

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 si ha: $\Delta U = 0$. Dal primo principio ($\Delta U = Q - W$) si ottiene: $Q - W = 0 \quad Q = W$

Il sistema, 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 aumenta e così la k cinetica.

La dipendenza della costante cinetica k dalla temperatura è data dall'equazione di Arrhenius: $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$

Conoscendo l'energia di attivazione E_a , la temperatura T ($20\text{ }^{\circ}\text{C} = 293\text{ K}$) e la costante k , si può calcolare il fattore

pre-esponenziale A . $A = k e^{\frac{E_a}{RT}} \quad A = 8 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{32 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 293}} \quad A = 4082\text{ s}^{-1}$

Ora si può calcolare la costante cinetica k alla nuova temperatura di $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (313 K):

$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad k = 4082 \cdot e^{\frac{-32 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 313}} \quad k = 1,85 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}$. (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 le moli di H_2 prodotte sono $3/2$ di quelle di NH_3 consumate, anche la velocità con cui si forma H_2 deve essere $3/2$ di quella con cui si consuma NH_3 , quindi è $3/2 x$. (Risposta A)

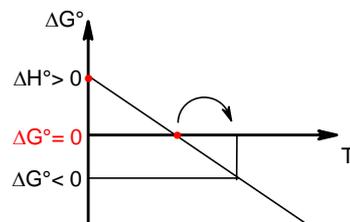
5. Il ΔH° della seguente reazione è positivo



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

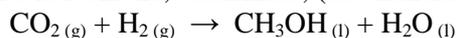


Aumentando la temperatura, l'equilibrio di una reazione endotermica ($\Delta H^\circ > 0$) si sposta verso destra per contrastare questo aumento. Dato che nella reazione da una molecola se ne formano 2, anche diminuendo la pressione l'equilibrio si sposta verso destra, nella direzione in cui la pressione aumenta. (Risposta B)

Il primo fatto è meglio comprensibile osservando il grafico $\Delta G^\circ/T$ della relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Se la reazione, in condizioni standard, è all'equilibrio, si ha: $\Delta G = \Delta G^\circ = 0$. Dato che $\Delta H^\circ > 0$, la retta ha una pendenza negativa. Aumentando la temperatura, il ΔG° diminuisce e quindi aumenta la K di equilibrio che è data

dalla relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$.

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):

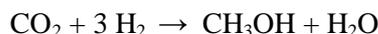


Indicare quanti litri di CO_2 (considerata ideale e in condizioni standard STP: $T = 273,15 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ kPa}$) si consumano per ogni tonnellata ($1,00 \cdot 10^3 \text{ kg}$) di metanolo prodotto.

- 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

La reazione bilanciata è:



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

La massa molare di CH_3OH è: $12 + 4 + 16 = 32 \text{ g/mol}$. Le moli di CH_3OH (e di CO_2) sono: $10^6/32 = 31250 \text{ mol}$.

Il volume di CO_2 è: $V = nRT/P = (31250 \cdot 0,0821 \cdot 273)/1 = 700 \cdot 10^3 \text{ L}$.

(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

In BF_4^- il boro possiede 4 elettroni invece dei normali 3, quindi ha carica formale -1.

(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

H_2O è angolata; CO_2 è lineare; CH_3^- è piramidale come NH_3 ; Cl_2O è angolata come H_2O .

(Risposta C)

9. A 728 K il fosgene (COCl_2) 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 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

moli iniziali: n 0 0
 moli finali: $n-x$ x x moli totali: $n-x+x+x = n+x$

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

moli finali: $(2/3)n$ $(1/3)n$ $(1/3)n$ le moli totali sono: $(2/3)n + (2/3)n = (4/3)n$

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

Le moli iniziali di fosgene sono: $n = 2,451/98,9 = 24,78 \cdot 10^{-3}$ mol

Le moli totali finali sono: $(4/3)n = (4/3) \cdot 24,78 \cdot 10^{-3} = 33,04 \cdot 10^{-3}$ mol

La pressione finale è: $P = nRT/V$ $P = (33,04 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0821 \cdot 728)/1 = 1,975$ atm = $1,975 \cdot 101,3 = 200$ kPa

$K_p = p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}/p_{\text{fos}}$ $K_p = x_{\text{CO}} P \cdot x_{\text{Cl}_2} P/x_{\text{fos}} P$ $K_p = P (x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{Cl}_2}/x_{\text{fos}})$

$x_{\text{CO}} = x_{\text{Cl}_2} = (1/3)n/(4/3)n = 0,25$ $x_{\text{fos}} = (2/3)n/(4/3)n = 0,5$

$K_p = P (0,25 \cdot 0,25/0,5) = 200 \cdot 0,125 = 25$

(Risposta A)

10. 52,42 g di un carbonato di formula X_2CO_3 sono trasformati quantitativamente in 101,78 g del corrispondente bromuro. Di quale carbonato si tratta?

- A) Li_2CO_3
 B) Na_2CO_3
 C) K_2CO_3
 D) Rb_2CO_3

10. Soluzione

La reazione del problema è: $\text{X}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{XBr}$

Le moli bromuro sono il doppio di quelle di carbonato.

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

(Li): massa molare di $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 7 + 7 + 60 = 74$ g/mol. Le moli sono: $52,42/74 = 0,71$ mol ($2 \cdot 0,71 = 1,42$ mol)

Massa molare di $\text{LiBr} = 7 + 80 = 87$ g/mol. Le moli di LiBr sono $101,78/87 = 1,17$ mol ($\neq 1,42$: A errata)

(Na): MM di $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 23 + 23 + 60 = 106$ g/mol. Le moli sono $52,42/106 = 0,495$ mol ($2 \cdot 0,495 = 0,99$ mol)

MM di $\text{NaBr} = 23 + 80 = 103$ g/mol. Le moli di NaBr sono $101,78/103 = 0,99$ mol (esatto!). (Risposta B)

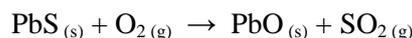
Come esercizio risolviamo il problema sfruttando la relazione: $\text{moli}_{\text{bromuro}} = 2 \text{ moli}_{\text{carbonato}}$.

Ponendo $x =$ massa del metallo X, si ha: $\text{MM}_{\text{bromuro}} = (x + 80)$ g/mol; $\text{MM}_{\text{carbonato}} = (2x + 60)$ g/mol.

$101,78/(x + 80) = 2 \cdot 52,42 / (2x + 60)$ $101,78 \cdot (x + 30) = 52,42 \cdot (x + 80)$

$49,36 x = 1140,2$ da cui: $x = 23$ g/mol (massa atomica del Na)

11. Quanti grammi di PbO e di SO_2 si possono ottenere facendo reagire 478 g di PbS e 192 g di O_2 secondo la reazione (da bilanciare):



- A) 1328 g di PbO e 384 g di SO_2
 B) 669 g di PbO e 192 g di SO_2
 C) 446 g di PbO e 223 g di SO_2
 D) 446 g di PbO e 128 g di SO_2

11. Soluzione

La reazione bilanciata è: $2 \text{PbS}_{(\text{s})} + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{PbO}_{(\text{s})} + 2 \text{SO}_2(\text{g})$

coefficienti	2	3	2	2
moli (mol)	2	(6)	2	2
MM (g/mol)	239	32	223	64
massa (g)	478	192	446	128

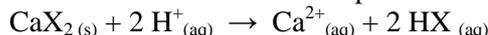
Le masse molari sono (in g/mol): PbS ($207 + 32 = 239$); O_2 (32); PbO ($207 + 16 = 223$); SO_2 ($32 + 32 = 64$).

Le moli sono: PbS ($478/239 = 2$); O_2 ($192/32 = 6$). Le moli di O_2 sono in eccesso, quindi si considerano solo le moli di PbS . Da 2 moli di PbS si ottengono 2 moli di SO_2 che corrispondono a: $2 \cdot 64 = 128$ g di SO_2 .

Si ottengono anche 2 moli di PbO che corrispondono a: $2 \cdot 223 = 446$ g di PbO .

(Risposta D)

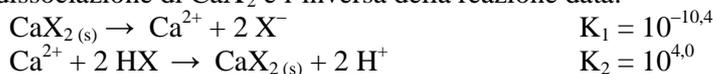
12. L'anione X^- di un acido debole HX forma un composto poco solubile con il calcio, $CaX_2(s)$, con costante di solubilità pari a $10^{-10,4}$. Calcolare la costante di ionizzazione di HX sapendo che la costante di equilibrio della seguente reazione è $K = 10^{-4,0}$.



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

12. Soluzione

Le due reazioni da considerare sono la dissociazione di CaX_2 e l'inversa della reazione data:



Sommando si ottiene:



La dissociazione di HX è:



da cui si ottiene: $K_a = (K_1 K_2)^{1/2} = (10^{-10,4} \cdot 10^{4,0})^{1/2} = (10^{-6,4})^{1/2} = 10^{-3,2}$.

(Risposta A)

13. 25,00 mL di una soluzione acquosa di acido formico 0,0500 M ($HCOOH$, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$) 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

Al punto di equivalenza si completa la reazione: $HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$

e si ottiene una soluzione di $HCOONa$. Dato che $NaOH$ è 0,02 M, ne serve un volume $0,05/0,02 = 2,5$ volte

maggiore. La soluzione finale, quindi, ha un volume: $V = V_{iniziale} + V_{aggiunto} = V + 2,5 V = 3,5 V$. La concentra-

zione finale di $HCOONa$ è $0,05/3,5 = 1,43 \cdot 10^{-2}$ M. $HCOONa$ è il sale di un acido debole che dà idrolisi secondo la

reazione $HCOO^- + H_2O \rightarrow HCOOH + OH^-$ con $K_b = [HA][OH^-]/[A^-]$ $K_b = [OH^-]^2/C$

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

14. Immergendo una barretta di $Fe(s)$ in una soluzione acquosa 0,100 M in $PbCl_2$, 0,100 M in $MnCl_2$, 0,100 M in $MgCl_2$ 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

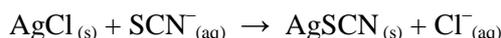
Il ferro si può ossidare secondo la reazione: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$ $E^\circ = -0,44 V$

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: Pb^{2+}/Pb ($-0,126 V$); Mn^{2+}/Mn ($-1,18 V$); Mg^{2+}/Mg ($-2,37 V$).

Sulla lamina di ferro si deposita Pb , il solo con 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

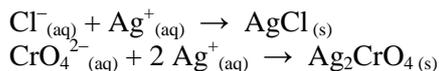
La reazione data si può ottenere combinando la reazione di dissociazione di $AgCl$ con l'inverso della reazione di dissociazione di $AgSCN$:



Sommando si ottiene:



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 .

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

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

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

AgCl precipita per primo, poi precipita Ag_2CrO_4 . Calcoliamo $[\text{Cl}^-]$ quando $[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 10^{-5}$ M:

$$[\text{Cl}^-] = K_{\text{ps}}/[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-10}/3 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{-6}$$

(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.

$$K_{\text{ps}}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 2,8 \cdot 10^{-16}; \quad K_{\text{ps}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 4,6 \cdot 10^{-14}; \quad K_{\text{ps}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,5 \cdot 10^{-11}$$

- 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:

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

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

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

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

(Risposta D)

18. Una soluzione satura di BiI_3 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

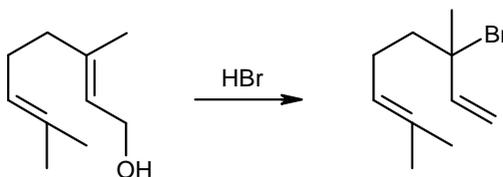
Dalla reazione: $\text{BiI}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3 \text{I}^-$ $K_{\text{ps}} = [\text{Bi}^{3+}][\text{I}^-]^3 = s(3s)^3 = 27s^4$ (dove s è la solubilità)

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

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

(Risposta D)

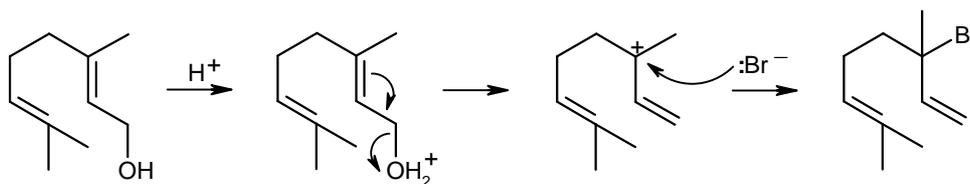
19. Per trattamento con HBr il geraniolo produce il bromuro mostrato qui sotto. Qual è la sequenza di eventi più plausibile per spiegare la formazione di tale prodotto?



- 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

L'eliminazione di H_2O produce un carbocatione allilico terziario particolarmente stabile sul quale poi si somma Br^- . (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

Qui sotto i rispettivi acidi coniugati sono disposti in ordine di acidità decrescente (e quindi di pK_a crescente): Dal più acido al meno acido: HCl ($\text{pK}_a = -5$); etanolo ($\text{pK}_a = 17$); acetilene ($\text{pK}_a = 25$); metano ($\text{pK}_a = 60$).

Nello stesso ordine i rispettivi anioni hanno una basicità crescente:

cloruro, etossido, acetiluro, metiluro.

(Risposta B)

21. Un certo composto non volatile X_2 , se sciolto in acqua, può dissociarsi in 2X . Un litro di soluzione ottenuta sciogliendo $0,80$ moli di X_2 in acqua ha una pressione osmotica di $2,5 \cdot 10^6$ 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 vale: $P = 2,5 \cdot 10^6 / 1,013 \cdot 10^5 = 24,68$ atm e obbedisce alla legge dei gas: $PV = nRT$

Le moli totali presenti in soluzione sono: $n = PV/RT$ $n = (24,68 \cdot 1) / (0,0821 \cdot 298)$ $n = 1,0$ mol.

La reazione di dissociazione è $\text{X}_2 \rightarrow 2 \text{X}$

moli iniziali c 0

moli finali c - cα 2cα moli finali totali: c - cα + 2cα = c + cα

Le moli iniziali di X_2 sono: c = 0,8 mol; le moli finali totali sono: $n_f = 1,0$ mol. Si può scrivere:

$c + c\alpha = n_f$ $0,8 + 0,8\alpha = 1,0$ $\alpha = (1 - 0,8) / 0,8$ $\alpha = 0,2 / 0,8 = 0,25$. (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

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ si ottiene: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(2 \Delta H^\circ/T)$ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 2 \Delta H^\circ$ $\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ$

Dato che ΔH° è positivo si ha $\Delta G^\circ < 0$ e quindi si può scrivere: $\Delta G^\circ = -RT \ln K < 0$

Da cui si ottiene: $RT \ln K > 0$ $\ln K > 0$ $K > 1$. (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 $k = \ln(A_0/A) / t$.

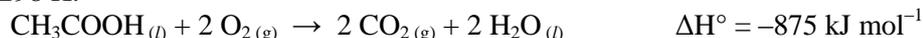
Quando $t = t_{1/2}$ la concentrazione di A si è dimezzata: $A_0/A = 2$ e si ottiene: $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 22 = 0,0315$

Dalla relazione: $\ln(A_0/A) = kt$ si ottiene: $t = \ln(A_0/A) / k$

Se A diventa $1/20$ $A_0/A = 20$ e si ha: $t = \ln 20 / 0,0315 = 95$ min (1 h e 35 min). (Risposta B)

A questa domanda si poteva anche rispondere in modo approssimato: se [A] deve diventare un ventesimo, si deve dimezzare quattro volte e un po', infatti: $A \rightarrow A/2 \rightarrow A/4 \rightarrow A/8 \rightarrow A/16 \rightarrow A/32$. Quindi: $22 \cdot 4 + 7 \approx 95$ min.

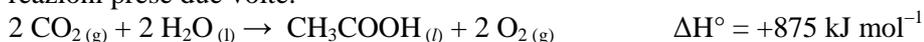
24. Determinare l'entalpia standard di formazione a 298 K dell'acido acetico conoscendo le entalpie standard di combustione a 298 K:



A) i dati 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.



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

25. L'idrogeno molecolare reagisce con monossido di azoto NO per formare protossido di azoto N_2O (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

Nei primi due esperimenti [NO] raddoppia, v_0 passa da 2,835 a 11,35 (4 volte maggiore) quindi [NO] compare al quadrato: $[\text{NO}]^2$

Nel 2° e 3° esperimento $[\text{H}_2]$ raddoppia, v_0 passa da 11,35 a 22,68 (2 volte maggiore) quindi $[\text{H}_2]$ compare alla prima potenza: $[\text{H}_2]$

La legge cinetica è: $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ (A e B errate). Le dimensioni in questa espressione sono: $\text{M/s} = k \text{ M}^2 \text{ M}$

Da cui: $k = \text{M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Quindi k ha le dimensioni: $\text{dm}^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. (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: $\ln(A_0/A) = kt$ quindi: $k = \ln(A_0/A) / t$.

Dopo un tempo di dimezzamento: $t = t_{1/2}$, $A_0/A = 2$. Si ottiene: $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 5730 = 1,2097 \cdot 10^{-4}$

Dalla relazione: $\ln(A_0/A) = kt$ si ottiene: $t = \ln(A_0/A) / k$

$t = \ln(100/54) / 1,2097 \cdot 10^{-4}$ $t = 5094$ anni. (Risposta A)

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, fase solida e fase liquida sono in equilibrio, quindi il processo avviene con $\Delta G = 0$.

Dalla relazione: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ si ricava: $\Delta H - T\Delta S = 0$ da cui: $\Delta S = \Delta H/T$

Sostituendo i dati: $\Delta S = 2300/234 = 9,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. (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 $5,06 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Benzene e toluene, a 293 K, hanno rispettivamente una tensione di vapore pari a $1,01 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ e $2,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

- 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 (B e T) è data da: $P = x_B P_B + x_T P_T$.

$P = x_B P_B + (1 - x_B) P_T = x_B P_B - x_B P_T + P_T$ $P - P_T = x_B (P_B - P_T)$ da cui: $x_B = (P - P_T)/(P_B - P_T)$
 $x_B = (5060 - 2900)/(10100 - 2900)$ $x_B = 2160/7200 = 0,30$. (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 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ un reattore che lavora in continuo producendo 30 kJ s^{-1} . Il ΔH° di ebollizione dell'acqua è $2,317 \text{ kJ g}^{-1}$. 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 $30 \cdot 3600 = 108 \cdot 10^3 \text{ kJ}$

Il ΔH° di ebollizione dell'acqua per kg (e quindi per litro) è $2,317 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$

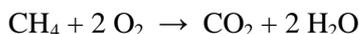
I litri d'acqua persi per ebollizione ogni ora sono: $108 \cdot 10^3 / 2,317 \cdot 10^3 = 46,6 \text{ L}$. (Risposta B)

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 pressione (a V e T costanti) 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 P₁ a 200 °C (473 K) si ricava dalla legge dei gas: $P_1 = nRT/V$ $P_1 = (562,5 \cdot 0,0821 \cdot 473)/1000 = 21,8 \text{ atm}$.
 Trasformata in Pascal diventa: $P_1 = 21,8 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 22,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (A e C errate).

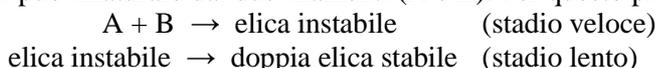
Dopo raffreddamento a 18 °C (291 K) il vapor d'acqua condensa e in fase vapore rimangono 187,5 mol di CO₂.

La pressione diventa: $P_2 = nRT/V$ $P_2 = (187,5 \cdot 0,0821 \cdot 291)/1000 = 4,48 \text{ atm}$.

Trasformata in Pascal diventa: $P_2 = 4,48 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 4,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

(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

La velocità di reazione è dettata dallo stadio lento, quindi: $v = k [\text{elica inst.}]$. La concentrazione di questa dipende dalla prima reazione per cui vale: $K_{\text{eq}} = [\text{elica inst.}]/[A][B]$ da cui: $[\text{elica inst.}] = K_{\text{eq}} [A][B]$

Sostituendo nell'espressione di v si ha: $v = k K_{\text{eq}} [A][B]$ 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 ad una temperatura maggiore rispetto alle due sostanze pure, significa che le nuove interazioni acqua-acido formico sono più intense di quelle tra due molecole di acqua e tra due molecole di acido formico e richiedono un'energia maggiore (T maggiore) per essere rotte. (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 data dall'equazione di Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$

Nel caso di equilibrio ghiaccio/acqua la pendenza h , appena sotto 0 °C, è: $h = \Delta P/\Delta T = -13,5 \cdot 10^6 \text{ Pa K}^{-1}$

Si può scrivere: $h = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ da cui si ricava la variazione di volume: $\Delta V = \frac{\Delta H}{T h}$

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

(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 dei vari atomi: 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 in kPa:

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

37. Soluzione

La pressione parziale di N_2O deve essere doppia di quella di O_2 (B e C errate).

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	$100 - 2x$	$2x$	x	moli finali totali: $100 - 2x + 2x + x = 100 + x$

Su 100 moli, le moli di NO_2 dissociate sono: $2x = 23,2 \text{ mol}$ da cui: $x = 11,6 \text{ mol}$.

Le moli finali totali sono: $100 + x = 111,6 \text{ mol}$; le moli finali di N_2O sono: $2x = 23,2 \text{ mol}$.

$p_{\text{N}_2\text{O}} = P \cdot x_{\text{N}_2\text{O}} = 1926 \cdot (23,2/111,6) = 400 \text{ kPa}$. (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 di $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ è: $65,38 + 122 = 187,38 \text{ g/mol}$.

La % di Zn è: $65,38/187,38 = 34,9\%$

La massa molare di ZnCO_3 è: $65,38 + 60 = 125,38 \text{ g/mol}$.

La % di Zn è: $65,38/125,38 = 52,1\%$

La % di Zn del 63,2% è maggiore di quella di entrambi i sali: non è realizzabile con questi sali. (Risposta D)

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

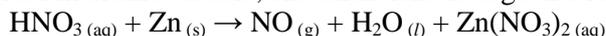
- A) NaOH e CH_4 B) NaOH e H_2 C) NaOCH_3 e CH_4 D) NaOCH_3 e H_2

39. Soluzione

Il sodio si ossida e riduce H^+ ad H_2 : $2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2$.

(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:

$\text{N}^{5+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{N}^{2+}$ (rid) va moltiplicata per 2 per consumare 6 elettroni

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (ox) va moltiplicata per 3 per produrre 6 elettroni

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



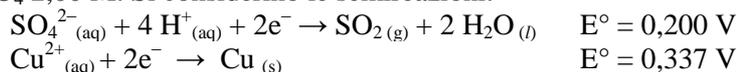
Completando il bilanciamento si ottiene:



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 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ $E^\circ = 0,200 \text{ V}$

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

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

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. La concentrazione $[\text{Cu}^{2+}]$ all'equilibrio si ottiene uguagliando i due potenziali: $0,337 + (0,059/2) \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,280$
 $\log[\text{Cu}^{2+}] = -0,057 \cdot (2/0,059)$ $\log[\text{Cu}^{2+}] = -1,93$ da cui si ottiene $[\text{Cu}^{2+}] = 1,16 \cdot 10^{-2}$ M. (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: $t^2 = k \cdot N$ da cui si ricava: $t = \sqrt{k \cdot N}$. Per raddoppiare N, il nuovo tempo di ritenzione è: $t_1 = \sqrt{k \cdot 2N} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{k \cdot N} = \sqrt{2} \cdot t$, cioè: $t_1 = 1,4 t$. (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: $A = \epsilon l C$

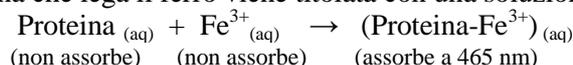
dove ϵ è una costante. Se la concentrazione C della soluzione diminuisce da 0,20 M a 0,050 M, quale sarà la nuova assorbanza nella stessa cella?

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

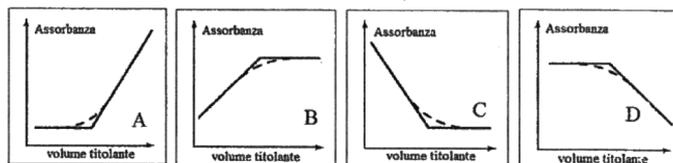
43. Soluzione

La concentrazione diminuisce di $0,20/0,05 = 4$ volte. Anche l'assorbanza diminuisce di 4 volte, quindi diventa: $A/4 = 0,25 A$. (Risposta C)

44. La soluzione di una proteina che lega il ferro viene titolata con una soluzione a titolo noto di $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ 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 nuovo 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 $85,70\text{ mg/L}$ di ioni Ca^{2+} e $13,25\text{ mg/L}$ 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 mmoli di Ca^{2+} sono: $85,7/40,08 = 2,14\text{ mmol/L}$

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

Le mmoli totali sono: $2,14 + 0,545 = 2,69\text{ mmol/L}$

La massa molare di CaCO_3 è: $40,08 + 60 = 100\text{ g/mol}$

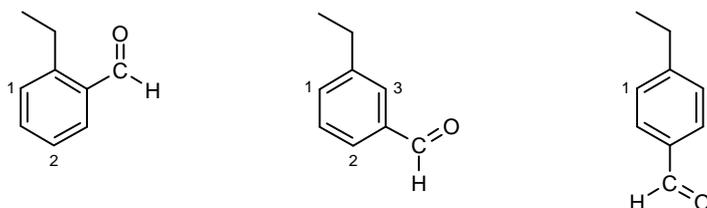
La massa di CaCO_3 è $2,69 \cdot 100 = 269\text{ mg/L}$. I gradi francesi sono $269/10 = 26,9^{\circ}\text{F}$. (Risposta C)

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.

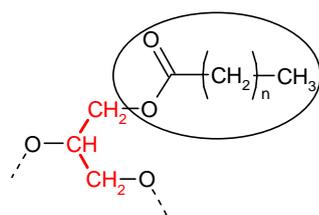


Si ottengono 2 prodotti monobromurati dal primo composto, 3 dal secondo e 1 dal terzo. (Risposta C)

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



La catena della glicerina in un trigliceride è costituita dalla sequenza CH_2CHCH_2 quindi da C_3H_5 . Sottraendo questi atomi alla formula bruta del trigliceride si ottengono gli atomi dei tre ioni identici di carbossilato:

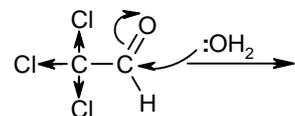
$$\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6 - \text{C}_3\text{H}_5 = \text{C}_{42}\text{H}_{81}\text{O}_6$$

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



La normale acetaldeide è già idratata al 50% in acqua. La tricloroacetaldeide è ancora più idratata perchè l'elettronegatività dei tre atomi di cloro rende, per effetto induttivo, parzialmente positivo il carbonio C-2, e l'effetto si estende anche al carbonio C-1 del carbonile dell'aldeide. Questo diventa più positivo e quindi 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?

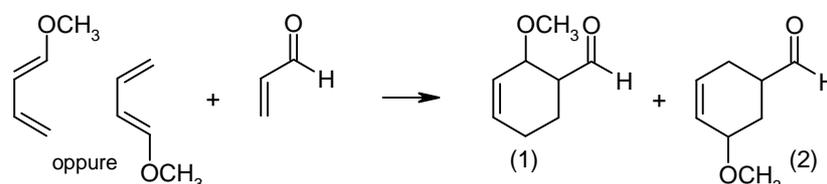
- A) una coppia di diastereoisomeri in uguale quantità
 B) una coppia di enantiomeri *trans* in uguale quantità
 C) un composto meso
 D) una coppia di enantiomeri *cis* in uguale quantità

49. Soluzione

Nell'epossido del cicloesano l'ossigeno è legato all'anello con due legami *cis*, cioè sullo stesso lato dell'anello. Il metossido attacca da dietro uno dei due carboni dell'epossido con una S_N2 e provoca l'apertura dell'epossido con inversione di configurazione. A seconda di quale carbonio viene attaccato, si forma uno o l'altro dei due enantiomeri, S,S o R,R, del 2-metossi-cicloesanololo, entrambi hanno 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?

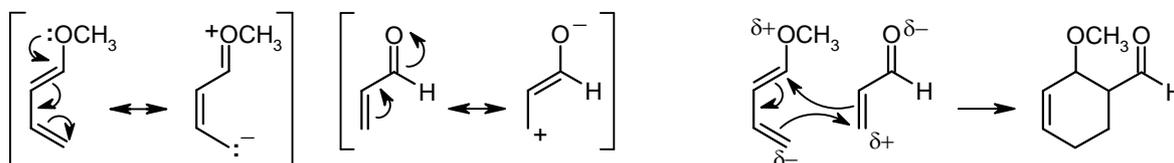


- A) i prodotti si formano nelle stesse quantità
 B) il prodotto in quantità maggiore sarà (2) a causa della disposizione preferenziale dei reagenti per minimizzare gli effetti sterici
 C) il prodotto in quantità maggiore sarà (1) a causa della disposizione preferenziale dei reagenti dovuta alla loro 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

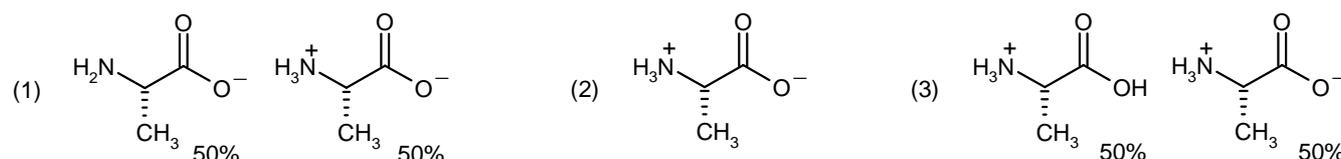
50. Soluzione

Il carbonio più nucleofilo del diene è quello in basso, lontano dal sostituito metossido. Questo carbonio è parzialmente negativo perché gli arrivano gli elettroni donati per risonanza dall'ossigeno del sostituito metossido. Il carbonio più facilmente aggredibile del dienofilo è quello in basso, in posizione beta rispetto al carbonile, dove può emergere una carica positiva per risonanza.

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



51. La forma completamente protonata dell'alanina ha valori di pK_a 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

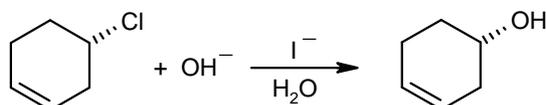
51. Soluzione

Il gruppo amminico è protonato al 50% ad un pH uguale al suo pK_a (9,69). (B e C errate)

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

Il gruppo carbossilico è protonato al 50% ad un pH uguale al suo pK_a (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?



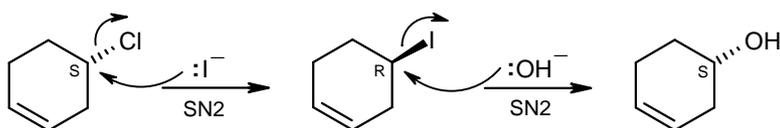
- A) lo ioduro promuove l'attacco dell' OH^- dalla stessa parte del gruppo uscente
 B) la reazione si verifica in due successivi passaggi SN_2 , il primo mediato dallo ioduro e il secondo da OH^-
 C) lo ioduro promuove la formazione di un intermedio carbocationico che reagisce in maniera stereospecifica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

52. Soluzione

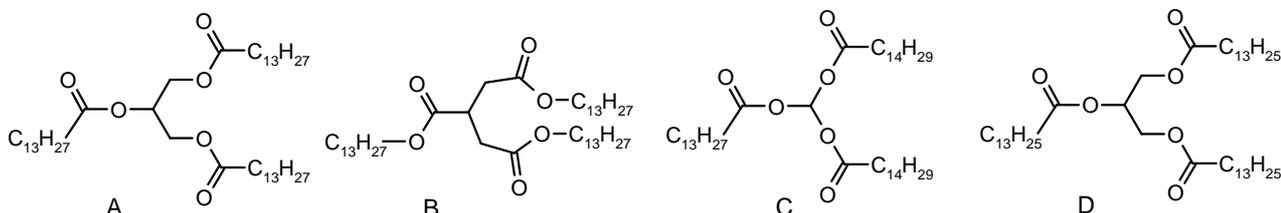
Lo ioduro (più nucleofilo dell' OH^-) fa per primo l'attacco SN_2 alla molecola di partenza ed espelle il cloruro.

L' OH^- , poi, fa una seconda SN_2 che espelle lo ioduro (miglior gruppo uscente di Cl^-).

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

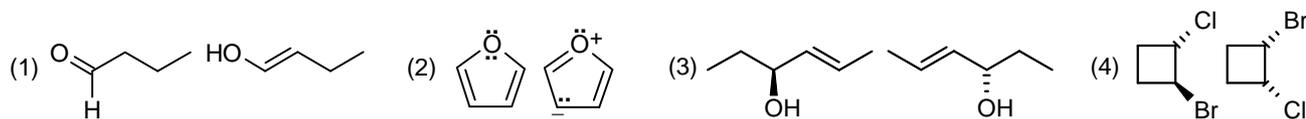


53. La noce moscata contiene un triacilglicerolo semplice completamente saturo con una massa molare di 722 g mol^{-1} . Individuare la sua struttura.

**53. Soluzione**

Solo i composti A e D contengono al centro glicerina (1,2,3-propantriolo). Solo il composto A possiede acidi grassi saturi, infatti la catena saturata idrocarburica $CH_3(CH_2)_{12}$ contiene $13+13+1 = 27$ 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

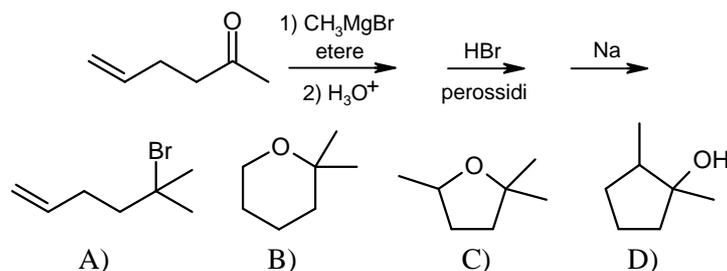
54. Soluzione

Nella prima coppia vi è un'aldeide e il suo enolo, sono tautomeri legati da tautomeria cheto-enolica (A e D errate). Nella seconda coppia vi è il furano e una sua forma limite di risonanza.

La terza coppia è costituita dalla stessa molecola che è stata capovolta ruotandola attorno ad un'asse verticale.

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

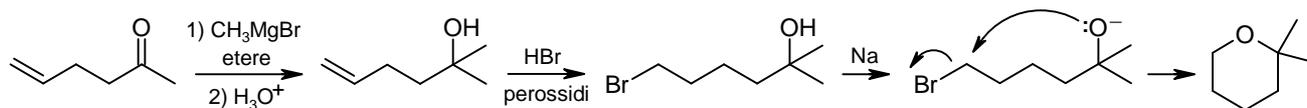
55. Quale dei quattro composti è il prodotto finale della seguente serie di reazioni?



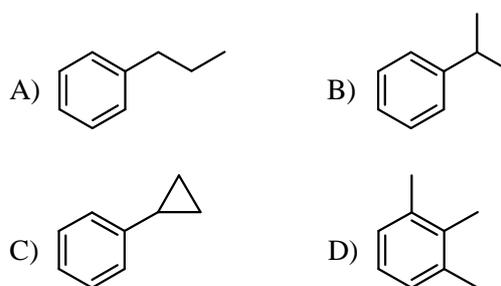
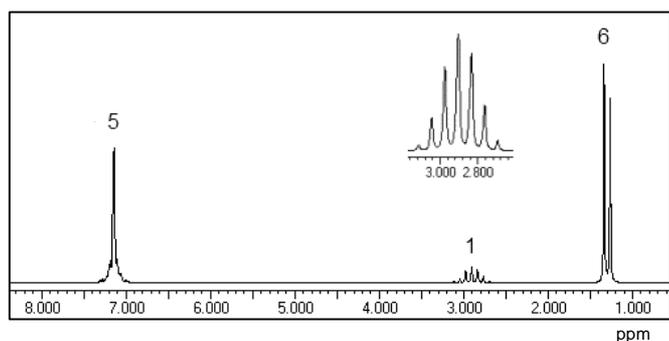
55. Soluzione

Nella prima reazione il reattivo di Grignard (magnesio organico) attacca un chetone sul carbonile per formare un alcol terziario. 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. (Risposta B)



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



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 resta 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 (CH) + 1,5 (H su C benzilico) = 3,2 ppm. Il terzo segnale, a 1,3 ppm, è prodotto da 6 H, questo indica due gruppi CH₃, infatti: 0,9 (CH₃) + 0,2 (benzene in β) = 1,1 ppm.

Queste osservazioni sono già sufficienti per riconoscere la molecola incognita nel composto B. (Risposta B)

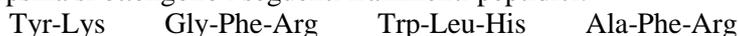
Questa attribuzione è confermata dalle molteplicità dei segnali 2 e 3.

Il segnale del CH ha molteplicità 7 (7 picchi) infatti il CH è vicino a 7-1 = 6 H (i due CH₃).

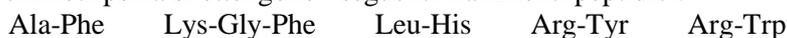
Il segnale dei due CH₃ è un doppietto (2 picchi) infatti i due CH₃ sono vicini a 2-1 = 1 H (quello del CH).

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 (esperimento 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.

Il frammento **Trp-Leu-His** termina con His, quindi His è C terminale (questo esclude il peptide D)

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

Il frammento **Leu-His** termina con His, quindi His è C terminale (in accordo con l'esperimento 1).

Il frammento Arg-**Trp** (di esp. 2) termina con Trp, quindi permette di collocare Arg alle spalle di Trp.

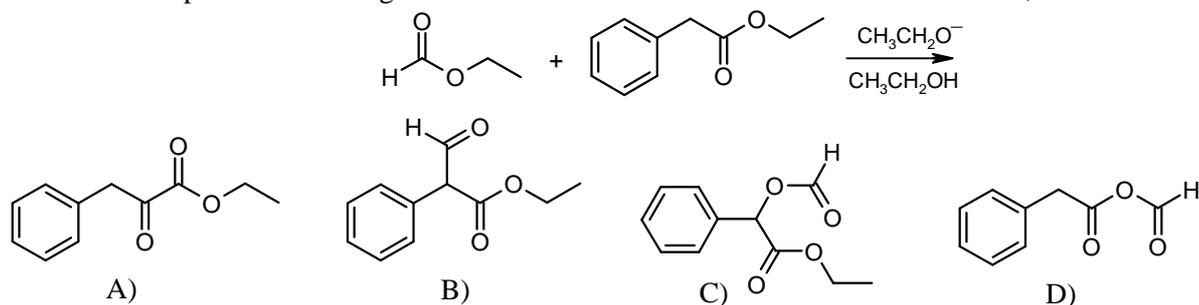
Si dispongono ora i frammenti dei due esperimenti su due file una sopra l'altra e si usano i frammenti di una fila per capire come vanno ricomposti i frammenti dell'altra fila ragionando come in un puzzle:

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

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

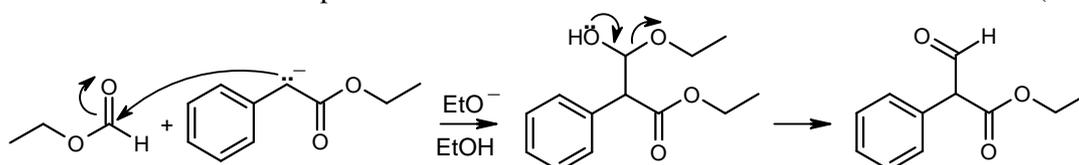
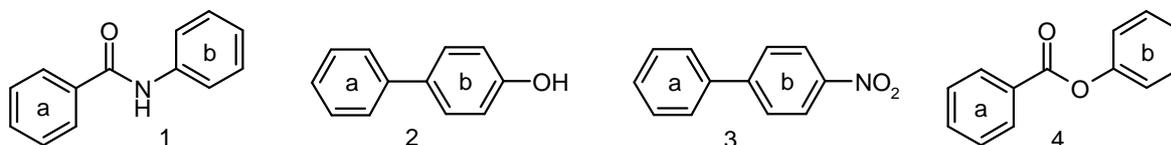
(Risposta C)

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

La reazione favorita è quella in cui l'estere, col carbonio in alfa benilico, attacca l'aldeide. L'attacco trasforma l'aldeide in un semiacetale che subito perde l'alcol e ritorna aldeide. (Risposta B)

**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 che subisce più facilmente la reazione di sostituzione elettrofila è quello più ricco di elettroni, quindi il più attivato oppure il meno disattivato.

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

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

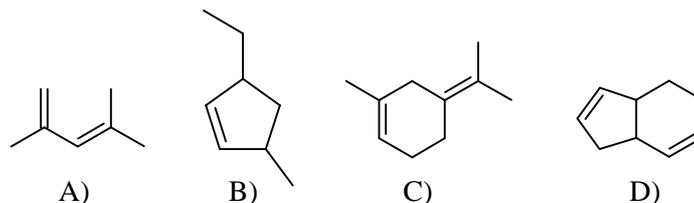
In 3 l'anello a è il meno disattivato, dato che sull'altro anello vi è un nitrogruppo disattivante.

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

La sequenza è dunque: b, b, a, b.

(Risposta C)

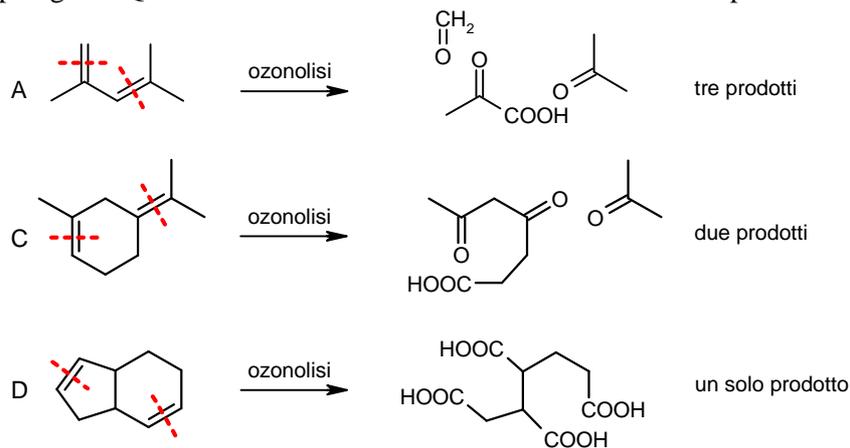
60. Un composto reagisce con due equivalenti di H_2 in presenza di Ni come catalizzatore e genera per ozonolisi un unico prodotto. Quale dei seguenti composti è quello incognito?



60. Soluzione

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

La molecola deve avere i doppi legami all'interno di anelli così i frammenti non si separano quando la reazione di ozonolisi taglia i doppi legami. Questo esclude le molecole A e C: resta solo il composto D. (Risposta D)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato