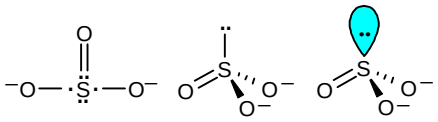
Giochi della Chimica 2021
Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Il sistema acqua-ghiaccio è:
A) chimicamente omogeneo e fisicamente omogeneo
B) chimicamente eterogeneo e fisicamente eterogeneo
C) chimicamente eterogeneo e fisicamente omogeneo
D) chimicamente omogeneo e fisicamente eterogeneo

1. Soluzione
Il sistema acqua-ghiaccio è chimicamente omogeneo perchè in ogni punto contiene la stessa specie chimica, acqua, ma è fisicamente eterogeneo perchè in alcuni punti vi è un liquido e in altri vi è un solido. (Risposta D)

2. Secondo la teoria VSEPR la geometria molecolare dell'anione SO_3^{2-} è:
A) trigonale planare
B) tetraedrica
C) piramidale trigonale
D) ottaedrica

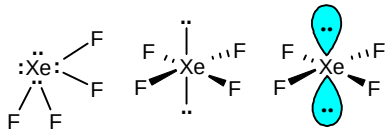
2. Soluzione



Lo zolfo ha 6 elettroni di valenza, usa 4 elettroni per legare i tre atomi di ossigeno (un ossigeno con un doppio legame e gli altri due, quelli negativi, con un legame singolo), gli restano due elettroni che costituiscono una coppia di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno allo zolfo sono 4 (3+1) (nel doppio legame si considera una sola coppia) e si dispongono a tetraedro. Una posizione è occupata dalla coppia di non legame e quindi la molecola è a piramide trigonale. (Risposta C)

3. Indicare in base alla teoria VSEPR quali di questi composti ha una geometria molecolare planare quadrata.
A) BrF_5
B) SF_4
C) ClF_3
D) XeF_4

3. Soluzione



BrF_5 e ClF_3 vanno scartate perchè non hanno 4 legandi. La struttura planare quadrata deriva da quella ottaedrica, ponendo due coppie di non legame ai vertici assiali, quindi l'atomo centrale deve disporre di 4 + (2+2) = 8 elettroni. Xe ha 8 elettroni esterni, ne usa 4 per legare i quattro atomi di fluoro, e i 4 elettroni restanti formano due coppie di non legame. Le coppie di elettroni attorno a Xe sono 6 (4 coppie di legame e 2 di non legame) e si dispongono ad ottaedro regolare. La prima coppia di non legame occupa una posizione a caso (sono tutte equivalenti), la seconda coppia di non legame deve occupare la posizione opposta (per questioni di ingombro sterico). Per le 4 coppie di legame restano le quattro posizioni nel piano e la struttura della molecola è planare quadrata. (Risposta D)

4. Un operaio edile sta preparando della calce viva (CaO). Per far questo pone 1 kg di carbonato di calcio ($CaCO_3$) puro in un forno. Indicare la massa di calce viva che otterrà sapendo che la reazione di produzione di CaO è la seguente:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

A) 560 g
B) 1 kg
C) 200 g
D) 2 kg

4. Soluzione
La massa molare di $CaCO_3$ è: 40 + 12 + 48 = 100 g/mol. Le moli di $CaCO_3$ sono: 1000/100 = 10 mol.
La massa molare di CaO è: 40 + 16 = 56 g/mol. Se l'operaio si è ricordato di accendere il forno, la massa molare di CaO che ottiene è: 56 ·10 = 560 g. (Risposta A)

5. La distillazione è un metodo per separare due o più sostanze liquide presenti in una miscela che si basa su:
A) differente densità dei liquidi
B) differente peso specifico dei liquidi
C) differente punto di ebollizione dei liquidi
D) differente energia cinetica delle molecole dei liquidi

5. Soluzione
La distillazione sfrutta il differente punto di ebollizione dei liquidi nella soluzione. (Risposta C)

6. La vitamina E è un antiossidante che gioca un ruolo molto importante nella protezione delle strutture cellulari. La combustione di un campione di 0,430 g di vitamina E ha prodotto 1,28 g di diossido di carbonio e 0,450 g di acqua. Determinare la formula empirica della vitamina E.
A) $C_{29}H_{50}O_2$ B) $C_{12}H_{24}O$ C) $C_{28}H_{28}O_2$ D) nessuna delle precedenti

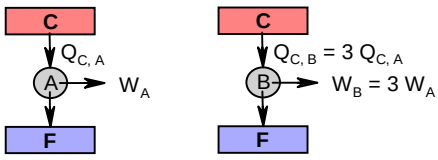
6. Soluzione
La massa molare della CO_2 è: 12 + 32 = 44 g/mol. Le moli di CO_2 sono: 1,28/44 = 29,09 mmol.
La massa molare dell'H_2O è: 2 + 16 = 18 g/mol. Le moli di H_2O sono: 0,450/18 = 25 mmol.
Nella combustione, gli atomi di carbonio della vitamina E formano CO_2, mentre gli atomi di idrogeno formano H_2O, quindi la formula bruta della vitamina E (che contiene anche ossigeno) deve essere $C_{29}H_{50}O_x$.
La massa di 29 mmol di C e 50 mmol di H è: 29 ·12 + 50 = 0,398 g. La massa di O è: 0,430 – 0,398 = 0,032 g che corrisponde a: 0,032/16 = 2 mmol di O. Quindi la formula è $C_{29}H_{50}O_2$. (Risposta A)

7. Un contenitore è diviso in due parti da un setto rigido e permeabile solo alle molecole di acqua. I due settori possono essere riempiti indipendentemente mediante dei colli che rimangono aperti. In uno dei due settori (indicato con A) è contenuta una soluzione acquosa di un disaccaride, mentre l'altro (indicato con B) contiene solo acqua. Entrambi i settori non sono completamente pieni. Il disaccaride si dissocia progressivamente nei monosaccaridi che lo compongono. Le soluzioni acquose del disaccaride e dei monosaccaridi hanno comportamento ideale. Cosa si osserverà?
A) non si osserverà nulla
B) il volume della soluzione contenuta in A aumenterà
C) il volume di acqua contenuta in B aumenterà
D) la pressione sul pelo libero della soluzione aumenterà.

7. Soluzione
Nel contenitore A il disaccaride si dissocia e la concentrazione di molecole contenute nella soluzione aumenta. Anche se la dissociazione non avvenisse, la concentrazione delle due soluzioni è comunque diversa e le molecole di acqua tenderanno a passare dalla soluzione B di acqua pura alla soluzione A per equilibrare le concentrazioni e quindi il volume di A aumenterà fino a quando il dislivello tra le due soluzioni non bilancia la differenza di pressione osmotica. (Risposta B)

8. Due macchine termiche (denominate A e B) lavorano scambiando calore esclusivamente con gli stessi due serbatoi di calore a temperatura T_C e a temperatura T_F (con $T_{Calda} > T_{Fredda}$). Dopo aver svolto un numero intero di cicli costituiti da trasformazioni reversibili, la macchina A ha prelevato una quantità di calore $Q_{C,A}$ dal serbatoio di calore alla temperatura T_C, svolgendo il lavoro W_A. Dopo aver svolto un numero doppio di cicli, la macchina B ha invece prelevato dal serbatoio di calore alla temperatura T_C una quantità di calore $Q_{C,B}$ pari a tre volte $Q_{C,A}$. Quanto lavoro ha svolto la macchina B?
A) $W_B = 3\ W_A$
B) $W_B = 2\ W_A$
C) $W_B = 3/2\ W_A$
D) $W_B = 2/3\ W_A$

8. Soluzione



Indipendentemente dal numero di cicli, se le due macchine operano trasformazioni reversibili, hanno lo stesso rendimento (W/Q_C), quindi il rapporto tra lavoro prodotto e calore prelevato dalla sorgente calda è lo stesso nelle due macchine. Se la macchina B preleva un calore triplo, svolge un lavoro triplo. (Risposta A)

9. In una reazione autocatalitica il catalizzatore è:
A) uno dei reagenti
B) uno dei prodotti
C) un inerte
D) nessuna delle precedenti

9. Soluzione
Una reazione autocatalitica è catalizzata dal prodotto stesso della reazione come accade nella reazione del permanganato con l'ossalato che è catalizzata da Mn^{2+}. (Risposta B)

10. La cinetica delle reazioni di isomerizzazione è, in genere:
A) enzimatica
B) del secondo ordine
C) del primo ordine
D) di ordine zero

10. Soluzione
In una isomerizzazione, una molecola si trasforma in un'altra più stabile. La reazione può essere catalizzata dagli acidi o dalle basi, ma la sua cinetica dipende solo dalla concentrazione della molecola coinvolta. La stessa cosa accade nel decadimento radioattivo, anche questo, infatti, segue una cinetica del primo ordine. (Risposta C)

11. Si consideri una reazione esotermica, la cui energia di attivazione è talmente alta da poter assumere che essa non avvenga in assenza di catalizzatori.
In determinate condizioni, il valore del quoziente di reazione Q è uguale al valore della costante di equilibrio K.
Cosa accadrebbe se si diminuisse la temperatura, in assenza di catalizzatori?
A) K e Q aumenterebbero
B) K aumenterebbe e Q rimarrebbe uguale
C) K diminuirebbe e Q aumenterebbe
D) K aumenterebbe e Q diminuirebbe

11. Soluzione
Diminuendo la temperatura, una reazione esotermica all'equilibrio si sposta a destra (per annullare la perturbazione), quindi la K aumenta, mentre il quoziente di reazione Q (il rapporto tra le concentrazioni presenti in quel momento) resta lo stesso: la reazione non avviene senza catalizzatori. (Risposta B)

12. La fusione nucleare è una reazione tra due nuclei leggeri che porta alla produzione di almeno una specie chimica nucleare più pesante dei nuclei iniziali. Indicare quanti neutroni X si producono nella fusione:

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + X$$

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

12. Soluzione
Osservando il bilancio dei numeri atomici Z, nel nucleo finale ($_2He$) troviamo tutti e due i protoni dei nuclei iniziali di deuterio e trizio: 1 + 1 = 2.
Osservando il bilancio dei numeri di massa A, nel nucleo finale (^4He) manca un nucleone ($2 + 3 \neq 4$) cioè manca un neutrone, quindi, nella reazione, X = 1 neutrone. (Risposta A)
La produzione di neutroni nella reazione di fusione deuterio-trizio è un serio problema delle future centrali atomiche a fusione. Questi neutroni sfuggono al campo magnetico di confinamento e producono atomi radioattivi quando vengono assorbiti dai nuclei dei metalli del reattore.

13. Un filo di un metallo $M_{(s)}$ puro non si solubilizza in HCl 1M. In base ai potenziali redox, indicare qual è il metallo.
A) Ni B) Cu C) Tl D) Cr

13. Soluzione
Il metallo con il potenziale più alto è Cu (E° = +0,34 V) che non può essere ossidato da H^+ 1 M (E = 0 V), mentre gli altri tre metalli, Ni, Tl, Cr, hanno potenziali negativi e possono essere ossidati. (Risposta B)

14. 0,004 moli di $Cu(IO_3)_2$ sono sciolte in 1,00 L di acqua e trattate con un eccesso di KI. Calcolare le moli di I_2 che si formano nella reazione (da bilanciare):

$$Cu^{2+}_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} + I^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow CuI_{(s)} + I_{2(s)} + H_2O_{(l)}$$

A) 0,032 mol B) 0,056 mol C) 0,026 mol D) 0,043 mol

14. Soluzione

Le semireazioni sono:

$Cu^{2+} + 2\ I^{5+} + 11\ e^- \rightarrow Cu^+ + I_2$ (rid) va moltiplicata per 2 per scambiare 22 elettroni

$2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-$ (ox) va moltiplicata per 11 per scambiare 22 elettroni

Moltiplicando per 2 e per 11 e sommando membro a membro si ottiene:

$$2\ Cu^{2+} + 4\ IO_3^- + 22\ I^- + H^+ \rightarrow 2\ CuI + 13\ I_2 + H_2O$$

Completando il bilanciamento si ottiene:

$$2\ Cu^{2+} + 4\ IO_3^- + 24\ I^- + 24\ H^+ \rightarrow 2\ CuI + 13\ I_2 + 12\ H_2O$$

Le moli di I_2 sono 13/2 = 6,5 volte quelle di $Cu(IO_3)_2$: 0,004 · 6,5 = 0,026 mol. (Risposta C)

15. Calcolare il pH di una soluzione 0,0100 M di K_2CrO_4, in base all'equilibrio:

$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightarrow HCrO_4^- + OH^- \qquad K = 3{,}16 \cdot 10^{-8}$$

A) 9,25 B) 8,63 C) 10,05 D) 7,91

15. Soluzione

La K della reazione è: $K = [HCrO_4^-][OH^-]/[CrO_4^{2-}] = [OH^-]^2/C$ da cui: $[OH^-] = \sqrt{K\,C} = \sqrt{3{,}16 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}01}$

$[OH^-] = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$ M. pOH = $-\log(1{,}78 \cdot 10^{-5}) = 4{,}75$. pH = 14 – 4,75 = 9,25. (Risposta A)

16. La precipitazione di un idrossido dell'elemento M, di formula $M(OH)_2$, da una soluzione di MSO_4 0,100 M, inizia a pH 4,84. Calcolare la K di solubilità di $M(OH)_{2\,(s)}$.

A) $8{,}11 \cdot 10^{-15}$
B) $2{,}36 \cdot 10^{-11}$
C) $4{,}79 \cdot 10^{-20}$
D) $1{,}19 \cdot 10^{-14}$

16. Soluzione

pOH = 14 – pH = 14 – 4,84 = 9,16 $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-9{,}16} = 6{,}92 \cdot 10^{-10}$ M

La reazione è: $M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2\ OH^-$ $K_{ps} = [M^{2+}][OH^-]^2 = 0{,}1 \cdot (6{,}92 \cdot 10^{-10})^2 = 4{,}79 \cdot 10^{-20}$. (Risposta C)

17. L'elemento ^{131}I decade secondo la reazione:

$$^{131}_{53}I \rightarrow {}^{131}_{54}Xe + \beta^-$$

In 1,00 L di una soluzione contenente il radionuclide ^{131}I si verificano in totale $3{,}5 \cdot 10^{10}$ decadimenti, nel periodo necessario per esaurire tutto lo iodio. Qual era la concentrazione iniziale in mg/L di ^{131}I?
(la massa atomica di ^{131}I è 130,91 u)

A) $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ mg/L
B) $5{,}3 \cdot 10^{-7}$ mg/L
C) $7{,}6 \cdot 10^{-9}$ mg/L
D) $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ mg/L

17. Soluzione

Ogni decadimento corrisponde ad un atomo di ^{131}I. Le moli di ^{131}I sono: $3{,}5 \cdot 10^{10}/6{,}022 \cdot 10^{23} = 5{,}8 \cdot 10^{-14}$ mol.
La massa di ^{131}I in un litro è: $5{,}8 \cdot 10^{-14} \cdot 130{,}9 = 7{,}6 \cdot 10^{-9}$ mg/L. (Risposta C)

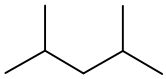
18. Durante la cottura della pasta, l'ebollizione dell'acqua porta alla formazione di un residuo solido bianco, costituito da vari composti. Indicane uno.

A) CaO B) $Ca(HCO_3)_2$ C) $Ca(OH)_2$ D) $CaCO_3$

18. Soluzione

Il bicarbonato $Ca(HCO_3)_2$, con l'ebollizione, perde CO_2 e precipita come $CaCO_3$. (Risposta D)

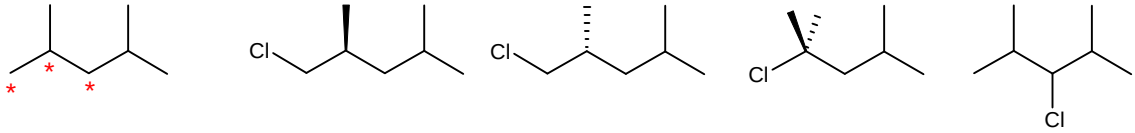
19. Quanti prodotti di monoclorurazione (compresi tutti i possibili stereoisomeri) dà il 2,4-dimetilpentano quando viene riscaldato in presenza di Cl_2?



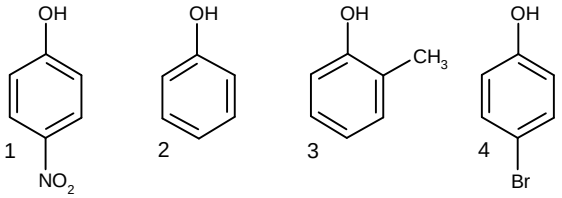
A) 2 B) 3 C) 4 D) 5

19. Soluzione

La molecola data può legarsi al cloro in tre punti diversi mostrati dagli asterischi. Si possono formare quattro prodotti diversi di monoclorurazione, dei quali i primi due sono enantiomeri. (Risposta C?)

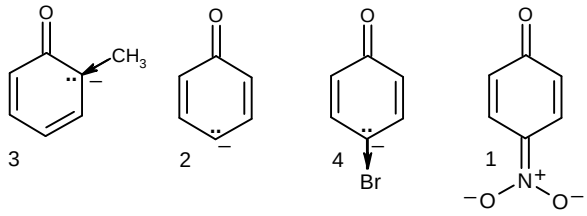


20. Tenendo conto degli effetti elettronici (induttivi e di risonanza) dei sostituenti mettere in ordine di acidità crescente i seguenti fenoli.



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

20. Soluzione



L'acidità dei fenoli cresce se aumenta la loro la capacità di stabilizzare la carica negativa del fenato.
Il più acido è il p-nitrofenolo per l'effetto elettronattrattore del nitrogruppo che stabilizza la carica negativa sia per effetto induttivo che per risonanza (B, C, D errate).
Il meno acido è il 2-metilfenolo per l'effetto elettrondonatore del metile. La sequenza è 3, 2, 4, 1. (Risposta A?)

21. Calcolare quanti grammi di acqua e anidride carbonica si ottengono per combustione completa di 0,5250 g di saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

A) 0,673 g di CO_2 e 0,275 g di H_2O B) 0,8098 g di CO_2 e 0,3042 di H_2O
C) il saccarosio non dà reazione di combustione D) nessuna delle precedenti

21. Soluzione

La reazione è: $C_{12}H_{22}O_{11} + 12\ O_2 \rightarrow 12\ CO_2 + 11\ H_2O$
La massa molare del saccarosio è: 12 ·12 + 22 + 11 ·16 = 342 g/mol. Le moli sono: 0,525/342 = 1,535 mmol.
Le moli di CO_2 sono: 1,535 · 12 = 18,42 mmol. La massa molare di CO_2 è 12 + 36 = 44 g/mol
La massa di CO_2 è: 0,01842 · 44 = 0,81 g.
Le moli di H_2O sono: 1,535 ·11 = 16,89 mmol. La massa di H_2O è: 0,01689 ·18 = 0,304 g. (Risposta B)

22. Indicare, in ordine sparso, i coefficienti stechiometrici necessari a bilanciare la seguente reazione:

$$MnO_4^- + Cl^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O$$

A) 1, 10, 1, 4, 5, 8 B) 10, 2, 2, 5, 8, 16 C) 5, 1, 1, 2, 4, 8 D) nessuna delle precedenti

22. Soluzione

Le due semireazioni sono:
$Mn^{7+} + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+}$ (rid) va moltiplicata per 2 per scambiare 10 elettroni
$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$ (ox) va moltiplicata per 5 per scambiare 10 elettroni
Moltiplicando per 2 e per 5 e sommando membro a membro si ottiene:

$$2\ MnO_4^- + 10\ Cl^- + H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ Cl_2 + H_2O$$

Completando il bilanciamento si ottiene:

$$2\ MnO_4^- + 10\ Cl^- + 16\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ Cl_2 + 8\ H_2O$$

(Risposta B)

23. In un tubo chiuso della capacità di 500 mL, tenuto ad una temperatura di 20 °C, vengono posti a reagire 2 g di ferro metallico con del cloro molecolare. Sapendo che la pressione iniziale di Cl_2 è di 3 atm, calcolare la pressione del cloro nel tubo dopo la reazione, sapendo che tutto il ferro è convertito in $FeCl_3$.

A) 0,836 atm B) 0,418 atm C) 0,418 Pa D) 0,836 mm Hg

23. Soluzione

La reazione è: $2\ Fe + 3\ Cl_2 \rightarrow 2\ FeCl_3$

Le moli di Fe sono: 2,0/55,85 = 0,0358 mol. Le moli di Cl_2 consumate sono: 3/2 · 0,0358 = 0,0537 mol.

Le moli di Cl_2 iniziali sono: n = PV/RT = (3 · 0,5)/(0,0821 · 293) = 0,06236 mol.

Le moli finali sono: 0,06236 – 0,0537 = 0,008656 mol.

Per la legge dei gas la pressione a T e V costanti è proporzionale alle moli: $P_1/n_1 = P_2/n_2 = RT/V$

da cui $P_2 = P_1 \cdot n_2/n_1 = 3 \cdot (0{,}008656/0{,}06236) = 0{,}417$ atm. (Risposta B)

24. Indicare, in ordine sparso, i coefficienti stechiometrici necessari a bilanciare la seguente reazione:

$$CuCl + HNO_3 + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + NOCl + Cl_2 + H_2O$$

A) 4, 4, 2, 4, 3, 10, 6 B) 1, 2, 6, 6, 10, 6, 6

C) 6, 4, 4, 6, 1,12, 8 D) 2, 3, 2, 3, 2, 7, 7

24. Soluzione

Dato che in CuCl tutti gli ioni Cu^+ si ossidano, mentre alcuni ioni Cl^- si ossidano e altri no, separiamo le due ossidazioni in ox totale e ox parziale. Le semi-reazioni sono:

$2\ Cu^+ + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ Cu^{2+} + Cl_2 + 4\ e^-$ (ox totale: si ossida sia Cu^+ sia Cl^-) produce 4 elettroni

Le prossime due reazioni devono avvenire in parallelo per produrre NOCl.

$Cu^+ + Cl^- \rightarrow Cu^{2+} + Cl^- + 1\ e^-$ (ox parziale: si ossida solo Cu^+)

$N^{5+} + 2\ e^- \rightarrow N^{3+}$ (rid)

Queste ultime due reazioni, in totale, consumano un elettrone: vanno moltiplicate per 4 per consumare i 4 elettroni prodotti dell'ossidazione totale.

Moltiplicando per 4 le ultime due reazioni e sommando membro a membro si ottiene:

$$6\ CuCl + 4\ HNO_3 + H^+ \rightarrow 6\ Cu^{2+} + 4\ NOCl + Cl_2 + H_2O$$

Completando il bilanciamento si ottiene:

$$6\ CuCl + 4\ HNO_3 + 12\ H^+ \rightarrow 6\ Cu^{2+} + 4\ NOCl + Cl_2 + 8\ H_2O$$ (Risposta C)

25. Indicare il volume minimo di aria, misurato in condizioni standard, richiesto per la combustione di 5,50 dm^3 di pentano (C_5H_{12}), idrocarburo liquido la cui densità è 0,626 $kg \cdot dm^{-3}$ in tali condizioni. Si ricordi che O_2 costituisce il 21 % in volume dell'aria. Il pentano reagisce con l'ossigeno secondo la seguente reazione (da bilanciare):

$$C_5H_{12} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

A) 41 m^3 B) 21 dm^3 C) 41 dm^3 D) 21 m^3

25. Soluzione

La reazione è: $C_5H_{12} + 8\ O_2 \rightarrow 5\ CO_2 + 6\ H_2O$

La massa di pentano è: m = d V = 0,626 · 5500 = 3443 g. La sua massa molare è: 5 ·12 + 12 = 72 g/mol.

Le moli di pentano sono: 3443/72 = 47,82 mol. Le moli di O_2 sono: 47,82 · 8 = 382,56 mol.

Le moli di aria sono: 382,56/0,21 = 1821,7 mol. Dalla legge dei gas si ottiene il volume di aria: V = nRT/P

(0 °C; 1 atm) (condizioni normali) V = (1821,7 · 0,0821 · 273)/1 = 41 m^3. (Risposta A)

26. A 25 °C una soluzione acquosa di polietilenglicole, di concentrazione 0,200 g dm^{-3}, ha una pressione osmotica corrispondente a 45,0 mm di acqua. Calcolare la massa molare del polimero. Si assuma che la soluzione abbia comportamento ideale.

A) $1{,}1 \cdot 10^3$ g mol^{-1} B) $2{,}1 \cdot 10^4$ g mol^{-1} C) $1{,}1 \cdot 10^4$ g mol^{-1} D) $4{,}1 \cdot 10^4$ g mol^{-1}

26. Soluzione

La pressione di una atmosfera è: 1033 g/cm^2, che corrispondono a 1033 cm di altezza di colonna d'acqua.

La pressione del problema, quindi, vale: 4,5/1033 = 0,00436 atm. La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas: PV = nRT da cui: n/V = P/RT = (0,00436)/(0,0821 · 298) = $1{,}78 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

La massa molare è: MM = m/M = 0,200/$1{,}78 \cdot 10^{-4}$ = 1123 g/mol. (Risposta A)

27. Una cellula contiene i seguenti composti alle concentrazioni indicate: glutammato (Glu^-), 1,0 mM; NH_4^+, 1,0 mM; ATP^{4-}, 0,10 mM; glutammina (Gln), 1,0 mM; ADP^{3-}, 0,050 mM; HPO_4^{2-}, 0,10 mM.
A 37 °C e a pH neutro, la reazione:

$$Glu^- + NH_4^+ + ATP^{4-} \rightarrow Gln + ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$$

procede verso la formazione della glutammina, Gln.
A tale temperatura, per la reazione: $Glu^- + NH_4^+ \rightarrow Gln$
si ha $\Delta G° = 15{,}7$ kJ mol^{-1}. Cosa si può dedurre riguardo al $\Delta G°$ della reazione:

$$ATP^{4-} \rightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$$

A) $\Delta G° = 0$ B) $\Delta G° > -15{,}7$ kJ mol^{-1} C) $\Delta G° > 15{,}7$ kJ mol^{-1} D) $\Delta G° < -15{,}7$ kJ mol^{-1}

27. Soluzione
La prima reazione procede spontaneamente verso destra (verso la formazione di Gln) quindi ha $\Delta G_1 < 0$.
Sommando membro a membro la reazione 2 e la 3 si ottiene la reazione 1, quindi: $\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 < 0$
Da cui si ottiene: $\Delta G_3 < -\Delta G_2$ quindi: $\Delta G_3 < -15{,}7$ kJ mol^{-1}. (Risposta D)

28. Si trova sperimentalmente che la velocità di una reazione chimica raddoppia quando la temperatura viene aumentata da 25 °C a 35 °C. Indicare l'energia di attivazione.
A) 35 kJ mol^{-1} B) –35 kJ mol^{-1} C) 53 kJ mol^{-1} D) –53 kJ mol^{-1}

28. Soluzione
Dall'equazione di Arrhenius: $k = A\,e^{-(E/RT)}$ si ottiene: $A = k\,e^{(E/RT)}$ da cui: $\ln A = \ln k + (E/RT)$
quindi: $\ln k_2 + (E/RT_2) = \ln k_1 + (E/RT_1)$ da cui: $\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$ sostituendo: $R \ln 2 = E\,(\frac{1}{298} - \frac{1}{308})$
$E = 8{,}314 \cdot \ln 2 \cdot 9178 = 53$ kJ/mol. (Risposta C)

29. Per l'equilibrio tra una proteina ed un inibitore, schematizzato come:

proteina + inibitore → proteina-inibitore

a 4,0 °C si ha K = 0,10 mentre a 50,0 °C si ha K = 0,85. Calcolare le variazioni di entalpia standard e di entropia standard, assumendole indipendenti dalla temperatura.
A) $\Delta H° = 44$ kJ mol^{-1}; $\Delta S° = 104$ J K^{-1} mol^{-1} B) $\Delta H° = 34$ kJ mol^{-1}; $\Delta S° = 104$ kJ K^{-1} mol^{-1}
C) $\Delta H° = 44$ kJ mol^{-1}; $\Delta S° = 104$ kJ K^{-1} mol^{-1} D) $\Delta H° = 34$ kJ mol^{-1}; $\Delta S° = 104$ J K^{-1} mol^{-1}

29. Soluzione
I valori di ΔS sono dell'ordine di J K^{-1} mol^{-1} e non di kJ K^{-1} mol^{-1} (B e C errate).
Le temperature sono: $T_1 = 273 + 4{,}0 = 277$ K $T_2 = 273 + 50{,}0 = 323$ K
A T_1 si ha: $\Delta G_1° = -RT_1 \ln K_1 = -8{,}314 \cdot 277 \cdot \ln 0{,}1 = 5302{,}8$ J/mol
A T_2 si ha: $\Delta G_2° = -RT_2 \ln K_2 = -8{,}314 \cdot 323 \cdot \ln 0{,}85 = 436{,}4$ J/mol
Dalla relazione: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ si ottiene: $\Delta H = \Delta G_1 + T_1\Delta S = \Delta G_2 + T_2\Delta S$
Sostituendo i valori: $5302{,}4 + 277\,\Delta S = 436{,}4 + 323\,\Delta S$ da cui: $46\,\Delta S = 4866{,}4$ $\Delta S = 105{,}8$ J/K mol
$\Delta H = \Delta G_1 + T_1\Delta S = 5302{,}8 + 277 \cdot 105{,}8 = 34{,}6$ kJ/mol. (Risposta D)

30. L'isotopo $^{64}_{29}Cu$ decade, emettendo un elettrone o un positrone, secondo le due reazioni parallele:

$$^{64}_{29}Cu \rightarrow {}^{64}_{30}Zn + \beta^- \qquad \text{(costante cinetica } k_1\text{)}$$

$$^{64}_{29}Cu \rightarrow {}^{64}_{28}Ni + \beta^+ \qquad \text{(costante cinetica } k_2\text{)}$$

Il tempo di dimezzamento dell'isotopo $^{64}_{29}Cu$ è 12,80 h. In un campione, contenente inizialmente $^{64}_{29}Cu$, dopo un certo tempo furono riscontrate concentrazioni di Zn e Ni pari al 6,2 % e 3,8 %, rispettivamente. Determinare il valore delle costanti cinetiche k_1 e k_2.
A) $k_1 = 0{,}21$ h^{-1}; $k_2 = 0{,}34$ h^{-1} B) $k_1 = 0{,}021$ h^{-1}; $k_2 = 0{,}034$ h^{-1}
C) $k_1 = 0{,}34$ h^{-1}; $k_2 = 0{,}21$ h^{-1} D) $k_1 = 0{,}034$ h^{-1}; $k_2 = 0{,}021$ h^{-1}

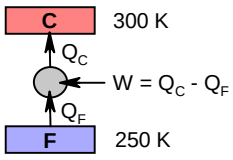
30. Soluzione
La k complessiva di velocità si ottiene dalla cinetica del primo ordine: $\ln(A_o/A) = kt$ da cui: $k = \ln(A_o/A)/t$
Dopo un tempo di dimezzamento si ha: $(A_o/A) = 2$ quindi: $k = \ln 2/12{,}8 = 0{,}05415$ (k complessiva)
La % complessiva di Zn e Ni è: 6,2 + 3,8 = 10% quindi Zn è: 6,2/10 = 62% del totale dei prodotti (m/m)
Dato che Zn e Ni hanno masse atomiche simili, la frazione molare non è molto diversa dalla percentuale m/m.
Per lo Zn: $k_1 = 0{,}05415 \cdot 0{,}62 = 0{,}0336$ h^{-1}. Per il Ni: $k_2 = 0{,}05415 \cdot 0{,}38 = 0{,}0206$ h^{-1}. (Risposta D)

31. Il potenziale chimico di una sostanza pura:
A) aumenta all'aumentare della P e della T
B) aumenta al diminuire della P e diminuisce al diminuire della T
C) diminuisce al diminuire della P e aumenta al diminuire della T
D) aumenta all'aumentare della P e diminuisce al diminuire della T

31. Soluzione
Il potenziale chimico μ si può interpretare come energia libera molare G°.
Differenziando: G = H – TS si ottiene: dG = VdP – SdT e dato che il volume V e l'entropia S sono sempre positivi, possiamo concludere che G° aumenta all'aumentare di P, o al diminuire di T. (Risposta C)

32. Una macchina frigorifera opera, con processi reversibili, scambiando calore solo con due serbatoi di calore a 250 e 300 K. Quanta energia bisogna fornirle, sotto forma di lavoro, affinché il calore assorbito a 250 K sia 1,0 kJ? Se le trasformazioni fossero irreversibili l'energia richiesta sarebbe minore o maggiore?
A) 1,2 kJ; l'energia da fornire sarebbe minore
B) 1,2 kJ; l'energia da fornire sarebbe maggiore
C) 200 J; l'energia da fornire sarebbe maggiore
D) 200 J; l'energia da fornire sarebbe minore

32. Soluzione



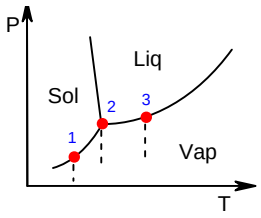
Il rendimento di una macchina frigorifera è: $\eta = Q_F/W$ (calore estratto dalla sorgente fredda/lavoro assorbito). Quindi $\eta = Q_F/\Delta Q$.
Se i processi sono reversibili, il rendimento è: $\eta = T_F/\Delta T = 250/50 = 5$.
Quindi: $\eta = Q_F/W = 5$ da cui: $W = Q_F/5 = 1000/5 = 200$ J.
Il lavoro assorbito sarebbe ancora maggiore con processi irreversibili. (Risposta C)

33. Molti dispositivi per produrre acqua gassata per uso alimentare funzionano fornendo anidride carbonica a 10^6 Pa. Calcolare la massima concentrazione di anidride carbonica nella bevanda gassata ottenibile a 25 °C.
La costante di Henry dell'anidride carbonica in acqua, a 25 °C, è $2{,}97 \cdot 10^7$ Pa mol^{-1} kg_{H_2O}.
A) 0,34 mol kg^{-1} B) 0,64 mol kg^{-1}
C) 0,64 mol^{-1} kg D) 0,34 mol^{-1} kg

33. Soluzione
Le risposte C e D riportano il reciproco della concentrazione (C e D errate).
Le dimensioni della costante di Henry data sono: Pressione/Concentrazione, quindi la relazione è: P = k C.
La massima concentrazione è: $C = P/k = 10^6/2{,}97 \cdot 10^7 = 0{,}034$ mol kg^{-1}. (Risposta X?)

34. Nel diagramma P,V di una sostanza pura, la coesistenza delle tre fasi è indicata da:
A) il massimo di una curva
B) il punto di incontro tra due curve distinte
C) un segmento orizzontale
D) il punto di incontro tra tre curve distinte

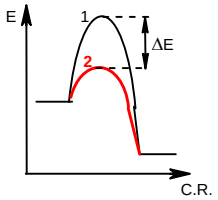
34. Soluzione



Nel diagramma P,T, mostrato nella figura qui a lato, le tre fasi coesistono nel punto triplo (2) dove le tre curve si incontrano.
Il diagramma P,V può essere immaginato perpendicolare al diagramma P,T per formare un diagramma tridimensionale.
Nel diagramma P,T, aumentando la P del vapore a temperatura costante, si sale lungo le linee tratteggiate fino a quando si intercetta la curva del passaggio di stato nei punti rossi 1, 2 ,3 dove il sistema rimane fermo fino al completamento del passaggio di stato.
Nel diagramma P,V durante i passaggi di stato Vap→Sol e Vap→Liq si ha una diminuzione di volume, quindi dobbiamo immaginare 3 segmenti che sprofondano perpendicolarmente verso il basso sotto i punti rossi 1, 2, 3. Questi diventano segmenti orizzontali nel diagramma P,V.
Nel diagramma P,V, quindi, le tre fasi coesistono nel segmento triplo (sotto il punto 2), un segmento orizzontale. A pressioni minori vi sono i segmenti orizzontali dei passaggi di stato Sol-Vap (1), a pressioni maggiori quelli Liq-Vap (3). (Risposta C)

35. Si consideri la reazione reversibile: $A \rightarrow B$
per la quale, a 25 °C, la costante cinetica della reazione diretta vale $1{,}5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$, mentre quella della reazione inversa vale $5{,}2 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$. In presenza di un catalizzatore, alla stessa temperatura, la costante cinetica della reazione diretta vale $3{,}5 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$. Quanto vale la costante cinetica della reazione inversa?
A) $1{,}2\ s^{-1}$ B) $5{,}2 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$ C) $3{,}5 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$ D) i dati forniti non sono sufficienti

35. Soluzione



In presenza di un catalizzatore, l'energia di attivazione si abbassa nello stesso modo sia per la reazione diretta che per quella inversa. Consideriamo l'equazione di Arrhenius per la reazione diretta a 25 °C senza catalizzatore (k_1) e con catalizzatore (k_2).

Dall'equazione di Arrhenius: $k = A e^{\frac{-E}{RT}}$ si ottiene: $A = k e^{\frac{E}{RT}}$ quindi: $k_2 e^{\frac{E_2}{RT}} = k_1 e^{\frac{E_1}{RT}}$

$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_1}{RT} - \frac{E_2}{RT}}$ quindi: $\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$. Dato che nella reazione inversa ΔE e T sono uguali:

$\frac{k_2^{-1}}{k_1^{-1}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} = \frac{k_2}{k_1}$ da cui: $\frac{k_2^{-1}}{k_1^{-1}} = \frac{k_2}{k_1}$ quindi: $k_2^{-1} = \frac{k_2}{k_1} \cdot k_1^{-1} = \frac{3{,}5 \cdot 10^{-2}}{1{,}5 \cdot 10^{-3}} 5{,}2 \cdot 10^{-2} = 1{,}2\ s^{-1}$. (Risposta A)

36. La reazione di idrolisi dell'acetato di etile ad acido acetico ed etanolo in soluzione acquosa è catalizzata dagli acidi protici. È stato osservato che la reazione è del primo ordine relativamente sia al reagente sia all'idrogenione. Determinare di quante volte la velocità di reazione aumenta in un tampone a pH 3 rispetto ad una soluzione neutra.
A) di circa mille volte
B) di circa tre volte
C) di circa diecimila volte
D) di circa quattro volte

36. Soluzione
La reazione è: $AcOEt + H_2O \rightarrow AcOH + EtOH$ $v = k\,[AcOEt][H^+]$
A pH 3 si ha $[H^+] = 10^{-3}$; a pH 7 si ha $[H^+] = 10^{-7}$. Passando da pH 7 a pH 3, $[H^+]$ aumenta di: $10^{-3}/10^{-7} = 10^4$ volte.
Quindi, anche la velocità di reazione aumenta di 10^4 volte (diecimila volte). (Risposta C)

37. Quanto calore deve scambiare 1,00 kg di acqua a 25 °C per trasformarsi in ghiaccio a –8 °C. Le capacità termiche specifiche del ghiaccio e dell'acqua sono 2,260 $J\ K^{-1}g^{-1}$ e 4,184 $J\ K^{-1}g^{-1}$, rispettivamente, e il calore di fusione del ghiaccio è 335,2 $kJ\ kg^{-1}$.
A) –458 kJ B) 335 kJ C) –335 kJ D) –458 J

37. Soluzione
Il calore ceduto ha tre componenti: $Q = Q_{25\rightarrow 0} + Q_{cong} + Q_{0\rightarrow -8} = -4{,}184 \cdot 1000 \cdot 25 - 335{,}2 \cdot 1000 - 2{,}26 \cdot 1000 \cdot 8$
$Q = -104600 - 335200 - 18080 = -458$ kJ. (Risposta A)

38. In una normale pentola a pressione si può raggiungere una pressione nettamente superiore a quella atmosferica grazie alla chiusura ermetica del coperchio. Determinare la T di ebollizione dell'acqua in una pentola operante alla pressione di $2 \cdot 10^5$ Pa. Il ΔH di evaporazione dell'acqua è 40,8 $kJ\ mol^{-1}$.
A) circa 105 °C B) circa 100 °C C) circa 80 °C D) circa 120 °C

38. Soluzione
Dall'equazione di Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ sostituendo ΔS si ha: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ nel passaggio di stato liquido-vapore, $V_{vap} >> V_{liq}$ quindi $\Delta V \approx V_{vap}$ che, per una mole, vale: $V_{vap} = RT/P$ sostituendo si ottiene:
$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H\ P}{T\ RT}$ separando le variabili: $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H\ dT}{R\,T^2}$ integrando: $\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

Da cui: $(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) = \frac{R}{\Delta H}\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{8{,}314}{40800}\ln\frac{2 \cdot 10^5}{1{,}013 \cdot 10^5} = 1{,}386 \cdot 10^{-4}$ Quindi: $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - 1{,}386 \cdot 10^{-4}$

$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{373} - 1{,}386 \cdot 10^{-4} = 2{,}54 \cdot 10^{-3}$ Da cui: $T_2 = 393$ K = 120 °C. (Risposta D)

39. Due gas con comportamento ideale, ciascuno dei quali è inizialmente contenuto in un recipiente di volume V, vengono mescolati a temperatura costante in un terzo recipiente, anch'esso di volume V. Cosa si può prevedere riguardo alla variazione delle proprietà termodinamiche del sistema a seguito del processo?

A) $\Delta_{mix}G < 0$; $\Delta_{mix}H = 0$; $\Delta_{mix}S > 0$
B) $\Delta_{mix}G > 0$; $\Delta_{mix}H > 0$; $\Delta_{mix}S = 0$
C) $\Delta_{mix}G = 0$; $\Delta_{mix}H = 0$; $\Delta_{mix}S = 0$
D) $\Delta_{mix}G < 0$; $\Delta_{mix}H < 0$; $\Delta_{mix}S = 0$

39. Soluzione

Per i gas ideali il ΔH di mescolamento è zero (B e D errate). Quindi $\Delta G = -T\Delta S$.
Per comprendere il problema eseguiamo la trasformazione in due passaggi.
Supponiamo di avere 0,5 moli di ciascun gas in due recipienti uguali adiacenti e separati da un diaframma.
Nel primo passaggio togliamo il diaframma tra i due volumi in modo da operare a P costante e a T costante.
Nel secondo passaggio dimezziamo il volume a T costante.
Nel primo passaggio il ΔS_1 di mescolamento è: $\Delta S_1 = -n\,R\,(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) =$
$\Delta S_1 = -1 \cdot R\,(0{,}5 \ln 0{,}5 + 0{,}5 \ln 0{,}5) = -R \ln 0{,}5$
Nel secondo passaggio il ΔS_2 della compressione isoterma é: $\Delta S_2 = nR \ln(V_2/V_1) = R \ln 0{,}5$
Nel totale il $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R \ln 0{,}5 + R \ln 0{,}5 = 0$. Quindi $\Delta G = -T\Delta S = 0$. (Risposta C)

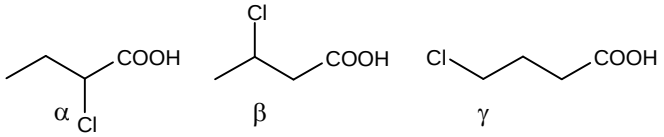
40. L'entalpia standard di combustione del gas propano è –2220 kJ mol^{-1} e l'entalpia standard di vaporizzazione del propano liquido è 15 kJ mol^{-1}. Calcolare l'entalpia e l'energia interna standard di combustione del propano liquido.

A) $\Delta H° = -2235$ kJ mol^{-1}; $\Delta U° = -2237$ kJ mol^{-1}
B) $\Delta H° = +2235$ kJ mol^{-1}; $\Delta U° = +2237$ kJ mol^{-1}
C) $\Delta H° = -2205$ kJ mol^{-1}; $\Delta U° = -2200$ kJ mol^{-1}
D) $\Delta H° = +2205$ kJ mol^{-1}; $\Delta U° = +2200$ kJ mol^{-1}

40. Soluzione

La combustione del propano liquido (ΔH_{CL}) può essere scomposta in due passaggi: 1) vaporizzazione (ΔH_V), 2) combustione del propano gassoso (ΔH_{CG}): $\Delta H_{CL} = \Delta H_V + \Delta H_{CG} = 15 - 2220 = -2205$ kJ/mol. (Risposta C)
Per calcolare $\Delta U_L°$ partiamo dalla definizione: $\Delta U = Q_{assorbito} + W_{subito} = -2205 + W_{subito}$
La reazione è: $C_3H_{8\,(l)} + 5\,O_{2\,(g)} \rightarrow 3\,CO_{2\,(g)} + 4\,H_2O_{(l)}$ Durante la reazione il sistema subisce una contrazione di 2 moli gassose (5 → 3). Il volume occupato da 2 moli è: $V = nRT/P = (2 \cdot 0{,}0821 \cdot 298)/1 = 49$ L
Il lavoro subito è $PdV = 1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 49 \cdot 10^{-3} = 5000$ J. Quindi $\Delta U = -2205 + 5 = -2200$ kJ/mol

41. Porre i tre acidi α-, β- e γ-clorobutanoici in ordine di forza decrescente.



A) β, α, γ B) α, β, γ C) y, β, α D) β, γ, α

41. Soluzione

La forza degli acidi carbossilici cresce se ci sono sostituenti elettronegativi vicini al carbossile perchè la carica negativa del carbossilato è stabilizzata dall'effetto induttivo. Più i sostituenti sono vicini, maggiore è l'effetto induttivo e maggiore è la forza acida, quindi: α > β > γ. (Risposta B)

42. Calcolare la concentrazione molare di $CO_{2\,(aq)}$ in acqua che si trova in equilibrio con aria contenente 360,0 ppm di $CO_{2\,(g)}$ alla pressione di $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa. Si consideri l'equilibrio:

$CO_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(aq)}$ $K = 3{,}4 \cdot 10^3$ M Pa^{-1} (? forse era $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ M Pa^{-1})

A) $3{,}15 \cdot 10^{-4}$M B) $8{,}71 \cdot 10^{-5}$M C) $4{,}66 \cdot 10^{-6}$M D) $1{,}22 \cdot 10^{-5}$M

42. Soluzione

La P parziale di CO_2 è: $P_{CO2} = P \cdot 360/10^6 = 1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 360/10^6 = 36{,}47$ Pa.
La K_{eq} è: $K = [CO_2]/P_{CO2}$ da cui: $[CO_2] = K \cdot P_{CO2} = 3{,}4 \cdot 10^{-7} \cdot 36{,}47 = 1{,}24 \cdot 10^{-5}$ M. (Risposta D?)

43. Calcolare la concentrazione in % (m/m) di un composto X (peso molecolare 215,6 u) in un preparato farmaceutico, sapendo che una soluzione $3{,}18 \cdot 10^{-4}$ M di X ha un'assorbanza di 0,398 a 315 nm (cella da 1 cm) e che una soluzione ottenuta diluendo 0,2198 g del preparato in 1,00 L di acqua ha una trasmittanza di 0,467.

A) 32,7% B) 19,8% C) 25,9% D) 29,9%

43. Soluzione

Dalla legge di Beer: $A = \varepsilon\, b\, C$ si ricava: $\varepsilon = A/b\,C = 0{,}398/(1 \cdot 3{,}18 \cdot 10^{-4}) = 1251{,}6$.

L'assorbanza della seconda soluzione si ricava dalla relazione: $A = -\log T = -\log 0{,}467 = 0{,}331$

La concentrazione di X nella soluzione vale: $C = A/\varepsilon\, b = 0{,}331/(1251{,}6 \cdot 1) = 2{,}64 \cdot 10^{-4}$ M.

La massa/L di X è: $m = M \cdot MM = 2{,}64 \cdot 10^{-4} \cdot 215{,}6 = 0{,}057$ g/L. La % è: 0,057/0,2198 = 25,9%. (Risposta C)

44. Un prototipo di pila di Volta è costituito da 16 dischi sovrapposti di Cu e da 16 dischi di Zn separati da pezzi di feltro imbevuti di una soluzione di H_2SO_4. Indicare la reazione che avviene, sapendo che la forza elettromotrice tra due dischi contigui è 0,76 V.

A) $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ B) $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$

C) $Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_{2\,(g)}$ D) $Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_{2\,(g)}$

44. Soluzione

$E°(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}337$ V; $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V; $E°(H^+/H_2) = 0$ V

La reazione è: $Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ con $\Delta E = 0 - (-0{,}76) = 0{,}76$ V (Risposta C)

45. La titolazione dei cloruri contenuti in un'acqua si esegue a pH neutro con $AgNO_3$, in presenza di ioni CrO_4^{2-}, secondo la reazione:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$$

utilizzando come indicatore la formazione del precipitato marrone di $Ag_2CrO_{4\,(s)}$:

$$Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_{4\,(s)}$$

Indica perchè la titolazione non si può eseguire a pH acido.

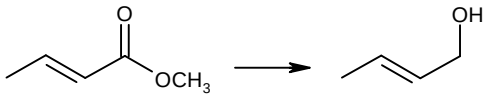
A) $AgCl_{(s)}$ si solubilizza B) Cl^- viene ossidato da H^+

C) $Ag_2CrO_{4\,(s)}$ non si forma D) nessuna delle risposte precedenti

45. Soluzione

A pH acido $Ag_2CrO_{4\,(s)}$ non si forma perchè CrO_4^{2-} si protona e forma $HCrO_4^-$ un acido debole che si dissocia in modo apprezzabile solo a pH neutro. (Risposta C)

46. Quale agente riducente deve essere usato per fare avvenire la reazione che segue?



A) $NaBH_4$ B) H_2, nickel Raney C) $LiAlH_4$ D) Na, $NH_{3\,(liq)}$

46. Soluzione

Per ridurre un estere ad alcol è necessario $LiAlH_4$ un riducente selettivo che non riduce i doppi legami C=C. $NaBH_4$ è un riducente più blando, che riduce aldeidi e chetoni senza ridurre acidi e derivati. (Risposta C)

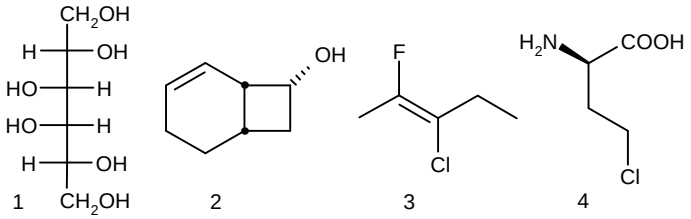
47. Indicare quali dei seguenti composti sono chirali e quali achirali.

A) 1 e 2 sono chirali, 3 e 4 sono achirali

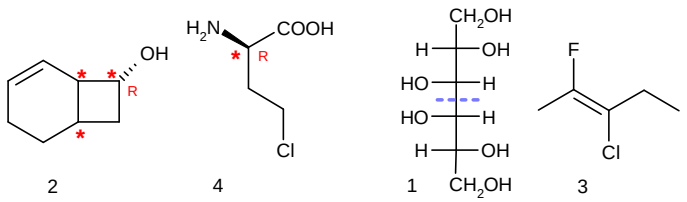
B) 2 e 4 sono chirali, 1 e 3 sono achirali

C) 2 e 3 sono achirali, 1 e 4 sono chirali

D) 1 e 4 sono achirali, 2 e 3 sono chirali



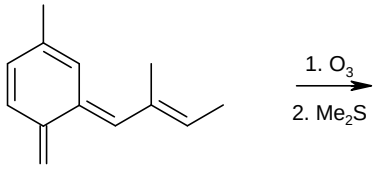
47. Soluzione



Le molecole 2 e 4 sono chirali, i centri stereogenici sono evidenziati dagli asterischi. La molecola 1 non è chirale anche se possiede 4 centri stereogenici, perchè ha un piano di simmetria al centro.

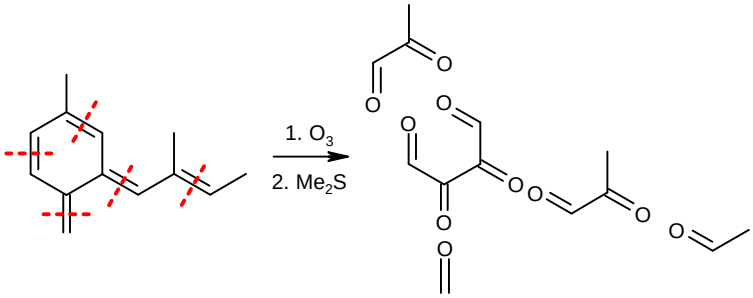
La molecola 3 non è chirale e non ha centri stereogenici. (Risposta B)

48. L'ozonolisi degli alcheni, seguita dal trattamento con un agente riducente come il dimetilsolfuro, forma derivati carbonilici tramite scissione ossidativa del doppio legame C-C. Prevedere quanti prodotti si otterranno dall'ozonolisi della seguente molecola.



A) 3 B) 4 C) 5 D) 6

48. Soluzione



L'ozonolisi taglia la molecola in corrispondenza dei doppi legami C=C trasformandoli nei carbonili C=O di aldeidi e chetoni (se è conclusa in modo blandamente riducente). La reazione produce 5 frammenti, il più piccolo dei quali è formaldeide. (Risposta C)

49. I trigliceridi contenenti acidi grassi insaturi (oli) possono essere idrogenati con idrogeno e catalizzatori. Qual è la conseguenza di questa reazione?

A) l'impacchettamento delle catene degli acidi grassi tende ad aumentare, con conseguente aumento della viscosità degli oli

B) l'impacchettamento delle catene degli acidi grassi tende a diminuire, con conseguente diminuzione della viscosità degli oli

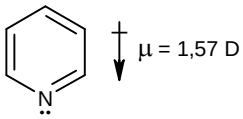
C) l'impacchettamento delle catene degli acidi grassi tende a diminuire, con conseguente aumento della viscosità degli oli

D) l'impacchettamento delle catene degli acidi grassi tende ad aumentare, con conseguente diminuzione della viscosità degli oli

49. Soluzione

Le catene degli acidi grassi idrogenati possono raddrizzarsi, nei punti dove erano piegate dal doppio legame, e quindi possono avvicinarsi di più le une alle altre, formando legami di van der Waals più intensi con conseguente aumento della viscosità degli oli. (Risposta A)

50. La piridina ha un momento dipolare che indica un eccesso di densità elettronica sull'azoto. Come si può spiegare la sua scarsa reattività nelle sostituzioni elettrofile aromatiche?



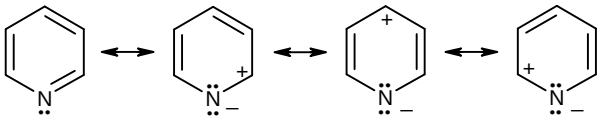
A) la presenza dell'azoto diminuisce drasticamente l'aromaticità della piridina

B) l'effetto elettron-donatore per risonanza dell'azoto rende l'anello ricco di elettroni

C) l'effetto elettron-attrattore dell'azoto rende l'anello povero di elettroni

D) l'ibridazione sp^2 dell'azoto rende il suo doppietto elettronico più disponibile ad essere condiviso sull'anello

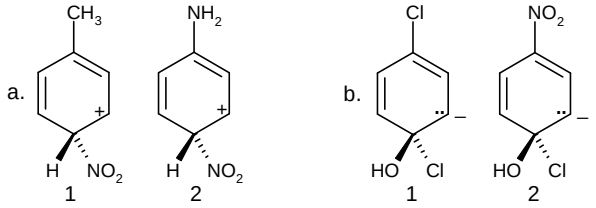
50. Soluzione



La piridina è disattivata nelle sostituzioni elettrofile aromatiche a causa dell'elettronegatività dell'azoto che rende l'anello povero di elettroni, soprattutto nelle posizioni orto e para che assumono, per risonanza, una parziale carica positiva.

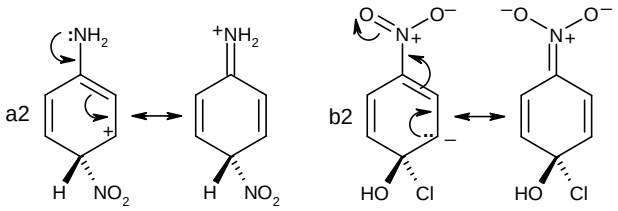
Inoltre, essendo basica, la piridina è ulteriormente disattivata perchè in ambiente acido si lega ad H^+ o all'acido di Lewis usato come catalizzatore e assume una carica netta positiva. (Risposta C)

51. Qual è lo ione più stabile in ciascuna delle due coppie a e b?



A) a1 e b2 B) a2 e b2 C) a1 e b1 D) a2 e b1

51. Soluzione

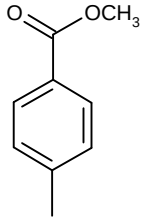


Nella coppia a, lo ione più stabile è a2, perchè la carica positiva è stabilizzata per risonanza dall'azoto, peccato che questo ione non si possa formare perchè in ambiente acido l'anilina si protona e diventa ione ammonio meta-orientante, inoltre l'acido nitrico necessario per la nitrazione è ossidante e l'anilina si ossida rapidamente formando una miscela scura di prodotti degradati.

Nella coppia b lo ione più stabile è b2 perchè la carica negativa è stabilizzata dal nitrogruppo sia per effetto induttivo sia per risonanza, può anche uscire dall'anello e andare sugli ossigeni del nitrogruppo. (Risposta B)

52. Il 4-metilbenzoato di metile si prepara dal benzene tramite una serie di reazioni le cui condizioni sono riportate sotto. In quale sequenza vanno applicate le reazioni?

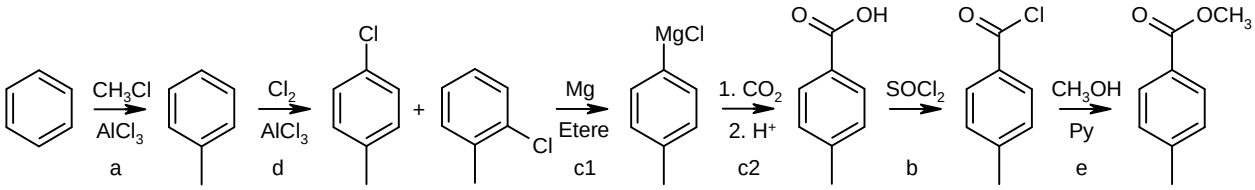
A) c, b, a, d, e
B) a, c, b, e, d
C) e, c, b, d, a
D) a, d, c, b, e



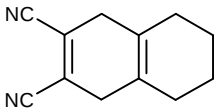
a: CH_3Cl, $AlCl_3$
b: $SOCl_2$
c: 1) Mg, etere 2) CO_2 3) H_3O^+
d: Cl_2, $AlCl_3$
e: CH_3OH, piridina

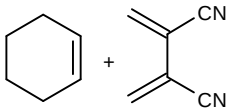
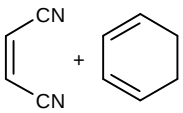
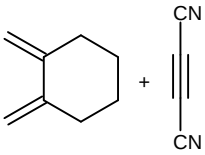
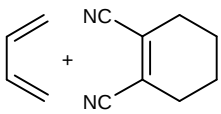
52. Soluzione

La sequenza di reazioni è: a, d, c, b, e. Può essere individuata velocemente osservando che la sintesi dell'estere si realizza facendo reagire l'alcol col cloruro acilico, quindi le due ultime reazioni devono essere: b, e.
$SOCl_2$ trasforma il carbossile in cloruro acilico e CH_3OH/piridina forma l'estere. (Risposta D)

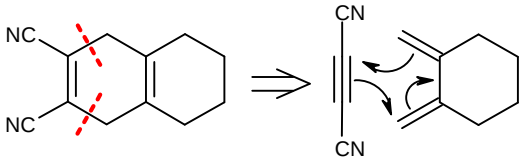


53. Indicare quale coppia di reagenti produce per riscaldamento il seguente addotto di Diels-Alder:



A)  B)  C)  D) 

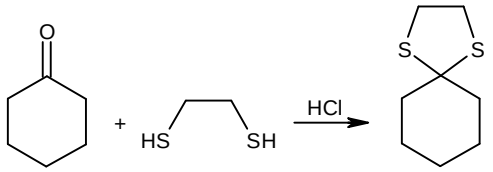
53. Soluzione



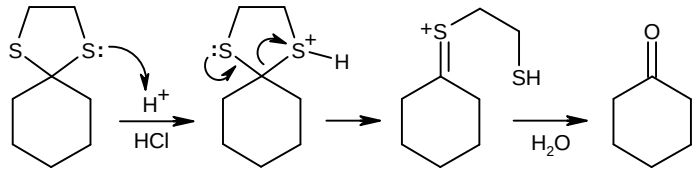
Il fatto che nella molecola finale ci sia un doppio legame su entrambi i lati dell'anello, indica che la cicloaddizione è avvenuta tra un diene e un alchino (dienofilo). Questo è reso più reattivo dai due nitrili elettron-attrattori che rendono l'orbitale LUMO (vuoto) dell'alchino più positivo e più facilmente attaccabile dagli elettroni dell'orbitale HOMO del diene. (Risposta C)

54. Gli 1,3-ditiani sono tioacetali ciclici ottenuti dalla reazione di un composto carbonilico con 1,2-etantiolo. Per quale motivo essi sono meno sensibili agli acidi acquosi rispetto agli analoghi acetali?

A) perché lo zolfo è più basico dell'ossigeno
B) a causa della diversa ibridazione dello zolfo rispetto all'ossigeno
C) per il maggior ingombro sterico dello zolfo rispetto all'ossigeno
D) perché lo zolfo è meno basico dell'ossigeno



54. Soluzione



Il primo passaggio dell'idrolisi del tioacetale è la protonazione dello zolfo. Questo, però, è meno basico dell'ossigeno (H_2S è più acido di H_2O) quindi la protonazione è più difficile rispetto a quella sull'ossigeno degli acetali. (Risposta D)

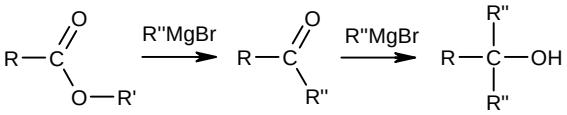
55. La solfonazione del fenolo è una reazione che può procedere secondo un percorso a controllo cinetico o termodinamico. Quali saranno le migliori condizioni per ottenere l'acido 4-idrossibenzensolfonico come prodotto principale?

A) utilizzare un acido di Lewis come catalizzatore
B) condurre la reazione a temperatura ambiente
C) condurre la reazione ad alta temperatura
D) condurre la reazione in presenza di un agente ossidante

55. Soluzione

Il prodotto cineticamente favorito è quello solfonato in posizione orto. Questa reazione è favorita a temperatura ambiente perchè la molecola più veloce a formarsi si accumula se si impedisce l'instaurarsi dell'equilibrio.
Il prodotto termodinamicamente favorito è quello solfonato in posizione para, l'acido 4-idrossibenzensolfonico. La sua formazione è favorita conducendo la reazione a temperatura più alta perchè così si consente l'instaurarsi dell'equilibrio termodinamico.
Il prodotto orto sostituito è sempre quello che si forma più rapidamente, ma, a temperatura più alta può anche desolfonarsi, mentre il prodotto para sostituito, che si forma più lentamente, ha un'energia di attivazione maggiore che ne ostacola la desolfonazione. (Risposta C)

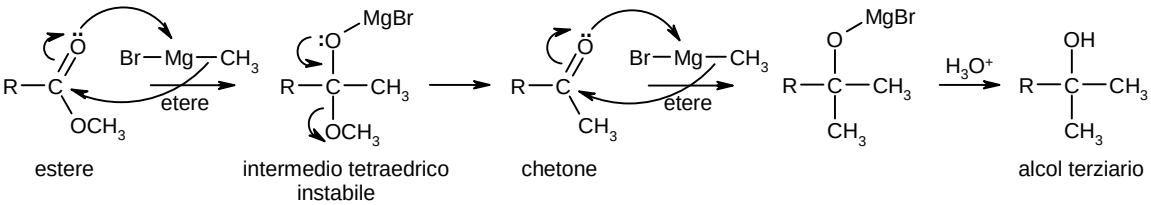
56. La reazione dei reattivi di Grignard con gli esteri non si ferma alla formazione di chetoni, ma produce alcoli terziari. Quale può essere una spiegazione plausibile?



A) il magnesio ha un'azione chelante più forte sul carbonile dei chetoni
B) gli effetti elettronici rendono il carbonile dei chetoni più elettrofilo di quello degli esteri
C) gli effetti elettronici rendono il carbonile degli esteri più elettrofilo di quello dei chetoni
D) il carbonile dei chetoni è stericamente meno ingombrato di quello degli esteri

56. Soluzione

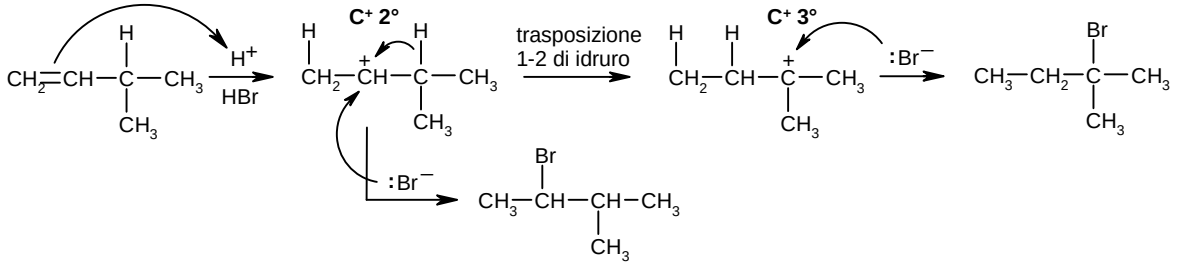
Quando il reattivo di Grignard attacca l'estere si forma un intermedio instabile che può espellere l'alcossido formando il chetone. Il chetone è più reattivo dell'estere di partenza e reagisce subito con un'altra molecola di Grignard formando un alcol terziario.



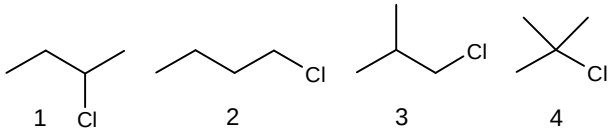
I chetoni sono più reattivi (più elettrofili) degli esteri perchè l'ossigeno dell'alcol negli esteri stabilizza per risonanza la parziale carica positiva sul carbonio del carbonile. (Risposta B)

57. Il 3-metil-1-butene reagisce con HBr per dare una miscela di 2-bromo-3-metilbutano e 2-bromo-2-metil-butano. Indicare la causa più plausibile.
A) il meccanismo di reazione prevede un'addizione temporanea dell'HBr al doppio legame con successiva isomerizzazione del prodotto
B) il meccanismo di reazione prevede il riarrangiamento dell'intermedio carbocationico
C) il meccanismo di reazione prevede il riarrangiamento dell'intermedio carbanionico
D) il meccanismo di reazione prevede la formazione di uno ione bromonio ciclico intermedio che promuove la formazione dei due isomeri

57. Soluzione
Il doppio legame è adiacente ad un carbonio terziario. Il carbocatione secondario che si forma inizialmente può fare due reazioni che hanno circa la stessa velocità: può legarsi al Br^- formando 2-bromo-3-metilbutano, oppure può riarrangiarsi, formando un carbocatione terziario più stabile, che, reagendo con Br^-, forma il bromuro terziario 2-bromo-2-metilbutano. (Risposta B)

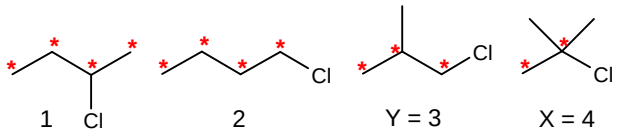


58. Il composto X, con formula molecolare C_4H_9Cl, mostra due segnali nello spettro ^{13}CNMR, mentre il composto Y, isomero strutturale di X, mostra 3 segnali. Identifica i composti X e Y tra i seguenti:



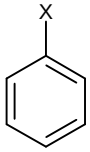
A) X = 2, Y = 4
B) X = 4, Y = 3
C) X = 3, Y = 4
D) X = 2, Y = 1

58. Soluzione



Qui a lato sono mostrati i carboni magneticamente distinti delle quattro molecole. La molecola 4 ha solo 2 carboni distinguibili e quindi dà 2 segnali ^{13}CNMR (X = 4).
La molecola 3 ha 3 carboni magneticamente distinguibili e quindi dà 3 segnali ^{13}CNMR (Y = 3). (Risposta B)

59. In 1-4 sono riportate le caratteristiche di quattro diversi sostituenti dell'anello aromatico del benzene. Individua la sequenza dei sostituenti che soddisfano nell'ordine i requisiti 1-4.
1) il sostituente esercita un effetto elettrondonatore per iperconiugazione, ma non rilascia nè attrae elettroni per risonanza
2) il sostituente attrae elettroni sia per effetto induttivo che per risonanza
3) nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica il sostituente disattiva l'anello aromatico ed esercita un effetto orto-para orientante
4) il sostituente attrae elettroni per effetto induttivo, dona elettroni per risonanza e attiva l'anello nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica

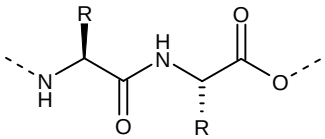


Sostituenti: OH, Br, NO_2, CH_2CH_3

A) 1 = NO_2; 2 = Br; 3 = CH_2CH_3; 4 = OH
B) 1 = CH_2CH_3; 2 = NO_2; 3 = Br; 4 = OH
C) 1 = Br; 2 = CH_2CH_3; 3 = OH; 4 = NO_2
D) 1 = CH_2CH_3; 2 = OH; 3 = Br; 4 = NO_2

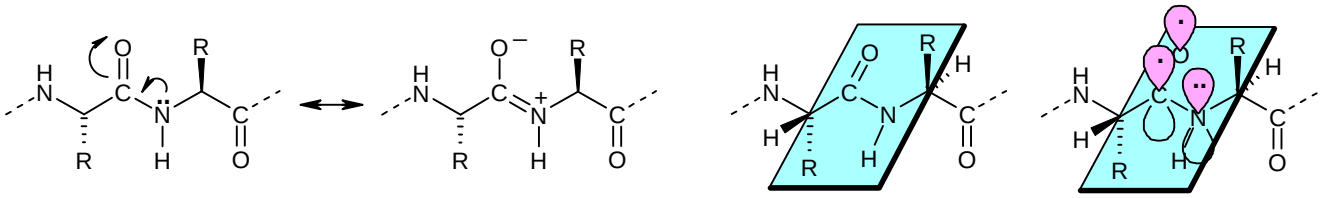
59. Soluzione
L'effetto elettrondonatore per iperconiugazione è tipico dei sostituenti alchilici, quindi CH_2CH_3 (A e C errate)
Il tipico sostituente elettron-attrattore sia per effetto induttivo sia per risonanza è NO_2. (Risposta B)
I tipici sostituenti leggermente disattivanti, ma ancora orto-para orientanti (nelle SEA) sono gli alogeni: Br.
Il tipico sostituente attivante (nelle SEA), orto-para orientante, nonostante la forte elettronegatività, è OH.

60. Il legame ammidico che unisce i residui amminoacidici in una proteina è chiamato legame peptidico. Una caratteristica peculiare è che la rotazione libera intorno al legame peptidico è impedita. Indica la spiegazione più convincente.



A) la rotazione è impedita a causa del parziale carattere di doppio legame tra il carbonio carbonilico e l'azoto adiacente
B) la rotazione è impedita per gli effetti sterici tra le catene laterali (R) di due residui adiacenti
C) la rotazione è impedita a causa della repulsione elettronica dei doppietti di non legame sull'azoto ammidico e l'ossigeno carbonilico
D) la rotazione è impedita a causa della formazione di legami a idrogeno intermolecolari

60. Soluzione
Il legame peptidico è planare a causa della risonanza dell'azoto con il carbonile che dà al legame C-N il 40% di carattere di doppio legame e impedisce la libera rotazione attorno a questo legame perchè si perderebbe l'allineamento degli orbitali 2pπ, mostrati qui sotto sulla destra. (Risposta A)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato