,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

D) $0,983 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

27. Soluzione

Nel processo di fusione si ha equilibrio tra la fase solida e liquida, quindi $\Delta G = 0$

Dalla relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ si ricava $\Delta H - T\Delta S = 0$

$$\text{quindi} \quad \Delta S = \Delta H/T \quad \Delta S = 2300/234 = 9,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (\text{Risposta C})$$

28. In un determinato processo è stato verificato che la somma del calore e del lavoro scambiato da un sistema chiuso non è uguale alla sua variazione di energia interna. Si può dedurre che:

A) una parte dell'energia interna è stata dissipata

B) la somma di calore e lavoro scambiati sono uguali alla variazione di entalpia

C) il processo è irreversibile

D) gli sperimentatori hanno sbagliato le misure

28. Soluzione

Dato che l'energia interna è una funzione di stato, il 1° principio $\Delta U = Q - W$ deve valere sempre, anche in condizioni di non reversibilità. (Risposta D)

29. Determinare la composizione di una miscela ideale di benzene e toluene che a 293 K ha una tensione di vapore di $5,06 \cdot 10^3$ Pa. Benzene e toluene, a 293 K, hanno rispettivamente una tensione di vapore pari a $1,01 \cdot 10^4$ Pa e $2,90 \cdot 10^3$ Pa.

- A) la frazione molare del benzene è 0,30
- B) la frazione molare del benzene è 0,25
- C) la frazione molare del benzene è 0,23
- D) la frazione molare del benzene è 0,27

29. Soluzione

Per la legge di Raoult, la tensione di vapore di una miscela di due liquidi è data da: $P = x_A P_A + x_B P_B$.

$$P = x_A P_A + (1 - x_A) P_B = x_A P_A - x_A P_B + P_B \quad P - P_B = x_A (P_A - P_B) \quad x_A = (P - P_B) / (P_A - P_B)$$

$$x_A = (5060 - 2900) / (10100 - 2900) \quad x_A = 2160 / 7200 = 0,3. \quad (\text{Risposta A})$$

30. Quale delle seguenti affermazioni sul punto triplo di una sostanza pura è ERRATA?

- A) il punto triplo è il punto dove coesiste il numero maggiore possibile di fasi
- B) il punto triplo non dipende dalla natura chimica della sostanza
- C) nel diagramma P,V il punto triplo viene rappresentato come un segmento
- D) nel diagramma P,T il punto triplo si trova sempre ad ordinata più bassa del punto critico

30. Soluzione

Il punto triplo è diverso per ogni sostanza ed è quel punto dove le tensioni di vapore del solido e del liquido coincidono. (Risposta B)

31. Si utilizza dell'acqua bollente per termostatare a 100 °C un reattore che lavora in continuo producendo 30 kJ s⁻¹. Il ΔH° di ebollizione dell'acqua è 2,317 kJ g⁻¹. Quanti litri d'acqua devono essere forniti al sistema di raffreddamento ogni ora?

- A) 12 L
- B) 47 L
- C) 30 L
- D) 37 L

31. Soluzione

Il calore prodotto dal reattore ogni ora è $30 \cdot 3600 = 108 \cdot 10^3$ kJ

Il ΔH° di ebollizione dell'acqua per kg è $2,317 \cdot 10^3$ kJ kg⁻¹

I litri di acqua persi per ebollizione ogni ora sono: $108 \cdot 10^3 / 2,317 \cdot 10^3 = 46,6$ L. (Risposta B)

32. 3,00 kg di metano sono bruciati in presenza di una quantità stechiometrica di ossigeno all'interno di un contenitore di 1,0 m³ mantenendo fissa la temperatura a 200 °C. La reazione va a completezza producendo esclusivamente biossido di carbonio e acqua. Calcolare la pressione P₁ all'interno del contenitore alla fine della reazione. Calcolare la pressione P₂ all'interno del contenitore dopo che questo viene raffreddato a 18 °C.

- A) P₁ = 7,6 · 10⁵ Pa; P₂ = 4,5 · 10⁵ Pa
- B) P₁ = 2,3 · 10⁶ Pa; P₂ = 1,3 · 10⁶ Pa
- C) P₁ = 7,6 · 10⁵ Pa; P₂ = 1,3 · 10⁶ Pa
- D) P₁ = 2,3 · 10⁶ Pa; P₂ = 4,5 · 10⁵ Pa

32. Soluzione

La reazione che avviene è la seguente: $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

La pressione non varia durante la reazione perché il numero di moli rimane costante.

Le moli di CH₄ sono $3000/16 = 187,5$ mol; le moli di O₂ sono il doppio = 375 mol; moli totali = 562,5 mol.

La P iniziale si ricava dalla legge dei gas $PV = nRT$ $P = nRT/V$ $P = 562,5 \cdot 0,0821 \cdot 473/1000 = 21,8$ atm.

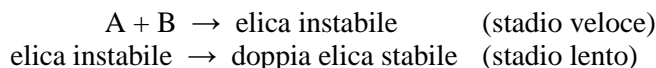
Trasformate in pascal diventano $21,8 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 22,1 \cdot 10^5$ Pa (risposte B e D).

Dopo raffreddamento a 18 °C (291 K) il vapor d'acqua condensa e in fase vapore rimangono 187,5 mol di CO₂.

La pressione diventa $P = nRT/V$ $P = 187,5 \cdot 0,0821 \cdot 291/1000 = 4,48$ atm.

Trasformate in pascal diventano $4,48 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 4,5 \cdot 10^5$ Pa (Risposta D)

33. La doppia elica del DNA si può rinaturare dai due filamenti (A e B). Per questo processo è stato proposto il seguente meccanismo:



La legge cinetica compatibile con questo meccanismo è:

- A) $v = k [A] [B]$
 B) $v = k [A]^2 [B]^2$
 C) $v = k [A]^{1/2} [B]^{1/2}$
 D) $v = k [A]^{-1} [B]^{-1}$

33. Soluzione

Dato che lo stadio veloce avviene prima di quello lento, la velocità di reazione è condizionata anche da questo. La quantità di elica instabile dipende da A e B, quindi $v = k [A] [B]$. (Risposta A)

34. A pressione atmosferica, acqua ed acido formico formano un azeotropo di massimo. Ciò permette di ipotizzare che:

- A) le interazioni acqua-acido formico sono energeticamente sfavorite rispetto alla media di quelle tra due molecole di acqua e tra due molecole di acido formico.
 B) Le molecole di acido formico tendono ad autoaggregarsi.
 C) le molecole di acqua tendono a formare microdomini separati.
 D) le interazioni acqua-acido formico sono energeticamente favorite rispetto alla media di quelle tra due molecole di acqua e tra due molecole di acido formico.

34. Soluzione

Se la miscela azeotropica bolle a temperatura maggiore, le nuove interazioni acqua-acido formico sono più intense e serve un'energia maggiore (T maggiore) per romperle. (Risposta D)

35. La variazione di entalpia per la fusione del ghiaccio a 273,15 K e a pressione atmosferica è $3,34 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1}$. A temperature di poco inferiori la pressione di equilibrio tra fase solida e fase liquida dipende dalla temperatura secondo la relazione:

$$\Delta P / \Delta T = -13,5 \cdot 10^6 \text{ Pa K}^{-1}.$$

Qual è la variazione di volume per il processo di fusione?

- A) $9,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$
 B) $-9,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$
 C) $-9,05 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$
 D) $9,05 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$

35. Soluzione

La pendenza della curva di equilibrio tra le fasi nel piano P/T è dato dall'equazione di Clepeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \text{Nel caso di equilibrio ghiaccio/acqua la pendenza, appena sotto } 0 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ è data dal problema}$$

$$\Delta P / \Delta T = -13,5 \cdot 10^6 \text{ Pa K}^{-1} \text{ (che qui chiamiamo } h\text{):} \quad h = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \text{da cui si ricava} \quad \Delta V = \frac{\Delta H}{T h}$$

$$\Delta V = 3,34 \cdot 10^5 / 273(-13,5 \cdot 10^6) = -9,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}. \quad (\text{Risposta B})$$

36. Determinare la formula minima di una sostanza che, secondo l'analisi elementare, ha una percentuale di potassio del 55,26% (m/m):

- A) KH_2PO_4
 B) K_2HPO_4
 C) K_3PO_4
 D) KH_2PO_3

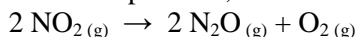
36. Soluzione

Il potassio deve costituire più della metà della massa, cioè più degli altri atomi messi insieme.

Scriviamo le masse di ogni atomo: KH_2PO_4 **39** 2 31 64.....no! K_2HPO_4 **78** 1 31 64no!

K_3PO_4 **117** 31 64 ...forse: $117/212 = 55\%$ (ok). (Risposta C)

37. In una bombola piena di NO_2 , ad una certa temperatura, si stabilisce l'equilibrio:



Ad equilibrio raggiunto si è dissociato il 23,2% di NO_2 e la pressione è di 1926 kPa. Indicare le pressioni parziali dei gas:

- A) $p(\text{NO}_2) = 1326$ kPa; $p(\text{N}_2\text{O}) = 400$ kPa; $p(\text{O}_2) = 200$ kPa
 B) $p(\text{NO}_2) = 1326$ kPa; $p(\text{N}_2\text{O}) = 200$ kPa; $p(\text{O}_2) = 200$ kPa
 C) $p(\text{NO}_2) = 1326$ kPa; $p(\text{N}_2\text{O}) = 200$ kPa; $p(\text{O}_2) = 400$ kPa
 D) $p(\text{NO}_2) = 1326$ kPa; $p(\text{N}_2\text{O}) = 600$ kPa; $p(\text{O}_2) = 300$ kPa

37. Soluzione

La pressione parziale di N_2O deve essere doppia di quella di O_2 : questi limita le risposte ad A e D.

Per decidere tra A e D dobbiamo determinare la pressione parziale di N_2O .

Esaminiamo la reazione: $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$

Moli iniziali 100 0 0

Moli finali $100 - 2q$ $2q$ q totale $100 - 2q + 2q + q = 100 + q$

Le moli di NO_2 dissociate sono: $2q = 23,2$ da cui si ricava $q = 11,6$

Le moli finali sono: totali $100 + q = 111,6$; $\text{N}_2\text{O} = 2q = 23,2$

$p_{\text{N}_2\text{O}} = P \cdot x_{\text{N}_2\text{O}} = 1926 \cdot 23,2/111,6 = 400$ kPa.

(Risposta A)

38. Quanto bicarbonato di zinco si deve aggiungere a 0,504 g di carbonato di zinco affinché la percentuale di zinco nella miscela risultante sia pari a 63,2% (m/m)?

- A) 0,504 g
 B) 0,318 g
 C) 0,185 g
 D) nessuna delle tre

38. Soluzione

La massa molare del bicarbonato di zinco $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ è $65,38 + 122 = 187,38$. Lo Zn è $65,38/187,38 = 34,9\%$

La massa molare del carbonato di zinco ZnCO_3 è $65,38 + 60 = 125,38$. Lo Zn è $65,38/125,38 = 52,1\%$

La percentuale di zinco del 63,2% è troppo alta e non è realizzabile con questi due sali. (Risposta D)

39. Indicare i prodotti della reazione del sodio metallico con metanolo (CH_3OH).

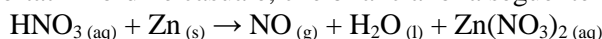
- A) NaOH e CH_4
 B) NaOH e H_2
 C) NaOCH_3 e CH_4
 D) NaOCH_3 e H_2

39. Soluzione

La reazione è la seguente: $2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{NaOCH}_3 + \text{H}_2$.

(Risposta D)

40. Indicare i coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilanciano la seguente reazione di ossidoriduzione:



- A) 2, 2, 1, 1, 1
 B) 6, 6, 2, 2, 1
 C) 8, 4, 3, 3, 2
 D) 9, 5, 4, 4, 2

40. Soluzione

Le due semireazioni sono:

$\text{N}^{5+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{N}^{2+}$ va moltiplicata per 2 per bilanciare gli elettroni

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ va moltiplicata per 3 per bilanciare gli elettroni

Moltiplicando per 2 e per 3 e poi sommando membro a membro si ha:



Completando il bilanciamento si ottiene:

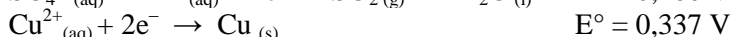
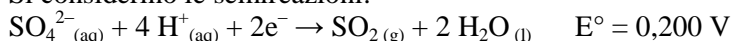


I coefficienti sono quindi: 2, 3, 3, 4, 8.

(Risposta C)

41. Calcolare la concentrazione di $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ in una soluzione ottenuta aggiungendo 1,50 g di polvere di $\text{Cu}_{(\text{s})}$ in 1,00 L di una soluzione di H_2SO_4 2,00 M.

Si considerino le semireazioni:



(la pressione di $\text{SO}_{2(\text{g})}$ sia $1,01 \cdot 10^5$ Pa).

- A) $2,24 \cdot 10^{-2}$ M
- B) $4,05 \cdot 10^{-2}$ M
- C) $3,11 \cdot 10^{-2}$ M
- D) $1,16 \cdot 10^{-2}$ M

41. Soluzione

Le specie in gioco sono Cu^{2+}/Cu $E^\circ = 0,337 \text{ V}$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ $E^\circ = 0,200 \text{ V}$

$$E(\text{SO}_4^{2-}) = E^\circ + 0,059/n \log [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^4 / [\text{SO}_2] = 0,2 + 0,059/2 \log(2 \cdot 4^4) = 0,280 \text{ V}$$

$$E(\text{Cu}) = E^\circ + 0,059/n \log \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,337 + 0,059/2 \log \text{Cu}^{2+}$$

Il potenziale del rame in assenza di Cu^{2+} è molto basso, inferiore a 0,280 V, quindi il Cu metallico si ossida fino a quando il potenziale del rame uguaglia quello del solfato. A quel punto la reazione è all'equilibrio.

Quindi la concentrazione di rame all'equilibrio si ottiene uguagliando i due potenziali.

$$0,337 + 0,059/2 \log \text{Cu}^{2+} = 0,280$$

$$\log \text{Cu}^{2+} = -0,057 \cdot 2/0,059 \quad \log \text{Cu}^{2+} = -1,93 \quad \text{da cui si ottiene } \text{Cu}^{2+} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ M.} \quad (\text{Risposta D})$$

42. Il numero di piatti teorici N di una colonna per HPLC si calcola dall'equazione:

$$N = 16 \left(\frac{t_a}{w_a} \right)^2$$

dove t_a è il tempo di ritenzione dell'analita e w_a è l'ampiezza alla base del picco dell'analita. Per raddoppiare il valore di N , quale valore deve assumere il nuovo tempo di ritenzione (assumendo w costante)?

- A) $2,5 t_a$
- B) $1,4 t_a$
- C) $1,8 t_a$
- D) $4,0 t_a$

42. Soluzione

Inglobando i valori costanti in k si ottiene: $N = k t^2$.

Dato che è elevato alla seconda, per far raddoppiare N , t deve diventare $1,4 t$.

$$\text{Infatti, se } t \text{ aumenta di } \sqrt{2} \text{ volte, si ottiene: } N_1 = k (t\sqrt{2})^2 \quad N_1 = 2 k t^2 = 2 N. \quad (\text{Risposta B})$$

43. Secondo la legge di Lambert-Beer, l'assorbanza di una soluzione, posta in una cella di l cm, contenente una specie assorbente di concentrazione C (mol L^{-1}) è:

$$A = \varepsilon l C$$

dove ε è una costante. Se la concentrazione C della soluzione diminuisce da 0,20 M a 0,050 M, quale sarà la nuova assorbanza nella stessa cella?

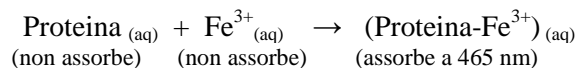
- A) 0,75 A
- B) 1,50 A
- C) 0,25 A
- D) 2,50 A

43. Soluzione

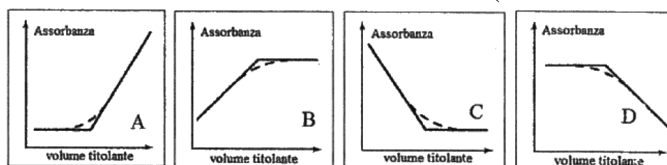
La concentrazione è diminuita di 4 volte, quindi anche l'assorbanza diminuisce di 4 volte: 0,25 A.

$$\text{Infatti } 0,05/0,20 = 1/4 = 0,25 \quad (\text{Risposta C})$$

44. La soluzione di una proteina che lega il ferro viene titolata con una soluzione a titolo noto di $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ secondo lo schema:



Poiché il prodotto che si forma assorbe a 465 nm, il punto finale della titolazione viene individuato spettrofotometricamente. Indicare la forma della curva di titolazione (si trascuri la variazione di volume).



44. Soluzione

L'assorbanza, inizialmente molto bassa, aumenta durante la titolazione con l'accumularsi del complesso proteina- Fe^{3+} che assorbe a 465 nm. Al punto di equivalenza si raggiunge il massimo di assorbimento. Da questo punto in poi l'assorbanza resta costante perché non si forma più altro complesso colorato. (Risposta B)

45. Calcolare la durezza di un'acqua in gradi francesi ($^{\circ}\text{F}$) (1°F corrisponde a 10 mg/L di CaCO_3) sapendo che contiene 85,70 mg/L di ioni Ca^{2+} e 13,25 mg/L di ioni Mg^{2+} .

- A) 30,61
- B) 18,75
- C) 26,84
- D) 11,29

45. Soluzione

Nei gradi francesi, gli ioni calcio e magnesio si devono considerare tutti come carbonato di calcio.

Le moli di Ca^{2+} sono $85,7/40,08 = 2,14$ mmol/L

Le moli di Mg^{2+} sono $13,25/24,30 = 0,545$ mmol/L

Le moli totali sono $2,14 + 0,545 = 2,69$ mmol/L

La massa molare di CaCO_3 è $40,08 + 60 = 100$ g/mol

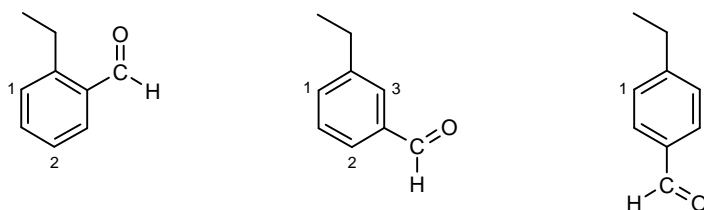
La massa di CaCO_3 è $2,69 \cdot 100 = 269$ mg/L. I gradi francesi sono $269/10 = 26,9$ $^{\circ}\text{F}$. (Risposta C)

46. Uno studente ha sintetizzato le tre etilbenzaldeidi (orto, meta, para), ma ha dimenticato di etichettarne i contenitori. Per poterle identificare pensa di bromurare un'aliquota di ogni campione (con $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$) e vedere quanti prodotti mono bromurati si ottengono da ciascuno. Quale dei seguenti risultati dovrà aspettarsi?

- A) 4 prodotti per la orto, 3 prodotti per la meta, 2 prodotti per la para
- B) 3 prodotti per la orto, 2 prodotti per la meta, 1 prodotto per la para
- C) 2 prodotti per la orto, 3 prodotti per la meta, 1 prodotto per la para
- D) 2 prodotti per la orto, 3 prodotti per la meta, nessun prodotto per la para

46. Soluzione

Il gruppo etile, lievemente attivante, dirige la bromurazione verso le posizioni orto e para che, qui sotto, sono state indicate con numeri.



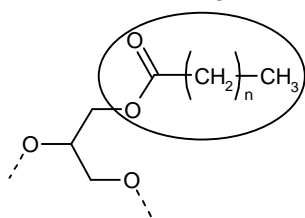
Si ottengono 2 prodotti monobromurati dal primo composto, 3 dal secondo e 1 dal terzo. (Risposta C)

47. Un trigliceride è costituito da tre acidi grassi identici ed ha formula molecolare $\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6$. Qual è la formula molecolare dello ione carbossilato ottenuto per saponificazione del trigliceride?

- A) $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_2$
- B) $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2$
- C) $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$
- D) $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_2$

47. Soluzione

Lo scheletro della glicerina in un trigliceride è costituito da CH_2CHCH_2 quindi da C_3H_5 . Sottraendo questi atomi alla formula bruta del trigliceride si ottengono i tre carbossilati identici:

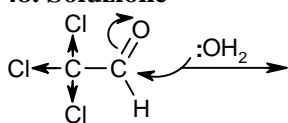


$$\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6 - \text{C}_3\text{H}_5 = \text{C}_{42}\text{H}_{81}\text{O}_6$$

Dividendo il numero di atomi per tre si ottiene $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2$. (Risposta B)

48. Diversamente dall'acetaldeide, la tricloroacetaldeide, quando è sciolta in acqua, è convertita quasi completamente nella forma idrata. Indicare la spiegazione più plausibile:

- A) la solvatazione degli atomi di cloro avvicina l'acqua al carbonile favorendo la reazione di idratazione
 B) la reazione di idratazione è favorita dagli effetti sterici degli atomi di cloro
 C) la presenza degli atomi di cloro rende il carbonile meno elettrofilo
 D) la reazione di idratazione è favorita dall'elettronegatività degli atomi di cloro

48. Soluzione

L'elettronegatività dei tre atomi di cloro rende, per effetto induttivo, parzialmente positivo il carbonio a cui sono legati e quindi anche il carbonio del carbonile dell'aldeide. Questo diventa più reattivo (più elettrofilo) e subisce più facilmente l'attacco dell'ossigeno dell'acqua. (Risposta D)

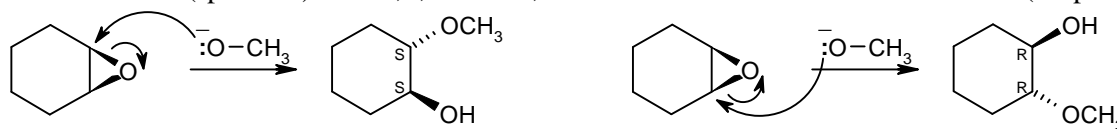
49. Quali stereoisomeri si formano per reazione dell'ossido di cicloesene (epossicicloesano) con metossido di sodio in metanolo?

- A) una coppia di diastereoisomeri in uguale quantità
 B) una coppia di enantiomeri *trans* in uguale quantità
 C) un composto meso
 D) una coppia di enantiomeri *cis* in uguale quantità

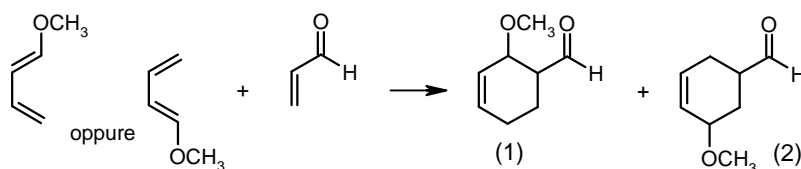
49. Soluzione

Nell'ossido di cicloesene l'ossigeno è legato all'anello con due legami in *cis*, cioè entrambi sopra o entrambi sotto l'anello. Questo dipende dal fatto che nella reazione di epossidazione l'ossigeno si lega in modo concertato ai due carboni del doppio legame.

Il metossido attacca da dietro un carbonio dell'eossido con una reazione $\text{S}_{\text{N}}2$ e provoca l'apertura dell'eossido e un'inversione di configurazione. A seconda di quale carbonio viene attaccato, si formano due diversi metossicicloesanolli enantiomeri (speculari): uno *S,S*, l'altro *R,R* entrambi con i sostituenti in *trans*: (Risposta B)



50. Quando sia il diene che il dienofilo sono asimmetrici, la reazione di Diels-Alder può fornire due prodotti a seconda della disposizione dei reagenti. Nella seguente reazione quale sarà il prodotto presente in quantità maggiore e perché?



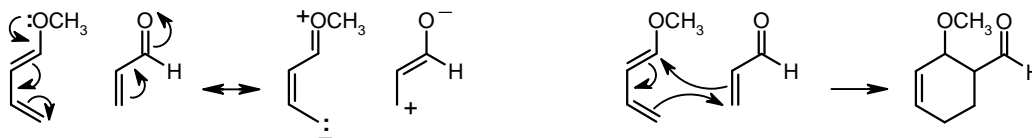
- A) i prodotti si formano nelle stesse quantità
 B) il prodotto in quantità maggiore sarà (2) a causa della disposizione preferenziale dei reagenti per minimizzare gli effetti sterici
 C) il prodotto in quantità maggiore sarà (1) a causa della disposizione preferenziale dei reagenti dovuta alla loro distribuzione di carica (per risonanza)
 D) il prodotto in quantità maggiore sarà (1) a causa della disposizione preferenziale dei reagenti per effetto del legame a idrogeno tra i due gruppi polari

50. Soluzione

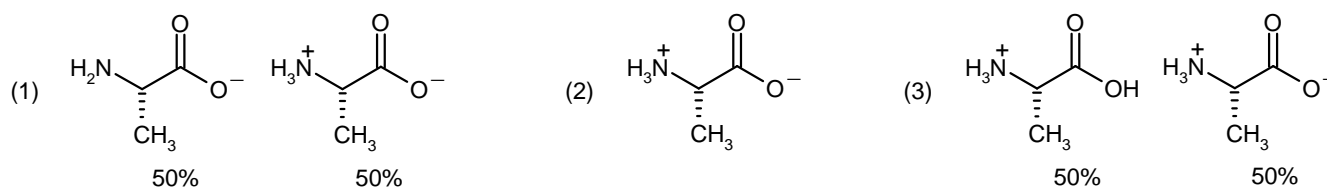
Il carbonio più nucleofilo del diene è quello in basso dove, per risonanza, possono giungere gli elettroni dall'ossigeno del sostituito metossi in alto.

Il carbonio più facilmente aggredibile del dienofilo è quello in basso, in posizione beta rispetto al sostituito carbonilico che per risonanza può far emergere lì una carica positiva.

Le cariche parziali positiva e negativa tendono ad avvicinarsi e favoriscono la reazione con l'orientamento mostrato nella figura qui sotto. I sostituiti si trovano in orto nell'anello finale (Risposta C)



51. La forma completamente protonata dell'alanina ha valori di pKa di 2,34 e 9,69. A quali valori di pH l'alanina esiste nelle tre forme indicate?



- A) (1) a pH 9,69; (2) a pH 6,02; (3) a pH 2,34
 B) (1) a pH 2,34; (2) a pH 6,02; (3) a pH 9,69
 C) (1) a pH 14; (2) a pH 7; (3) a pH 0
 D) (1) a pH 9,69; (2) a pH 7,35; (3) a pH 2,34

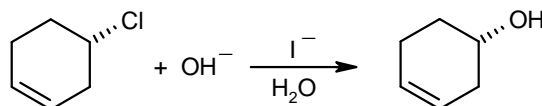
51. Soluzione

Il gruppo amminico è protonato al 50% ad un pH uguale al suo pKa (9,69)

L'alanina esiste come ione dipolare al suo punto isoelettrico $(pK_{a1} + pK_{a2})/2 = (2,34 + 9,69)/2 = 6,02$

Il gruppo carbossilico è protonato al 50% ad un pH uguale al suo pKa (2,34). (Risposta A)

52. La seguente reazione di sostituzione è un esempio di catalisi nucleofila, in cui lo ione ioduro aumenta la velocità di trasformazione del cloruro in alcol. Perché, contrariamente alla reazione non catalizzata, questa reazione genera un prodotto con ritenzione di configurazione?

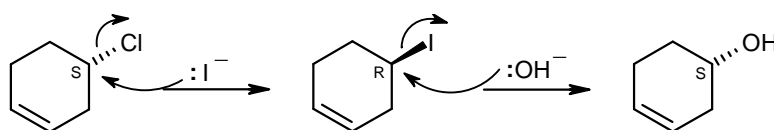


- A) lo ioduro promuove l'attacco dell' OH^- dalla stessa parte del gruppo uscente
 B) la reazione si verifica in due successivi passaggi SN_2 , il primo mediato dallo ioduro e il secondo da OH^-
 C) lo ioduro promuove la formazione di un intermedio carbocationico che reagisce in maniera stereospecifica con l' OH^-
 D) l'andamento stereochimico della reazione è dovuto agli effetti sterici dello ioduro

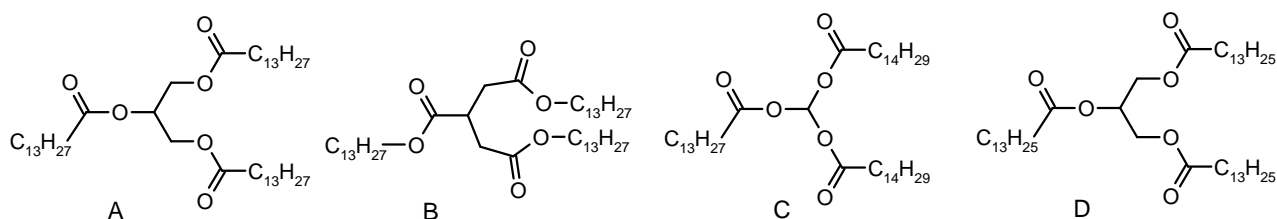
52. Soluzione

Lo ioduro (più nucleofilo dell'ossigeno) fa per primo l'attacco SN_2 alla molecola di partenza ed espelle il cloruro. L' OH^- , poi, fa una seconda SN_2 che espelle lo ioduro (miglior gruppo uscente).

La doppia SN_2 provoca una doppia inversione di configurazione, quindi una ritenzione. (Risposta B)



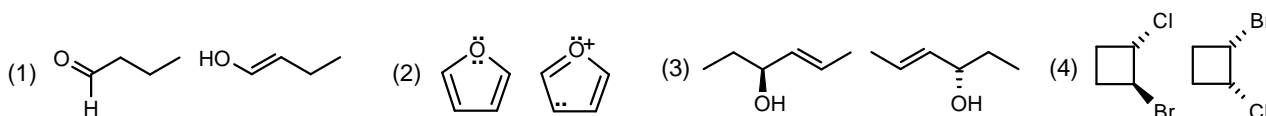
53. La noce moscata contiene un triacilglicerolo semplice completamente saturo con una massa molare di 722 g mol⁻¹. Individuare la sua struttura.



53. Soluzione

I composti A e D contengono al centro glicerina (1,2,3-propantriolo). Il composto A possiede acidi grassi saturi, infatti la catena saturata idrocarburica CH₃(CH₂)_n deve contenere 13+13+1 = 27 idrogeni. (Risposta A)

54. Individuare il rapporto esistente tra le specie delle seguenti coppie:



- A) (1) specie ossidata e ridotta; (2) strutture di risonanza; (3) enantiomeri; (4) diastereoisomeri
 B) (1) tautomeri; (2) strutture di risonanza; (3) stessa molecola; (4) conformeri
 C) (1) tautomeri; (2) strutture di risonanza; (3) stessa molecola; (4) diastereoisomeri
 D) (1) specie ossidata e ridotta; (2) tautomeri; (3) enantiomeri; (4) diastereoisomeri

54. Soluzione

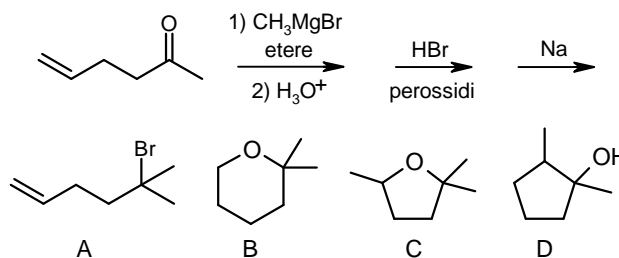
Nella prima coppia osserviamo un'aldeide e il corrispondente enolo legati da tautomeria cheto-enolica.

Nella seconda coppia vediamo il furano e una sua forma limite di risonanza.

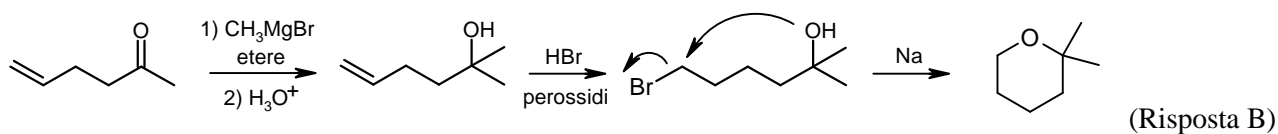
La terza coppia è costituita dalla stessa molecola che è stata capovolta ruotandola perpendicolarmente al piano.

La terza coppia è costituita da due diastereoisomeri trans e cis (o S,S e S,R). (Risposta C)

55. Quale dei quattro composti è il prodotto finale della seguente serie di reazioni?



55. Soluzione

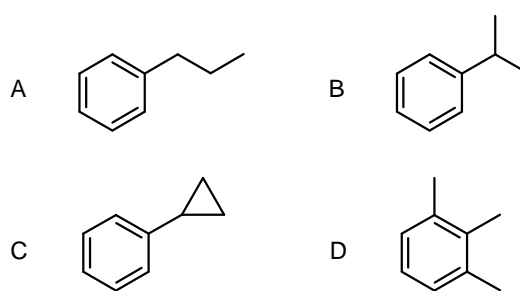
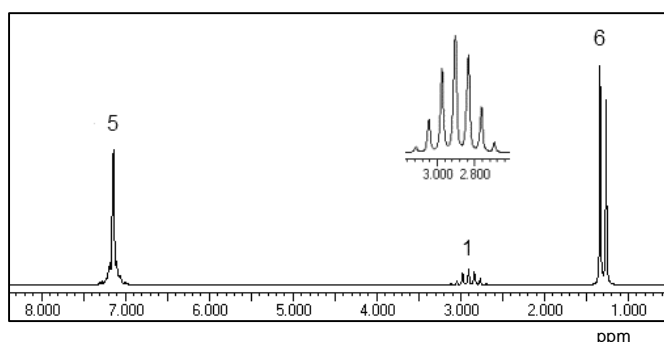


Nella prima reazione un reattivo di Grignard (magnesio organico) attacca un'aldeide sul carbonile per formare un'alcol superiore.

Nella seconda reazione HBr fa un attacco anti Markovnikov al doppio legame grazie alla presenza di perossidi che formano radicali al bromo.

Nella terza reazione, il sodio strappa l' H⁺ dell'alcol (riducendolo ad H₂) e trasforma l'alcol in alcossido che può dare una reazione SN2 intramolecolare chiudendo un anello a sei termini.

56. Quando riscaldiamo il composto A con una soluzione acida di dicromato di potassio si forma acido benzoico. Identifica il composto dall'analisi del suo spettro ^1H NMR.



56. Soluzione

Il composto, per ossidazione con dicromato, forma acido benzoico, quindi è un benzene con un solo sostituito alchilico. La catena alchilica viene demolita dall'ossidazione e lascia il carbonio benzilico (quello legato all'anello) ossidato a carbossile. Questo esclude il composto D che ha tre sostituenti alchilici.

Nello spettro NMR osserviamo, a 7,15 ppm, il segnale di 5 idrogeni aromatici che conferma che la molecola è un benzene monosostituito.

Il segnale successivo, a 2,9 ppm, è prodotto da un singolo idrogeno, quindi un H su un carbonio terziario. Il suo assorbimento è in accordo con questa ipotesi infatti: $1,7 (\text{H } 3^\circ) + 1,5 (\text{H su C benzilico}) = 3,2 \text{ ppm}$.

Il terzo segnale, a 1,3 ppm, è prodotto da 6 idrogeni, questo indica due gruppi CH_3 .

Queste osservazioni sono già sufficienti per riconoscere la molecola incognita nel composto B. (Risposta B) A ulteriore conferma di questa attribuzione osserviamo la molteplicità dei segnali 2 e 3.

Il segnale del CH ha molteplicità 7 (ha 7 picchi) quindi questo idrogeno è vicino a $7-1 = 6$ idrogeni (i due CH_3).

Il segnale dei due CH_3 ha molteplicità 2 (ha 2 picchi) quindi questi idrogeni sono vicini a $2-1 = 1$ idrogeno (CH).

57. Identificare la struttura primaria di un peptide sapendo che per idrolisi totale da ogni mole di peptide si ottengono: 2 mol di Phe, 2 mol di Arg, e 1 mol di Gly, Ala, Tyr, Lys, Trp, Leu, e His; per idrolisi parziale con tripsina si ottengono i seguenti frammenti peptidici:



per idrolisi parziale con chimotripsina si ottengono i seguenti frammenti peptidici:



- A) Gly-Phe-Arg-Tyr-Lys-Ala-Phe-Arg-Trp-Leu-His
 B) Ala-Phe-Arg-Gly-Phe-Arg-Tyr-Lys-Trp-Leu-His
 C) Ala-Phe-Arg-Tyr-Lys-Gly-Phe-Arg-Trp-Leu-His
 D) Leu-His-Ala-Phe-Arg-Gly-Phe-Arg-Trp-Tyr-Lys

57. Soluzione

L'idrolisi con tripsina (1) taglia il peptide sul carbossile degli amminoacidi basici Lys e Arg. Se troviamo un frammento che non termina con Lys o Arg, quello è il frammento C terminale.

Trp-Leu-His è il frammento C terminale (questo esclude il peptide D)

L'idrolisi con chimotripsina (2) taglia il peptide sul carbossile degli amminoacidi aromatici Phe, Tyr, e Trp (e più lentamente Leu). Se troviamo un frammento che non termina con Phe, Tyr, e Trp, quello è C terminale.

Leu-His è il frammento C terminale e questo concorda con l'osservazione fatta con l'esperimento (1).

Il frammento in (2) che termina con Trp (Arg-Trp) permette di collocare Arg alle spalle di Trp.

Si dispongono quindi tutti i frammenti su due file usando le sovrapposizioni per capire come vanno assemblati:

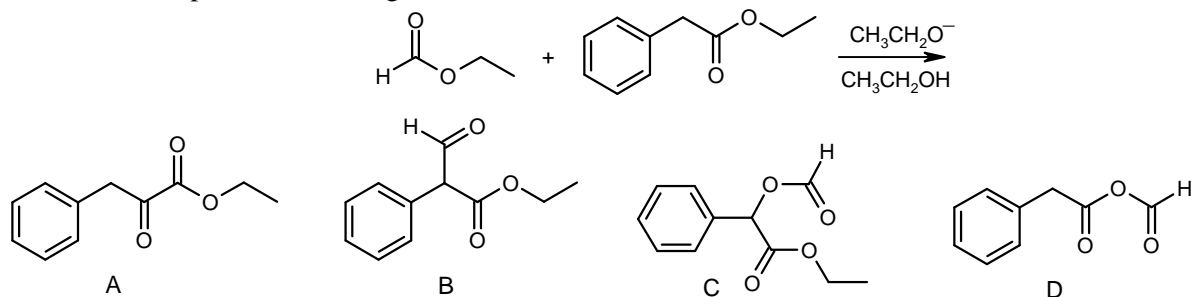
(1): Ala-Phe-Arg Tyr-Lys Gly-Phe-Arg Trp-Leu-His

(2): Ala-Phe Arg-Tyr Lys-Gly-Phe Arg-Trp Leu-His

(Risposta C)

In alternativa si poteva partire dalle sequenze proposte e scartare quelle che contengono sequenze di amminoacidi che non compaiono tra i frammenti ottenuti nei due esperimenti.

58. Indicare il prodotto della seguente reazione di condensazione di Claisen incrociata;

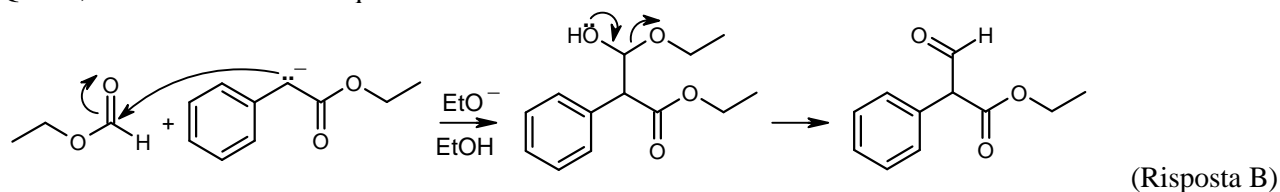


58. Soluzione

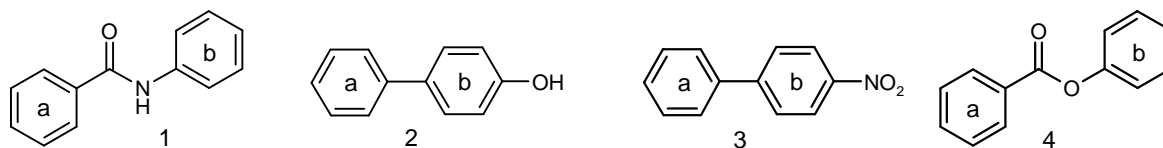
La prima molecola, formiato di etile, contiene un'aldeide che può essere attaccata, ma non ha alfa idrogeni, quindi non può attaccare un'altra aldeide.

La seconda molecola è un estere che ha alfa idrogeni benzilici, quindi può attaccare, ma subisce un attacco al carbonile molto più lentamente di un'aldeide.

Quindi, la reazione favorita è quella in cui l'estere attacca l'aldeide.



59. Ognuna delle seguenti molecole contiene due anelli aromatici. Quale anello, in ciascun composto, subisce più facilmente una sostituzione elettrofila aromatica?



- A) 1a; 2b; 3a; 4a
 B) 1b; 2b; 3b; 4a
 C) 1b; 2b; 3a; 4b
 D) 1a; 2a; 3b; 4b

59. Soluzione

L'anello più ricco di elettroni (il più attivato o meno disattivato) subisce più facilmente sostituzione elettrofila.

In 1 l'anello b è legato all'azoto che può donare elettroni per risonanza.

In 2 l'anello b è legato all'ossigeno che può donare elettroni per risonanza.

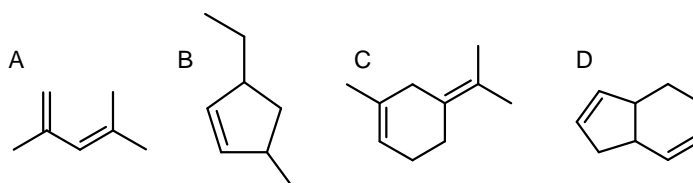
In 3 l'anello a è il meno disattivato, dato che sull'altro anello vi è un nitrogruppo disattivante.

In 4 l'anello b è legato all'ossigeno che può donare elettroni per risonanza.

La sequenza è dunque b, b, a, b.

(Risposta C)

60. Un composto reagisce con due equivalenti di H_2 in presenza di Ni come catalizzatore e genera per ozonolisi un unico prodotto. Quale dei seguenti composti è quello incognito?



60. Soluzione

La molecola deve possedere due doppi legami (reagisce con 2 equivalenti di H_2): questo esclude il composto B.

La molecola deve avere i doppi legami in anelli così i frammenti non si separano tagliando il doppio legame.

Questo esclude A e C: resta solo il composto D.

(Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato