

## Giochi della Chimica 2022

### Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Il litio è formato da due isotopi:  ${}^6_3\text{Li}$  la cui massa è 6,01512 u con un'abbondanza di 7,42% e  ${}^7_3\text{Li}$  la cui massa è 7,01600 u con un'abbondanza di 92,58%. Calcolare il peso atomico del litio.

- A) 6,985 u  
B) 6,974 u  
C) 6,942 u  
D) 6,955 u

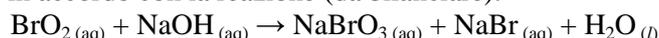
#### 1. Soluzione

Il peso atomico del litio è la media pesata della massa dei suoi isotopi:

$$0,0742 \cdot 6,01512 + 0,9258 \cdot 7,016 = 6,942 \text{ u.}$$

(Risposta C)

2.  $\text{BrO}_2$  reagisce con  $\text{NaOH}$  in accordo con la reazione (da bilanciare):

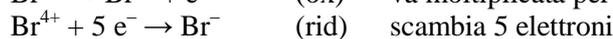
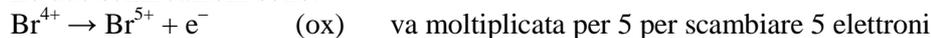


Calcolare i grammi di  $\text{NaBrO}_3$  che si formano da 3,36 g di  $\text{BrO}_2$  e dalla quantità opportuna di  $\text{NaOH}$  sapendo che la resa della reazione è 88,7%.

- A) 3,35                      B) 5,89                      C) 0,225                      D) 2,11

#### 2. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 6 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



La massa molare di  $\text{BrO}_2$  è:  $79,9 + 32 = 111,9 \text{ g/mol}$ . Le moli di  $\text{BrO}_2$  sono:  $3,36/111,9 = 0,0300 \text{ mol}$ .

Le moli di  $\text{NaBrO}_3$  sono:  $(5/6) \cdot 0,0300 = 0,0250 \text{ mol}$ . La MM di  $\text{NaBrO}_3$  è:  $23 + 79,9 + 48 = 150,9 \text{ g/mol}$ .

La resa teorica di  $\text{NaBrO}_3$  è:  $0,025 \cdot 150,9 = 3,77 \text{ g}$ . La resa effettiva è:  $3,77 \cdot 0,887 = 3,35 \text{ g}$ . (Risposta A)

3. La sublimazione, di una sostanza semplice o di un composto chimico, rappresenta il passaggio:

- A) dallo stato solido allo stato liquido  
B) dallo stato aeriforme allo stato solido  
C) dallo stato solido allo stato aeriforme senza passare per lo stato liquido  
D) dallo stato solido allo stato aeriforme passando per lo stato liquido

#### 3. Soluzione

La sublimazione è il passaggio diretto dallo stato solido a vapore senza passare per lo stato liquido. (Risposta C)

4. Un composto binario contiene fosforo ed ossigeno. Qual è la formula minima del composto sapendo che è costituito dal 43,64% in peso di fosforo?

- A)  $\text{PO}_2$                       B)  $\text{P}_2\text{O}_3$                       C)  $\text{P}_2\text{O}_5$                       D)  $\text{P}_2\text{O}$

#### 4. Soluzione

In 100 g di composto vi sono 43,64 g di fosforo e  $100 - 43,64 = 56,36 \text{ g}$  di ossigeno.

Le moli di P sono:  $43,64/31 = 1,408 \text{ mol}$ ; le moli di O sono:  $56,36/16 = 3,523 \text{ mol}$ . Dividendo per il valore più piccolo, si ottiene: moli di P =  $1,408/1,408 = 1 \text{ mol}$ ; moli di O =  $3,523/1,408 = 2,5 \text{ mol}$ . La formula è:  $\text{PO}_{2,5}$ .

Per avere numeri piccoli e interi si deve moltiplicare per due e si ottiene:  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (Risposta C)

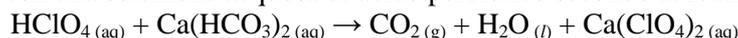
5. Quali orbitali ibridi sono utilizzati dall'atomo di zolfo nel composto  $\text{SF}_6$ ?

- A)  $\text{sp}^2\text{d}^3$                       B)  $\text{sp}^3\text{d}^2$                       C)  $\text{sp}^3\text{d}^3$                       D)  $\text{p}^3\text{d}^3$

#### 5. Soluzione

Per realizzare i 6 legami di  $\text{SF}_6$  lo zolfo deve usare 6 orbitali atomici: oltre ai quattro orbitali  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$ , deve usare anche due orbitali  $3d$ . Si formano quindi ibridi  $\text{sp}^3\text{d}^2$  con struttura ottaedrica. (Risposta B)

6.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{s})$  reagisce con una soluzione acquosa di acido perclorico secondo la reazione (da bilanciare):

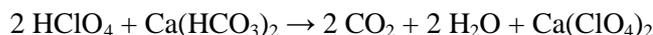


mettendo a reagire quantità stechiometriche di entrambi i reagenti si sviluppano 1273,5 mL di  $\text{CO}_2$  misurati a 273 K e  $1,0 \cdot 10^5$  Pa. Calcolare da quanti grammi di  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  si è partiti.

- A) 5,24                      B) 46,0                      C) 16,8                      D) 10,47

### 6. Soluzione

La reazione bilanciata è:



La P è:  $1,0/1,013 = 0,987$  atm. Le moli di  $\text{CO}_2$  sono:  $n = PV/RT = (0,987 \cdot 1,2735)/0,0821 \cdot 273 = 0,0561$  mol.

Le moli di  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  sono metà:  $0,0561/2 = 0,02805$  mol. La MM di  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  è:  $40+2(1+12+48) = 162$  g/mol.

La massa iniziale di  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  è:  $0,02805 \cdot 162 = 4,54$  g. (Risposta X)

7. Un contenitore è diviso in due parti da un setto rigido e permeabile solo alle molecole di acqua. In uno dei due settori (A) viene introdotta una soluzione acquosa di saccarosio con concentrazione 0,01 M, mentre nell'altro (B) viene introdotta una soluzione che contiene 0,01 mol di glucosio e 0,01 mol di fruttosio per ogni litro di acqua. Entrambi i settori non sono completamente pieni. Le soluzioni acquose del disaccaride e dei monosaccaridi hanno comportamento ideale. Cosa si osserva?

- A) non si osserva nulla  
B) il volume di soluzione contenuta in A aumenta  
C) il volume di acqua contenuta in B aumenta  
D) la pressione sul pelo libero della soluzione aumenta

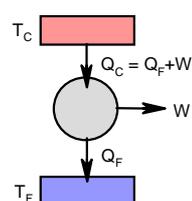
### 7. Soluzione

Saccarosio, glucosio e fruttosio sono carboidrati che non si dissociano in acqua, quindi la concentrazione di molecole nelle due soluzioni è 0,01 M (A) e 0,02 M (B). Per riequilibrare le concentrazioni, le molecole di acqua migrano dalla soluzione A (più diluita) verso la soluzione B (più concentrata). (Risposta C)

8. Una macchina termica lavora scambiando calore esclusivamente con due serbatoi di calore a temperatura  $T_C$  e a temperatura  $T_F$  (con  $T_{\text{Calda}} > T_{\text{Fredda}}$ ). Dopo aver svolto quattro cicli costituiti da trasformazioni reversibili, la macchina ha prelevato una quantità di calore  $Q_{C,4}$  dal serbatoio di calore alla temperatura  $T_C$ , svolgendo il lavoro  $W_4$ . Qual è il calore ceduto al serbatoio freddo dopo otto cicli? I simboli Q e W indicano i valori assoluti delle energie scambiate.

- A)  $Q_{F,8} = 2 Q_{C,4} - W_4$   
B)  $Q_{F,8} = Q_{C,4} - W_4$   
C)  $Q_{F,8} = 2 (Q_{C,4} - W_4)$   
D)  $Q_{F,8} = Q_{C,4} - 2 W_4$

### 8. Soluzione



Il calore prelevato dal serbatoio caldo ( $Q_C$ ) in parte è trasformato in lavoro W, in parte è ceduto al serbatoio freddo ( $Q_F$ ). Quindi:  $Q_C = Q_F + W$  da cui:  $Q_F = Q_C - W$ .

Dopo 4 cicli:  $Q_{F,4} = Q_{C,4} - W_4$ . In 8 cicli tutto raddoppia:  $Q_{F,8} = 2Q_{F,4} = 2(Q_{C,4} - W_4)$ .

Quindi:  $Q_{F,8} = 2(Q_{C,4} - W_4)$ . (Risposta C)

9. Si vuole ottenere un prodotto sfruttando una reazione esotermica il cui equilibrio termodinamico è fortemente spostato verso i reagenti. Quale delle seguenti scelte è INUTILE al fine di migliorare la resa del processo?

- A) smaltire attraverso opportuni scambiatori il calore che si produce al procedere della reazione  
B) diminuire la temperatura  
C) utilizzare un catalizzatore  
D) prelevare con continuità il prodotto che si forma durante lo svolgimento della reazione

### 9. Soluzione

Smaltire il calore, abbassare la temperatura e prelevare il prodotto sono operazioni utili a spostare a destra la reazione (A, B, D errate)

Aggiungere un catalizzatore, invece, aumenta la velocità della reazione, ma lascia inalterato l'equilibrio, cioè non influenza il  $\Delta G$  e la K di equilibrio, quindi è inutile per aumentare la resa. (Risposta C)

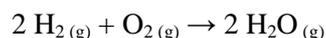
10. La reazione tra A e B viene condotta in forte difetto di B. In queste condizioni, l'ordine di reazione determinato sperimentalmente relativamente ad A sarà:

- A) zero  
 B) uno  
 C) due  
 D) lo stesso determinato per B.

### 10. Soluzione

Se B è in forte difetto, la concentrazione di A è costante. La reazione è di ordine zero rispetto ad A. (Risposta A)

11. La reazione di formazione dell'acqua



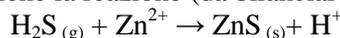
è esotermica. Si può quindi concludere che:

- A) la reazione è favorita da un aumento di temperatura  
 B) la reazione non è influenzata da una variazione di temperatura  
 C) la reazione è sfavorita da una diminuzione di temperatura  
 D) la reazione è favorita da una diminuzione di temperatura

### 11. Soluzione

Nelle reazioni esotermiche, per il principio dell'equilibrio mobile, una diminuzione della temperatura sposta a destra l'equilibrio. La reazione cerca di alzare la T per contrastare l'alterazione dell'equilibrio. (Risposta D)

12. La concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  in uscita da un camino industriale si determina facendo gorgogliare i fumi in una soluzione di  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,100 M. Avviene la reazione (da bilanciare):

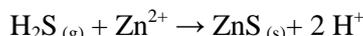


Sapendo che da  $21,5 \text{ m}^3$  (a  $273,15 \text{ °C}$  e  $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) di fumi si ottengono  $2,25 \text{ g}$  di  $\text{ZnS}(\text{s})$ , calcolare la concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  in  $\text{mg/m}^3$  in uscita dal camino. [PM ( $\text{ZnS}$ ) = 97,4, PM ( $\text{H}_2\text{S}$ ) = 34,08].

- A) 36,6                      B) 28,7                      C) 14,9                      D) 41,6

### 12. Soluzione

La reazione è:



Le mmoli di  $\text{ZnS}$  sono:  $2,25/97,4 = 23,1 \text{ mmol}$  ( $\text{ZnS}$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ). La massa di  $\text{H}_2\text{S}$  è:  $23,1 \cdot 34,08 = 787,3 \text{ mg}$ .

La concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  è:  $787,3/21,5 = 36,6 \text{ mg/m}^3$ . (Risposta A)

13. L'ossalato di potassio reagisce con un eccesso di  $\text{KHSO}_4(\text{s})$ , secondo la reazione (da bilanciare):

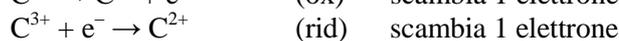
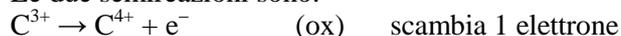


Calcolare le moli di  $\text{CO}(\text{g})$  che si ottengono da  $1,50$  moli di ossalato di potassio.

- A) 3,00  
 B) 2,50  
 C) 2,00  
 D) 1,50

### 13. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Sommando membro a membro e completando il bilanciamento si ottiene:



Le moli di ossalato coincidono con quelle di  $\text{CO}$ , quindi si ottengono  $1,5 \text{ mol}$  di  $\text{CO}$ . (Risposta D)

14. La concentrazione di  $\text{NH}_3(\text{g})$  in un reparto industriale è  $17,50 \text{ mg/m}^3$  (a  $298,15 \text{ K}$  e  $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ). Calcolare la concentrazione di  $\text{NH}_3(\text{g})$  in ppm (volumi di  $\text{NH}_3$  su  $10^6$  volumi di aria). [PM ( $\text{NH}_3$ ) = 17,03]

- A) 18,7                      B) 29,1                      C) 23,0                      D) 19,9

### 14. Soluzione

La concentrazione di  $\text{NH}_3$  in ppm corrisponde a  $\text{mL/m}^3$ . Le mmoli di  $\text{NH}_3$  su  $\text{m}^3$  sono:  $17,50/17,03 = 1,028 \text{ mmol}$ . Il volume di  $\text{NH}_3$  è:  $V = nRT/P \quad V = (1,028 \cdot 0,0821 \cdot 298)/1 = 25,1 \text{ mL}$ . (Risposta X)

15. La durezza di un'acqua si può esprimere in gradi tedeschi, pari ai grammi di CaO in 100 L di acqua. Calcolare i gradi tedeschi di un'acqua che contiene 37,7 mg/L di  $\text{Ca}^{2+}$  e 18,4 mg/L di  $\text{Mg}^{2+}$ .

[ $\text{PM}(\text{CaO}) = 56,08$ ,  $\text{PA}(\text{Ca}) = 40,08$ ,  $\text{PA}(\text{Mg}) = 24,30$ ].

- A) 7,21                      B) 9,52                      C) 8,33                      D) 6,55

### 15. Soluzione

I gradi tedeschi sono mg di CaO su 100 mL. Le moli di  $\text{Ca}^{2+}$  sono:  $37,7/40,08 = 0,9406$  mmol/L.

Le moli di  $\text{Mg}^{2+}$  sono:  $18,4/24,3 = 0,757$  mmol/L. Moli totali di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ :  $0,9406 + 0,757 = 1,698$  mmol/L.

I mg di CaO sono:  $1,698 \cdot 56,08 = 95,21$  mg/L. Quindi: 9,52 mg/100 mL (gradi tedeschi). (Risposta B)

16. La solubilità in acqua di  $\text{SO}_2$  è 0,0173 (espressa come frazione molare). Calcolare la sua concentrazione in % (m/m). [ $\text{PM}(\text{SO}_2) = 64,06$ ,  $\text{PM}(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$ ]

- A) 2,05                      B) 1,98                      C) 3,45                      D) 6,26

### 16. Soluzione

La frazione molare indica:  $\text{mol}(\text{SO}_2)/\text{moli totali} = \text{mol}(\text{SO}_2)/(\text{mol}(\text{SO}_2) + \text{mol}(\text{H}_2\text{O})) = 0,0173$

Consideriamo una soluzione che contiene in totale 10 mol. Questa contiene 0,173 mol di  $\text{SO}_2$ .

Le moli di  $\text{H}_2\text{O}$  sono:  $10 - 0,173 = 9,827$  mol. La massa di  $\text{H}_2\text{O}$  è:  $9,827 \cdot 18,02 = 177,08$  g.

La massa di  $\text{SO}_2$  è:  $0,173 \cdot 64,06 = 11,08$  g. La massa della soluzione è:  $177,08 + 11,08 = 188,16$  g.

La % di  $\text{SO}_2$  è:  $11,08/188,16 = 5,89\%$ .

(Risposta X)

Se si calcola (erroneamente) la percentuale come (massa  $\text{SO}_2$ )/(massa  $\text{H}_2\text{O}$ ) si ottiene:  $11,08/177,08 = 6,26\%$

17. 45,0 mL di una soluzione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sono titolati con 8,44 mL di NaOH 0,150 M, fino ad un pH finale di 5,0. Determinare la concentrazione della soluzione di acido.

- A) 0,014                      B) 0,028                      C) 0,039                      D) 0,047

### 17. Soluzione

Se la titolazione si ferma a pH 5 (indicatore metilarancio), si titola un solo  $\text{H}^+$  di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ) quindi le moli usate di NaOH coincidono con quelle di acido. Le moli di NaOH sono:  $n = M V = 0,15 \cdot 8,44 = 1,266$  mmol.

La concentrazione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  è:  $M = n/V = 1,266/45,0 = 0,028$  M.

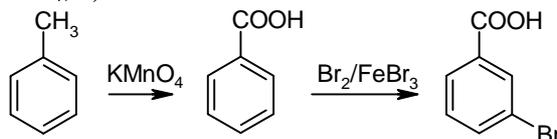
(Risposta B)

18. Indicare la sequenza di reattivi in grado di trasformare il toluene in acido m-bromobenzoico.

- A) HBr e poi  $\text{KMnO}_4$                       B)  $\text{KMnO}_4$  e poi  $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$   
C)  $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$  e poi  $\text{KMnO}_4$                       D)  $\text{KMnO}_4$  e poi HBr

### 18. Soluzione

Per introdurre il bromo in posizione meta non si può alogenare il toluene (orto-para orientante), ma si deve alogenare l'acido benzoico (disattivante e meta orientante). La sequenza di reazioni è quindi: 1) ossidazione del toluene ad acido benzoico con  $\text{KMnO}_4$ ; 2) bromurazione dell'acido benzoico con  $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ . (Risposta B)



19. Indicare i composti in ordine crescente di acidità.

- A) metano < cloroformio < metanolo < acido formico < acido nitrico  
B) metanolo < cloroformio < metano < acido formico < acido nitrico  
C) acido nitrico < acido formico < metanolo < cloroformio < metano  
D) cloroformio < metano < metanolo < acido formico < acido nitrico

### 19. Soluzione

Il composto più acido è l'acido nitrico  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pK}_a = -1,4$ ) un acido forte che va al quinto posto (C errata).

Il composto meno acido di tutti è il metano ( $\text{pK}_a$  60) che va al primo posto (B, C e D errate).

Al secondo posto c'è il cloroformio ( $\text{pK}_a$  15,7) che può stabilizzare la carica negativa di  $\text{CCl}_3^-$  grazie all'effetto elettron-attrattore dei tre atomi di cloro.

Al terzo posto c'è il metanolo ( $\text{pK}_a$  15,5) che ha un'acidità simile a quella dell'acqua, ma pericolosamente vicina a quella del cloroformio.

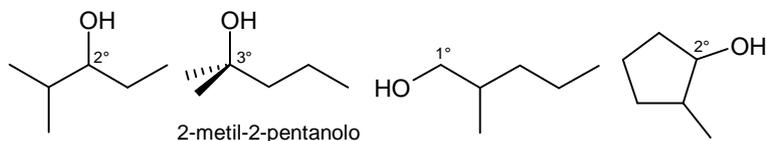
Al quarto posto c'è l'acido formico ( $\text{pK}_a$  3,7).

(Risposta A)

20. Indicare quale tra i seguenti alcoli non è ossidabile.
- A) 2-metil-3-pentanol  
B) 2-metil-2-pentanol  
C) 2-metil-1-pentanol  
D) 2-metil-ciclopentanol

### 20. Soluzione

Gli alcoli primari e secondari possono essere ossidati con facilità perchè hanno almeno un H da strappare sul carbonio che regge l'OH. Il loro legame C–OH diventa C=O e si formano rispettivamente acidi carbossilici e chetoni.



Gli alcoli terziari, come 2-metil-2-pentanol, non possono essere ossidati perchè non hanno un H da strappare sul C 3° e non possono formare il doppio legame C=O senza rompere un legame C–C. (Risposta B)

21. Il naftalene (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), idrocarburo policiclico aromatico, viene bruciato con un eccesso di ossigeno. Quanti grammi di ciascun prodotto si ottengono per combustione completa di 1,255 g di idrocarburo?

- A) 0,048 g di CO<sub>2</sub> e 0,356 g di H<sub>2</sub>O  
B) 4,31 g di CO<sub>2</sub> e 0,706 g di H<sub>2</sub>O  
C) 5,36 g di CO<sub>2</sub> e 0,987 g di H<sub>2</sub>O  
D) 0,036 g di CO<sub>2</sub> e 0,112 g di H<sub>2</sub>O

### 21. Soluzione

La reazione è:  $C_{10}H_8 + 12 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 4 H_2O$

La massa molare di C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> è: 120 + 8 = 128 g/mol. Le moli di naftalene sono: 1,255/128 = 0,0098 mol

Le moli di CO<sub>2</sub> sono: 0,098 mol. La MM di CO<sub>2</sub> è: 12 + 32 = 44 g/mol. La massa di CO<sub>2</sub> è: 0,098 · 44 = 4,31 g.

Le moli di H<sub>2</sub>O sono: 0,0098 · 4 = 0,0392 mol. La massa di H<sub>2</sub>O è: 0,0392 · 18 = 0,706 g. (Risposta B)

22. Un composto organico liquido è costituito solo da C, H e Cl. La composizione percentuale in massa è: C = 64,0%, H = 4,48%, e Cl = 31,5%. Calcolare la formula empirica del composto.

- A) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>      B) C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl      C) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl      D) CHCl<sub>3</sub>

### 22. Soluzione

In 100 g di composto le moli sono: C (64,0/12 = 5,33 mol); H (4,48/1 = 4,48 mol); Cl (31,5/35,35 = 0,8886 mol).

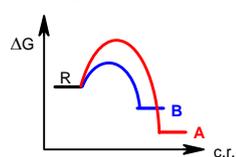
Dividendo per il valore minore si ottiene: C (5,33/0,8886 = 6 mol); H (4,48/0,8886 = 5); Cl (1 mol)

La formula minima del composto è C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. (Risposta C)

23. Una reazione, a partire da un generico reagente R, può dare due differenti prodotti A e B. L'energia di attivazione che porta ad A è maggiore di quella che porta a B mentre  $|\Delta G_{R \rightarrow A}| > |\Delta G_{R \rightarrow B}|$ . In base a queste informazioni si può dedurre che:

- A) ad alte temperature si ottiene prevalentemente A in quanto la reazione è sotto controllo cinetico  
B) ad alte temperature si ottiene prevalentemente B in quanto la reazione è sotto controllo cinetico  
C) ad alte temperature si ottiene prevalentemente A in quanto la reazione è sotto controllo termodinamico  
D) ad alte temperature si ottiene prevalentemente B in quanto la reazione è sotto controllo termodinamico

### 23. Soluzione



Le due reazioni sono  $R \rightarrow A$  e  $R \rightarrow B$ .

La reazione che forma A ha un'energia di attivazione maggiore e un  $|\Delta G|$  maggiore.

Ad alta temperatura il prodotto A è favorito perchè le reazioni diventano reversibili e quindi si forma in maggior quantità il prodotto più stabile (controllo termodinamico).

A bassa temperatura non c'è equilibrio termodinamico quindi si ottiene in maggior quantità il prodotto B perchè si forma più velocemente (controllo cinetico). (Risposta C)

24. L'elettronvolt (eV) è una delle unità di misura:

- A) della potenza      B) della temperatura      C) dell'energia      D) della forza

### 24. Soluzione

L'elettronvolt è una delle unità di misura dell'energia. Indica l'energia assunta da un elettrone accelerato in un campo elettrico di 1 Volt. E' un'energia molto piccola usata soprattutto in campo atomico. (Risposta C)

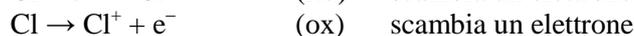
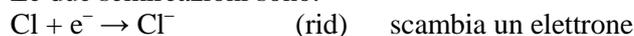
25. Indicare i coefficienti stechiometrici, in ordine sparso, necessari a bilanciare la seguente reazione di disproporzionamento:



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

### 25. Soluzione

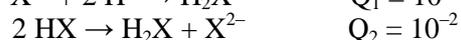
Le due semireazioni sono:



La reazione è già bilanciata dal punto di vista redox, restano da bilanciare sole le cariche:



26. Un acido diprotico  $\text{H}_2\text{X}$  presenta i seguenti equilibri:

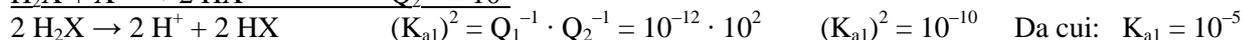
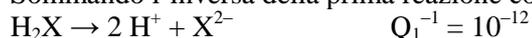


Determinare le costanti acide  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  di  $\text{H}_2\text{X}$ .

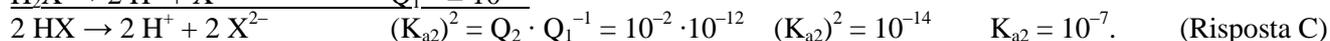
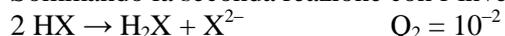
- A)  $K_{a1} = 10^{-4}$ ,  $K_{a2} = 10^{-9}$   
 B)  $K_{a1} = 10^{-8}$ ,  $K_{a2} = 10^{-12}$   
 C)  $K_{a1} = 10^{-5}$ ,  $K_{a2} = 10^{-7}$   
 D)  $K_{a1} = 10^{-6}$ ,  $K_{a2} = 10^{-8}$

### 26. Soluzione

Sommando l'inversa della prima reazione con l'inversa della seconda si ottiene:

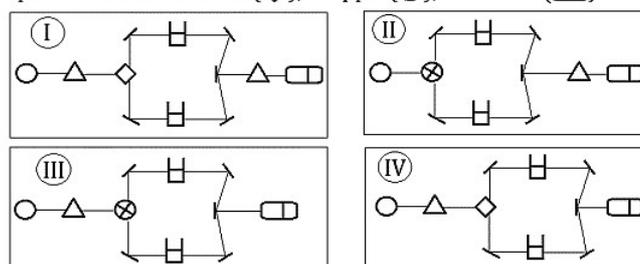


Sommando la seconda reazione con l'inversa della prima si ottiene:



27. Indicare lo schema dei componenti di uno spettrofotometro UV-Vis.

Legenda: sorgente( $\bigcirc$ ); monocromatore( $\triangle$ ); cella( $\text{H}$ );  
 specchio semiriflettente( $\diamond$ ); chopper( $\otimes$ ); rivelatore( $\square$ )



- A) I  
 B) II  
 C) III  
 D) IV

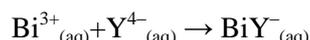
### 27. Soluzione

Per mandare il raggio una volta sulla cella di misura e una volta sulla cella di riferimento serve un chopper, uno specchio rotante a settori (A e D errate)

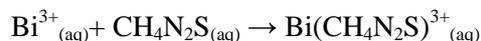
La luce che arriva alle celle deve essere già monocromatica per evitare di investire con troppa energia il campione, quindi, il monocromatore va posto prima delle celle.

(Risposta C)

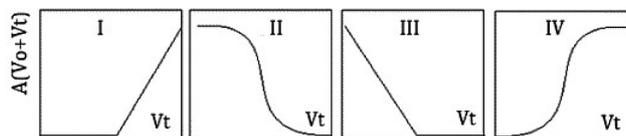
28. Una soluzione di  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  con volume iniziale  $V_0$  viene titolata con una soluzione di EDTA ( $\text{Y}^{4-}_{(\text{aq})}$ ) 0,0100 M, secondo la reazione:



Si utilizza la tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) come indicatore, in quanto forma un complesso  $\text{Bi}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})^{3+}_{(\text{aq})}$  che assorbe a 410 nm:



Il complesso  $\text{BiY}^{-}_{(\text{aq})}$  è più stabile del complesso  $\text{Bi}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})^{3+}_{(\text{aq})}$ . La titolazione viene condotta misurando l'assorbanza (A) della soluzione a 410 nm in funzione del volume di EDTA (volume titolante  $V_t$ ). Indicare la variazione della grandezza  $A(V_0+V_t)$  in funzione di  $V_t$ .



- A) I                      B) II                      C) III                      D) IV

### 28. Soluzione

All'inizio della titolazione, in soluzione troviamo il complesso  $\text{Bi}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})^{3+}$  che assorbe a 410 nm, quindi l'assorbanza all'inizio deve essere alta per poi abbassarsi durante la titolazione (A e D errate).

Il grafico II assomiglia a quello di una titolazione acido base nel quale il punto equivalente è a metà del salto di pH, mentre qui vogliamo misurare l'esaurirsi dell'assorbimento a 410 nm (B errata).

Dalla legge di Beer ( $A = \epsilon l C$ ) si vede che l'assorbanza è proporzionale alla concentrazione:  $A = k C$ .

Dato che la concentrazione varia col volume, si può scrivere:  $A = k (n/V)$  da cui  $AV = k n$ .

Quindi il prodotto dell'assorbanza per il volume:  $A(V_0+V_t)$  è proporzionale alle moli di complesso presenti.

Queste diminuiscono linearmente durante la titolazione come nel grafico III. (Risposta C)

29. Un punto isobestico è osservabile:

- A) in uno spettro di una miscela di coloranti                      B) in una titolazione seguita mediante UV-Vis  
C) in una titolazione con indicatore cromatico acido-base                      D) nessuna delle precedenti

### 29. Soluzione

Il punto isobestico è quel valore di lunghezza d'onda al quale si intersecano le curve dei coefficienti di estinzione molare di due specie colorate in equilibrio tra loro (come le due forme acido-base di un indicatore). L'assorbanza misurata nel punto isobestico delle due specie in equilibrio è legata alla loro concentrazione complessiva e non dipende dalla posizione dell'equilibrio. In una titolazione, per misurare la variazione di assorbimento dell'indicatore è necessario operare lontano dal punto isobestico. (Risposta B)

30. L'analisi dei dati sperimentali ottenuti è fondamentale per dare un risultato attendibile. A tal riguardo talvolta si utilizza il Q-test (o test di Dixon). Quest'ultimo ha lo scopo di:

- A) decidere se un dato può essere scartato o meno                      B) ottenere una stima della deviazione standard  
C) determinare l'errore di una misura                      D) determinare la frequenza di un valore

### 30. Soluzione

Il Q-test è un test statistico che si usa per decidere se un dato sperimentale può essere scartato perché esce dall'intervallo di variazioni accettato. (Risposta A)

31. Per l'analisi degli anioni in cromatografia ionica (IC) la fase stazionaria del soppressore:

- A) presenta carica positiva                      B) presenta carica negativa  
C) è rigenerata da una soluzione di NaOH diluita                      D) è rigenerata da una soluzione di NaOH concentrata

### 31. Soluzione

Nella cromatografia a scambio ionico, se si vogliono analizzare gli anioni, si usa una colonna di separazione a scambio di anioni seguita da una seconda colonna a scambio di cationi, detta di soppressione che ha il compito di sopprimere gli ioni negativi dell'eluente tamponato. La prima colonna (con ioni ammonio legati ad  $\text{OH}^-$ ) trattiene gli anioni come  $\text{Cl}^-$ . Gli ioni  $\text{OH}^-$  rilasciati e gli ioni bicarbonato del tampone vengono convertiti dalla seconda colonna (con gruppi solfonici legati ad  $\text{H}^+$ ) in acqua e  $\text{CO}_2$  e così non alterano la conducibilità.

La fase stazionaria della colonna di soppressione contiene gruppi solfonici negativi. (Risposta B)

**32.** Determinare la massa di glicole etilenico ( $C_2H_6O_2$ ) che bisogna aggiungere a 3,0 kg di acqua per abbassarne il punto di congelamento di 4 °C. La costante crioscopica dell'acqua vale  $1,86 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ . Assumere che la soluzione abbia comportamento ideale.

- A) 40 g  
B) 0,130 kg  
C) 130 g  
D) 0,4 kg

**32. Soluzione**

L'abbassamento crioscopico è governato dalla relazione:  $\Delta T = k m$  quindi:  $m = \Delta T/k = 4/1,86 = 2,15 \text{ mol/kg}$   
In 3 kg servono:  $2,15 \cdot 3 = 6,45 \text{ mol}$  di glicole. La massa molare di  $C_2H_6O_2$  è:  $24 + 6 + 32 = 62 \text{ g/mol}$ .  
La massa di glicole da aggiungere è:  $62 \cdot 6,45 = 400 \text{ g}$ . (Risposta D)

**33.** Calcolare il valore della costante di equilibrio della reazione, a 25 °C:  $AB + B \rightarrow AB_2$   
sapendo che le energie di Gibbs standard di formazione di AB e  $AB_2$  valgono  $-500 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-520 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- A)  $K = 3190$   
B)  $K = 1,2$   
C)  $K = 8 \cdot 10^{-8}$   
D)  $K = 0,15$

**33. Soluzione**

Il  $\Delta G^\circ$  della reazione è dato da:  $\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ prodotti} - \Delta G_f^\circ \text{ reagenti} = -520 - (-500 + 0) = -20 \text{ kJ/mol}$   
Da:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si ottiene:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = 20000/(8,314 \cdot 298) = 8,072$   $K = 3205$ . (Risposta A)

**34.** Una reazione del primo ordine ha un'energia di attivazione di  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  e un fattore pre-esponenziale di  $8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , a quale temperatura il tempo di dimezzamento è di 10 giorni?

- A) 31 °C  
B) 412 °C  
C) 263 °C  
D) 139 °C

**34. Soluzione**

L'equazione cinetica del 1° ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A)/t$   
Dopo un tempo di dimezzamento  $(A_0/A) = 2$  quindi:  $k = \ln 2/t_{1/2} = \ln 2/(10 \cdot 24 \cdot 3600)$  da cui:  $k = 8,02 \cdot 10^{-7}$   
L'equazione di Arrhenius è:  $k = A e^{-(E/RT)}$  quindi:  $e^{(E/RT)} = A/k$  da cui:  $E/RT = \ln(A/k)$   
da cui:  $T = E/R \ln(A/k)$   $T = 150000/8,314 \ln(8 \cdot 10^{12}/8,02 \cdot 10^{-7}) = 412 \text{ K} = 139 \text{ } ^\circ\text{C}$ . (Risposta D)

**35.** 5,00 kg di propano vengono bruciati, in presenza di ossigeno in quantità stechiometrica, in un contenitore di  $10 \text{ m}^3$ . La reazione va a completezza formando solo biossido di carbonio ed acqua, e raggiungendo la T di 250 °C. Calcolare la pressione all'interno del contenitore alla fine della reazione ( $P_1$ ). Il contenitore viene in seguito raffreddato a 25 °C. Quale valore assume la pressione ( $P_2$ )? La tensione di vapore dell'acqua a 250 e 25 °C è di 3900 kPa e 3100 Pa, rispettivamente.

- A)  $P_1 = 3,45 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $P_2 = 8,43 \cdot 10^4 \text{ Pa}$   
B)  $P_1 = 3,45 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $P_2 = 1,97 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
C)  $P_1 = 1,48 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $P_2 = 8,43 \cdot 10^4 \text{ Pa}$   
D)  $P_1 = 9,9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ;  $P_2 = 5,6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

**35. Soluzione**

La reazione è:  $C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$   
Moli (mol)      113,6                      340,9    454,55  
MM (g/mol)      44  
Massa (g)        5000

La massa molare del propano  $C_3H_8$  è:  $3 \cdot 12 + 8 = 44 \text{ g/mol}$ . Le moli di propano sono:  $5000/44 = 113,6 \text{ mol}$

Le moli di  $CO_2$  sono:  $113,6 \cdot 3 = 340,9 \text{ mol}$ . Le moli di  $H_2O$  sono:  $113,6 \cdot 4 = 454,55 \text{ mol}$ .

Le moli finali di gas a 250 °C sono:  $340,9 + 454,55 = 795,45 \text{ mol}$ .

$P_1 = nRT/V = (795,45 \cdot 0,0821 \cdot 523)/10000 = 3,42 \text{ atm}$  ( $3,46 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).

Le moli finali di gas a 25 °C sono: 340,9 mol.

$P_2 = nRT/V = (340,9 \cdot 0,0821 \cdot 298)/10000 = 0,834 \text{ atm}$  ( $8,45 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ).

La pressione finale a 250 °C (523 K) è:

A 25° l'acqua è liquida, quindi, le moli

La pressione finale a 25 °C (298 K) è:

(Risposta A)

- 36.** Una reazione chimica viene condotta in forte eccesso di tutti i reagenti, tranne il reagente A. Vengono effettuati due esperimenti separati a partire da due concentrazioni iniziali differenti di A. Nel primo esperimento, in cui la concentrazione iniziale di A è  $9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , si trova un tempo di dimezzamento di 1 minuto e 34 secondi; nel secondo, in cui la concentrazione iniziale di A è  $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ , il tempo di dimezzamento è di 1 minuto. Qual è l'ordine di reazione relativamente ad A e quanto vale la costante cinetica?
- A) la reazione è del secondo ordine;  $k = 1,2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$       B) la reazione è del primo ordine;  $k = 1,2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 C) la reazione è del secondo ordine;  $k = 0,12 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$       D) la reazione è del primo ordine;  $k = 0,12 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

### 36. Soluzione

Nella cinetica del 1° ordine ( $v = kA$ ) si ottiene:  $k = v/A$  le dimensioni di k sono:  $[k] = (\text{M}/\text{t})/\text{M} = \text{t}^{-1}$   
 Nella cinetica del 2° ordine ( $v = kA^2$ ) si ottiene:  $k = v/A^2$  le dimensioni di k sono:  $[k] = (\text{M}/\text{t})/\text{M}^2 = \text{M}^{-1} \text{ t}^{-1}$   
 Le dimensioni di k ci dicono che la reazione del problema è del 2° ordine (B e D errate).  
 L'equazione cinetica del 2° ordine è:  $1/A - 1/A_0 = kt$  dopo un tempo di dimezzamento si ha:  $2/A_0 - 1/A_0 = kt$   
 quindi:  $1/A_0 = kt_{1/2}$  da cui:  $t_{1/2} = 1/kA_0$  (se  $A_0$  aumenta,  $t_{1/2}$  diminuisce, in accordo col problema)  
 $k = 1/(A_0 t_{1/2}) = 1/(9 \cdot 10^{-2} \cdot 94) = 0,12 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Oppure:  $k = 1/(1,4 \cdot 10^{-1} \cdot 60) = 0,12 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . (Risposta C)

- 37.** Le quantità di calore scambiate da un sistema in un processo a pressione costante ed in un processo a volume costante sono rispettivamente uguali a:
- A)  $\Delta U$  e  $\Delta H$  del sistema      B)  $\Delta H$  e  $\Delta U$  del sistema      C)  $\Delta H$  e  $\Delta A$  del sistema      D)  $\Delta H$  e  $\Delta G$  del sistema

### 37. Soluzione

A pressione costante il calore scambiato coincide col  $\Delta H$  (A errata), infatti:  $H = U + PV$   
 da cui:  $dH = dU + PdV + VdP$ . Con  $P = \text{cost}$   $dP = 0$  quindi:  $dH = dU + PdV = (dQ - PdV) + PdV = dQ$   
 A volume costante il calore scambiato coincide col  $\Delta U$  (C e D errate), infatti, per il primo principio:  $U = Q - W$   
 da cui:  $dU = dQ - PdV$  con  $V = \text{cost}$   $dV = 0$  quindi:  $dU = dQ$ . (Risposta B)

- 38.** Una macchina termica lavora secondo un ciclo di Carnot tra le temperature di  $85^\circ \text{C}$  e  $5^\circ \text{C}$ . Quanto è il calore minimo che la macchina deve prelevare per fornire un lavoro di  $4,00 \text{ kJ}$ ?
- A)  $12 \text{ kJ}$       B)  $8 \text{ kJ}$       C)  $4 \text{ kJ}$       D)  $18 \text{ kJ}$

### 38. Soluzione

Il rendimento del ciclo di Carnot è:  $\eta = W/Q_{\text{calda}}$  quindi:  $\eta = (Q_C - Q_F)/Q_C = (T_C - T_F)/T_C$   
 $\eta = 80/(85 + 273) = 0,2235$ . Quindi:  $Q_C = W/\eta$   $Q_C = 4,00/0,2235 = 17,9 \text{ kJ}$ . (Risposta D)

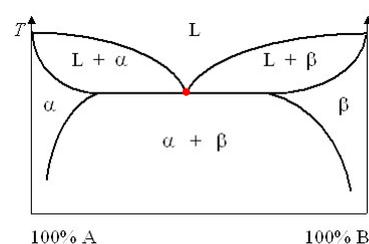
- 39.** A  $293 \text{ K}$ , le tensioni di vapore del benzene e del toluene sono  $10,1 \text{ kPa}$  e  $2,90 \text{ kPa}$ , rispettivamente. Una miscela di benzene e toluene contiene  $0,3$  moli di benzene e  $0,7$  moli di toluene. Qual è la sua tensione di vapore? Assumere che la miscela si comporti in modo ideale.
- A)  $3,03 \text{ kPa}$       B)  $7,06 \text{ kPa}$       C)  $2,03 \text{ kPa}$       D)  $5,06 \text{ kPa}$

### 39. Soluzione

La tensione di vapore parziale del benzene è:  $p_b = x_b P_b$   $p_b = 0,3 \cdot 10,1 = 3,03 \text{ kPa}$   
 La tensione di vapore parziale del toluene è:  $p_t = x_t P_t$   $p_t = 0,7 \cdot 2,9 = 2,03 \text{ kPa}$   
 La tensione di vapore totale sulla miscela è:  $p_b + p_t = 3,03 + 2,03 = 5,06 \text{ kPa}$ . (Risposta D)

- 40.** Il punto di fusione di una miscela eutettica è:
- A) più alto di quello di almeno una delle sostanze che compongono la miscela  
 B) più basso di quello di tutte le sostanze che compongono la miscela  
 C) più alto di quello di tutte le sostanze che compongono la miscela  
 D) più basso di quello di alcune sostanze che la compongono e più alto di quello di altre.

### 40. Soluzione



Una miscela eutettica (fonde bene, facile da fondere) è una miscela di più sostanze che ha un punto di fusione più basso di quello di ognuno dei componenti puri (puntino rosso qui a fianco). (Risposta B)

41. Se un gas è portato, a pressione costante, dalla temperatura di 80 °C fino a 200 °C, cosa si può prevedere sul suo potenziale chimico?
- A) il potenziale chimico decresce  
 B) il potenziale chimico aumenta  
 C) non si può prevedere il segno della variazione del potenziale chimico del gas  
 D) il potenziale chimico non cambia

#### 41. Soluzione

Il potenziale chimico si può interpretare come energia di Gibbs molare.

Derivando l'espressione dell'energia libera:  $G = H - PV$  dopo alcuni passaggi si ottiene:  $dG = VdP - SdT$ .

A pressione costante  $dP = 0$  L'espressione precedente diventa:  $dG = -SdT$

Se la temperatura aumenta,  $dG$  diminuisce (dato che  $S > 0$ ) e così anche il potenziale chimico. (Risposta A)

42. La costante cinetica per una data reazione del secondo ordine è  $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 15 °C, e  $9 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 30 °C. L'energia di attivazione è:

- A) 12 kJ mol<sup>-1</sup>      B) 15 J mol<sup>-1</sup>  
 C) 15 kJ mol<sup>-1</sup>      D) 20 kJ mol<sup>-1</sup>

#### 42. Soluzione

Dall'equazione di Arrhenius:  $k = A e^{-(E/RT)}$  si ottiene il fattore pre-esponenziale:  $A = k e^{(E/RT)}$ .

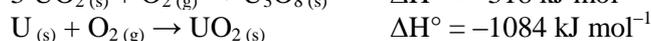
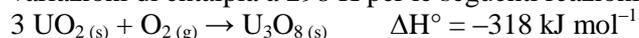
Operando a due temperature diverse ( $T_1 = 288 \text{ K}$ ;  $T_2 = 303 \text{ K}$ ) si ha:  $A = k_1 e^{(E/RT_1)} = k_2 e^{(E/RT_2)}$

Da cui:  $\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E}{RT_2} - \frac{E}{RT_1}}$  passando ai logaritmi:  $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{RT_2} - \frac{E}{RT_1}$   $R \ln \frac{k_1}{k_2} = E \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

sostituendo i dati:  $8,314 \ln \frac{6 \cdot 10^{-3}}{9 \cdot 10^{-3}} = E \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{288} \right)$   $8,314 \cdot (-0,405) = E \cdot (-1,719 \cdot 10^{-4})$

da cui:  $E = (8,314 \cdot 0,405) / 1,719 \cdot 10^{-4} = 19,6 \text{ kJ/mol}$ . (Risposta D)

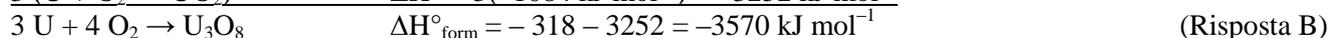
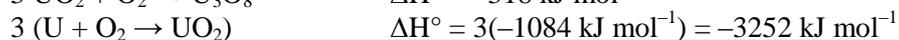
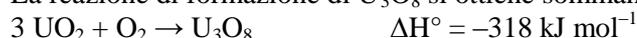
43. Indicare l'entalpia standard di formazione dell'ottaossido di triuranio  $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$  a 298 K, conoscendo le variazioni di entalpia a 298 K per le seguenti reazioni:



- A) -2934 kJ mol<sup>-1</sup>  
 B) -3570 kJ mol<sup>-1</sup>  
 C) -1402 kJ mol<sup>-1</sup>  
 D) -4206 kJ mol<sup>-1</sup>

#### 43. Soluzione

La reazione di formazione di  $\text{U}_3\text{O}_8$  si ottiene sommando la prima reazione al triplo della seconda:



44. Occorre smaltire un calore di 50 kJ s<sup>-1</sup> prodotto da un reattore. Come liquido di raffreddamento si utilizza acqua a 20 °C recuperata poi come vapore a 100 °C. Qual è la quantità minima di acqua che deve essere fornita all'impianto di raffreddamento ogni ora?

La capacità termica dell'acqua è 4,184 J K<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, mentre il suo  $\Delta_{\text{eb}}H^\circ$  è 2,317 kJ g<sup>-1</sup>.

- A) 570 g h<sup>-1</sup>  
 B) 68 kg h<sup>-1</sup>  
 C) 37 kg h<sup>-1</sup>  
 D) 48 kg h<sup>-1</sup>

#### 44. Soluzione

Il calore da smaltire in un'ora è:  $Q = 50 \cdot 3600 = 180 \cdot 10^6 \text{ J}$ . L'acqua assorbe il calore  $Q_1$  per scaldarsi da 20 °C a 100 °C e il calore  $Q_2$  per evaporare.  $Q_1 = m c \Delta T = m 4,184 \cdot 80 = 334,72 m$ .  $Q_2 = m \Delta H_{\text{eb}} = 2317 m$

$Q_1 + Q_2 = Q$   $334,72 m + 2317 m = 180 \cdot 10^6$   $m = 180 \cdot 10^6 / 2651,72 = 68 \text{ kg/h}$  (Risposta B)

45. La temperatura di fusione del gallio alla pressione atmosferica è 29,8 °C, ed il suo calore di fusione è 5,59 kJ mol<sup>-1</sup>. Quanto vale il ΔS di fusione?

- A) 18,4 J mol<sup>-1</sup>      B) 18,4 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>      C) 18,4 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>      D) 18,4 kJ mol<sup>-1</sup>

#### 45. Soluzione

Nel processo di fusione (a P e T costanti) le sue fasi sono in equilibrio (ΔG = 0). Quindi: ΔG = ΔH - TΔS = 0 da cui ΔS = ΔH/T      ΔS = 5590/(273 + 29,8) = 18,46 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. (Risposta C)

46. Un gas si espande da 2,00 a 4,00 m<sup>3</sup> contro una pressione costante di 50 kPa. Volendo mantenere costante la sua temperatura, quanto calore deve essere fornito dall'ambiente circostante?

- A) 250 kJ      B) 100 kJ      C) 50 kJ      D) 200 kJ

#### 46. Soluzione

Se il gas si espande a temperatura costante, mantiene costante la sua energia interna. Dal primo principio sappiamo che: ΔU = Q - W (calore assorbito - lavoro fatto) se ΔU = 0 allora Q = W

Il lavoro fatto nell'espansione a P costante è immediato: W = P ΔV = 50 · 2 = 100 kJ. (Risposta B)

47. La sintesi di poliuretani a partire da diisocianati e dioli si può definire come:

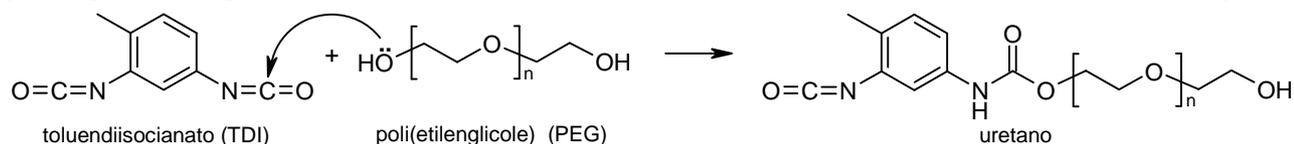
- A) una poliaddizione con meccanismo a catena      B) una poliaddizione con meccanismo a stadi  
C) una policondensazione con meccanismo a catena      D) una policondensazione con meccanismo a stadi

#### 47. Soluzione

In una policondensazione due monomeri che si uniscono espellono una piccola molecola come H<sub>2</sub>O o HCl.

In una poliaddizione due monomeri si uniscono senza espellere piccole molecole. E' questo il caso, per esempio, della poliaddizione dell'etilene per formare polietilene. Vi sono, però, anche poliaddizioni che non coinvolgono alcheni e che danno prodotti che si sarebbero potuti ottenere anche per policondensazione. Per ottenere questo, è sufficiente che la molecola che dovrebbe perdere H<sub>2</sub>O si presenti alla sintesi in forma disidratata. Questo è il caso della poliaddizione con apertura di anello che trasforma ε-caprolattame in nylon-6 (una poliammide), o della poliaddizione con attacco all'isocianato che trasforma un diisocianato in poliuretano (C e D errate)

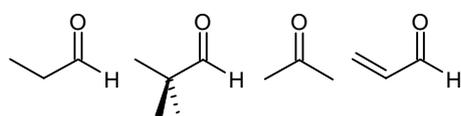
Mentre la sintesi del nylon-6 è una reazione a catena (ha un inizio, una propagazione e una terminazione), la sintesi del poliuretano è a stadi perchè ogni diolo può reagire con un diisocianato fin dall'inizio senza bisogno di una reazione di inizio. Le catene crescono tutte progressivamente e si possono anche unire tra loro, così le catene più lunghe si ottengono solo verso la fine. (Risposta B)



48. Quale dei seguenti composti NON è un componente appropriato in reazioni di condensazione aldolica?

- A) propanale      B) 2,2-dimetilpropanale      C) acetone      D) propenale

#### 48. Soluzione

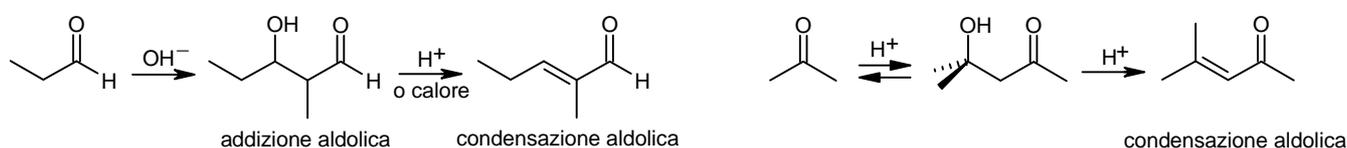


La reazione di condensazione aldolica avviene solo con aldeidi e chetoni che possiedono alfa-idrogeni acidi e possono formare enoli o enolati.

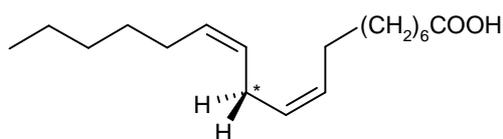
Tra le molecole date la sola che non ha α-idrogeni è 2,2-dimetilpropanale che non può formare enolati e non può dare condensazione aldolica.

Un'altra molecola che non può formare enolati è il propenale nel quale l'alfa-idrogeno è vinilico e non è acido perchè non può sfruttare la risonanza col carbonile che è già coniugato col doppio legame. (Risposte B e D)

Tra le molecole date la sola che reagisce facilmente è il propanale: dà sia addizione aldolica (in ambiente basico) che condensazione aldolica (in ambiente acido). Infine l'acetone, poco reattivo, non dà addizione aldolica, ma dà solo condensazione aldolica in ambiente acido.



49. L'acido linoleico mostrato qui sotto è molto suscettibile a fenomeni di autossidazione radicalica per la presenza di un carbonio metilenico bis-allilico (indicato dall'asterisco). Qual è la spiegazione corretta di questa suscettibilità?



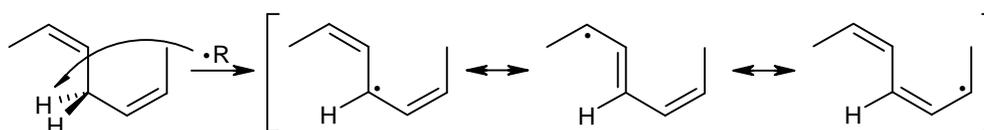
- A) il legame C-H al carbonio bis-allilico ha una bassa energia di dissociazione  
 B) il legame C-H al carbonio bis-allilico ha una elevata energia di dissociazione  
 C) il legame C-H al carbonio bis-allilico è il più stericamente accessibile all'ossigeno  
 D) la posizione bis-allilica è molto reattiva per l'elevata simmetria

#### 49. Soluzione

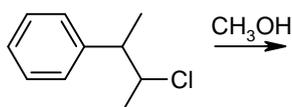
Le affermazioni C e D sono prive di significato, mentre la B è errata.

Gli atomi di idrogeno bis-allilici possono essere strappati con più facilità dei normali idrogeni allilici perché formano un radicale stabilizzato dalla risonanza con entrambi i gruppi allilici.

(Risposta A)



50. Qual è il prodotto prevedibile della metanolisi del 2-cloro-3-fenilbutano?

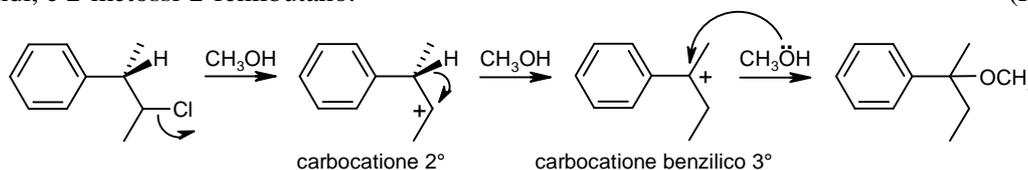


- A) B) C) D)

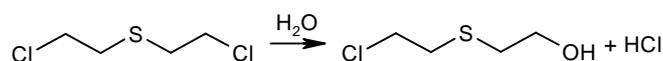
#### 50. Soluzione

Gli alogenuri alchilici possono dare reazioni  $S_N1$  in solventi polari se possono formare carbocationi stabili.

In questo caso si forma inizialmente un carbocatione secondario, ma questo si può trasformare in carbocatione benzilico terziario (molto stabile) con una semplice trasposizione 1,2 di idruro. Il prodotto principale della reazione, quindi, è 2-metossi-2-fenilbutano. (Risposta B)



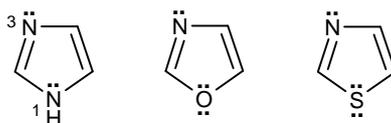
51. Le mostarde solforate reagiscono molto rapidamente con l'acqua liberando HCl. Nonostante la presenza di un alogenuro primario, la reazione ha le caratteristiche cinetiche tipiche di una  $S_N1$  (la velocità di reazione dipende unicamente dalla concentrazione della mostarda). Come si spiega questa evidenza?



- A) si forma un intermedio carbocationico stabilizzato dallo zolfo  
 B) lo zolfo partecipa come gruppo vicinale nella scissione del legame carbonio-cloro  
 C) si forma un intermedio carbocationico stabilizzato dal secondo atomo di cloro  
 D) la formazione dell'HCl favorisce il meccanismo  $S_N1$



54. Nell'ambito degli 1,3-azoli, il doppietto elettronico sull'azoto in posizione 3 conferisce all'imidazolo una basicità di gran lunga superiore a quella dell'ossazolo e tiazolo. Quale tra le seguenti affermazioni spiega in maniera corretta questo fenomeno?



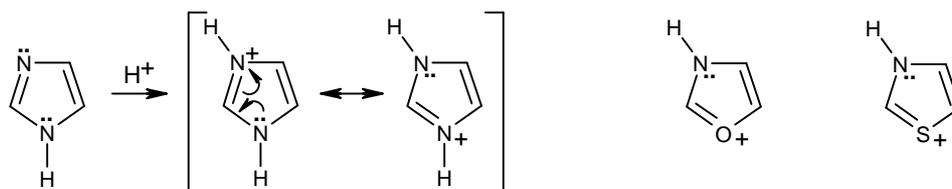
- A) a differenza dal tiazolo e dell'ossazolo, la coppia solitaria sull'azoto in posizione 3 dell'imidazolo non fa parte del sestetto aromatico.  
 B) l'aumento di basicità dell'imidazolo è dovuto alla stabilità del catione imidazolinio, ibrido di due strutture di risonanza equivalenti.  
 C) la presenza di un secondo doppietto di elettroni sull'ossigeno per l'ossazolo e sullo zolfo per il tiazolo esercita un effetto elettronattrattore sul doppietto dell'azoto in posizione 3.  
 D) l'ossigeno e lo zolfo creano una distorsione sterica dell'anello che rende meno disponibile il doppietto dell'azoto in posizione 3.

#### 54. Soluzione

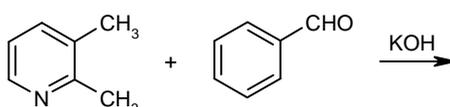
La coppia solitaria sull'azoto in posizione 3 non fa parte del sestetto aromatico in nessuna delle 3 molecole (A errata). Anche le affermazioni C e D sono palesemente errate. Resta solo l'affermazione B.

In effetti lo ione imidazolinio è stabilizzato da due forme di risonanza identiche, ma spesso osservazioni di questo tipo sono aleatorie (vedi le forme di risonanza identiche del cicloottatetraene). (Risposta B)

Io noterei piuttosto che le forme di risonanza che vedono la carica positiva in posizione 1 sono meno importanti nell'ossazolo perchè l'ossigeno (più elettronegativo) dona meno volentieri elettroni, nel tiazolo per la scarsa forza dei doppi legami C=S.



55. Prevedere quale sarà il prodotto principale della seguente reazione:



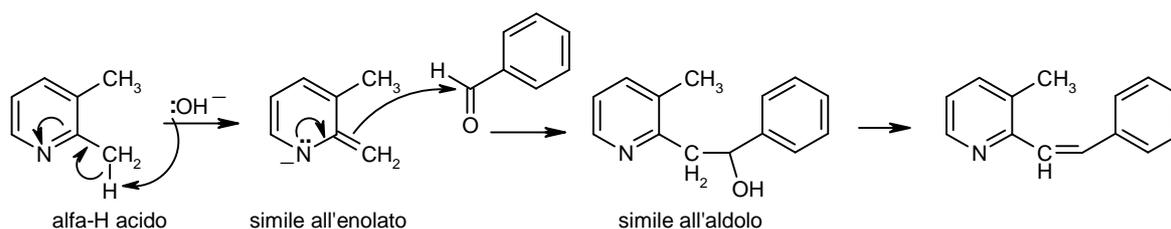
- A) B) C) D)

#### 55. Soluzione

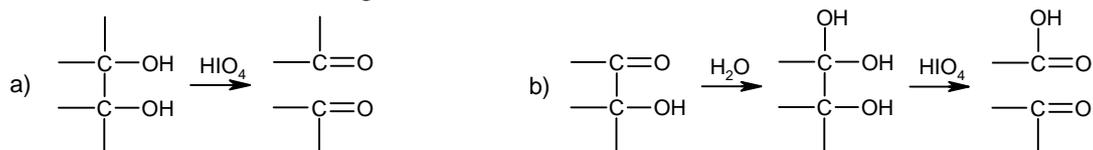
Il metile in posizione 2 nella 2,3-dimetilpiridina ha idrogeni che si trovano in posizione alfa rispetto al gruppo C=N e quindi sono leggermente acidi e possono essere strappati dall' $\text{OH}^-$  formando un analogo dell'enolato di un'aldeide.

L'enolato attacca il carbonile della benzaldeide che, non avendo alfa idrogeni, può solo essere attaccata.

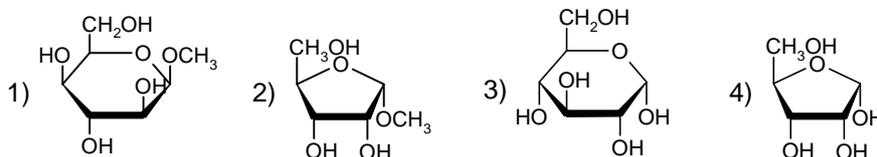
Si forma un intermedio simile ad un aldolo che subito perde acqua formando un doppio legame coniugato con entrambi gli anelli. (Risposta A)



**56.** L'acido periodico induce la scissione ossidativa del legame C-C di un diolo vicinale (a), e anche degli alfa-idrossichetoni e alfa-idrossialdeidi (b), e si dimostra utile nella determinazione della struttura dei carboidrati, consentendo di dare informazioni utili sugli anelli dei carboidrati.



Sulla base di quanto detto, quale delle seguenti molecole consuma 2 equivalenti di acido periodico?



A) 1 e 4

B) 3

C) 2 e 4

D) 1

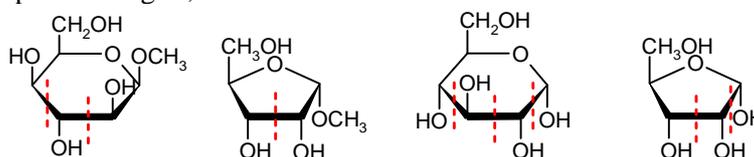
### 56. Soluzione

I punti di taglio dell'acido periodico nei quattro anelli sono indicati qui sotto da segmenti rossi tratteggiati.

Gli zuccheri 1 e 4 hanno due punti di taglio e consumano due equivalenti di acido periodico.

Lo zucchero 2 ha un solo punto di taglio, lo zucchero 3 ne ha tre.

(Risposta A)



**57.** L'elettroforesi è un processo per la separazione dei composti in base alle loro cariche, e trova applicazione nella separazione di miscele di amminoacidi e proteine. L'elettroforesi di una miscela di lisina (p.i. = 9,74), istidina (p.i. = 7,64), cisteina (p.i. = 5,02) e tirosina (p.i. = 5,63) viene effettuata a pH 7,64.

Qual è il comportamento di ciascun amminoacido in queste condizioni?

A) cisteina e tirosina migrano verso l'elettrodo negativo, la lisina verso l'elettrodo positivo e l'istidina non si muove dal punto di origine

B) cisteina e tirosina migrano verso l'elettrodo positivo, la lisina verso l'elettrodo negativo e l'istidina non si muove dal punto di origine

C) lisina e istidina migrano verso l'elettrodo negativo, tirosina e cisteina verso l'elettrodo positivo

D) cisteina e tirosina migrano verso l'elettrodo positivo, mentre istidina e lisina non si muovono dal punto di origine

### 57. Soluzione

9,74    7,64    5,63    5,02  
Lys    His    Tyr    Cys

La carica netta di un amminoacido è zero quando il pH è uguale al punto isoelettrico. A pH 7,64 l'istidina ha carica netta zero e non si muove durante l'elettroforesi. Se il pH è più acido del punto isoelettrico gli amminoacidi hanno carica netta positiva. Questo accade con la lisina che quindi si muove verso il polo negativo.

Se il pH è più basico del loro punto isoelettrico, gli amminoacidi hanno carica netta negativa.

Questo accade con tirosina e cisteina che quindi si muovono verso il polo positivo.

(Risposta B)

**58.** Nella spettrometria di massa a tempo di volo (TOF-MS) ioni con differente rapporto massa/carica, ma dotati della stessa energia cinetica, arrivano al rivelatore in base al tempo impiegato ad attraversare un tubo rettilineo (tempo di volo). Disporre in ordine crescente i seguenti cationi monovalenti di differente grandezza (m/z) in relazione ai loro tempi di volo:

m/z: 355, 240, 678 e 515.

A) 355 &lt; 240 &lt; 678 &lt; 515

B) 240 &lt; 355 &lt; 515 &lt; 678

C) 678 &lt; 515 &lt; 355 &lt; 240

D) 240 &lt; 355 &lt; 678 &lt; 515

### 58. Soluzione

Dato che tutti gli ioni hanno la stessa energia cinetica ( $E = \frac{1}{2} mv^2$ ), il tempo di volo minore è quello dello ione più leggero (piccola massa, grande velocità) (A e C errate).

L'ordine crescente delle masse (e dei tempi di volo) è: 240 < 355 < 515 < 678.

(Risposta B)

59. La risoluzione di un racemo può essere realizzata utilizzando diversi approcci sperimentali. Indicare quale tra le seguenti procedure NON è corretta.

- A) reazione con un agente chirale e successiva separazione chimico-fisica
- B) separazione degli enantiomeri tramite cromatografia chirale
- C) cristallizzazione frazionata con l'utilizzo di solventi polari aprotici
- D) reazione con catalizzatori chirali enantiomericamente puri

### 59. Soluzione

Una soluzione racemica contiene quantità identiche di due enantiomeri. Questi hanno le stesse proprietà chimico-fisiche e hanno comportamento identico in ogni reazione con sostanze non chirali. Per separare i due enantiomeri, si devono far interagire con sostanze chirali come è descritto nelle risposte A, B e D.

La cristallizzazione frazionata in solventi polari aprotici, invece, li vedrà precipitare insieme. (Risposta C)

60. Stabilire quale delle seguenti affermazioni è ERRATA.

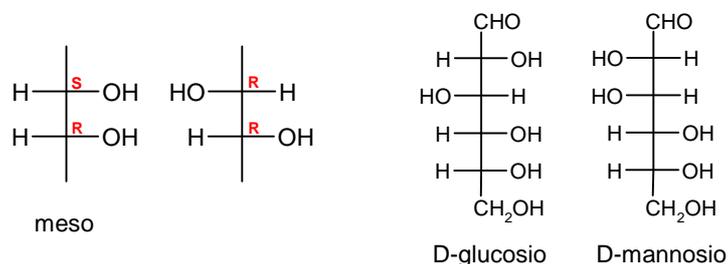
- A) la chiralità di una molecola è indipendente dalla presenza di carboni asimmetrici.
- B) una miscela 1:1 di due stereoisomeri è otticamente inattiva.
- C) gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  in soluzione di due enantiomeri sono sovrapponibili.
- D) il numero di segnali dello spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  di un composto meso è sempre inferiore al numero totale dei suoi atomi di carbonio.

### 60. Soluzione

La miscela 1:1 di due enantiomeri viene chiamata miscela racemica ed è otticamente inattiva perchè il potere rotatorio del primo enantiomero è bilanciato da un uguale e contrario potere rotatorio del secondo.

La miscela 1:1 di due stereoisomeri può benissimo essere otticamente attiva se almeno uno dei due è chirale. Per esempio un composto meso S,R (otticamente inattivo) e il suo diastereoisomero R,R (otticamente attivo) formano soluzioni otticamente attive.

Nello stesso modo la miscela 1:1 di D-glucosio e D-mannosio (due diastereoisomeri epimeri sul C-2 entrambi otticamente attivi, ma in modo diverso) è otticamente attiva perchè il potere rotatorio del primo non è bilanciato da un uguale e contrario potere rotatorio del secondo. (Risposta B)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato