

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

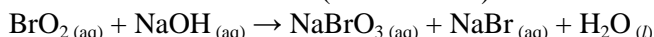
1. Soluzione

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

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

(Risposta C)

2. BrO_2 reagisce con NaOH in accordo con la reazione (da bilanciare):

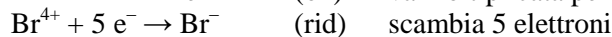


Calcolare i grammi di NaBrO_3 che si formano da 3,36 g di BrO_2 e dalla quantità opportuna di NaOH sapendo che la resa della reazione è 88,7%.

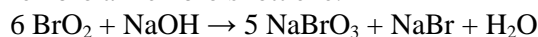
- A) 3,35 B) 5,89 C) 0,225 D) 2,11

2. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



La massa molare di BrO_2 è: $79,9 + 32 = 111,9 \text{ g/mol}$. Le moli di BrO_2 sono: $3,36/111,9 = 0,0300 \text{ mol}$.

Le moli di NaBrO_3 sono: $(5/6) \cdot 0,0300 = 0,0250 \text{ mol}$. La MM di NaBrO_3 è: $23 + 79,9 + 48 = 150,9 \text{ g/mol}$.

La resa teorica di 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) PO_2 B) P_2O_3 C) P_2O_5 D) P_2O

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: P_2O_5 .

(Risposta C)

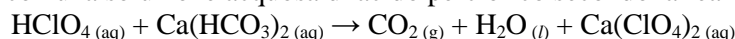
5. Quali orbitali ibridi sono utilizzati dall'atomo di zolfo nel composto SF_6 ?

- A) sp^2d^3 B) sp^3d^2 C) sp^3d^3 D) p^3d^3

5. Soluzione

Per realizzare i 6 legami di 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 sp^3d^2 con struttura ottaedrica. (Risposta B)

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

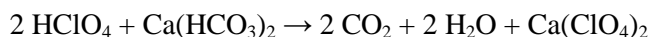


mettendo a reagire quantità stechiometriche di entrambi i reagenti si sviluppano 1273,5 mL di CO_2 misurati a 273 K e $1,0 \cdot 10^5$ Pa. Calcolare da quanti grammi di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ si è partiti.

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

6. Soluzione

La reazione bilanciata è:



La pressione è: $1,0/1,013 = 0,987$ atm. Le moli di 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

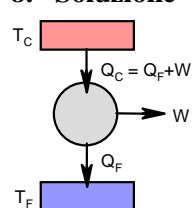
7. Soluzione

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 ΔG 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:

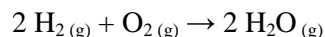
- A) zero B) uno C) due D) lo stesso determinato per B.

10. Soluzione

Se B è in forte difetto, la concentrazione di A è in forte eccesso e la velocità di reazione dipende solo da B:

$v = k [B]^n$. La reazione è di ordine zero rispetto ad A. (Risposta A)

11. La reazione di formazione dell'acqua



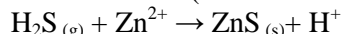
è esotermica. Si può quindi concludere che:

- 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 $273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 mg/m^3 in uscita dal camino. $[\text{PM}(\text{ZnS}) = 97,4, \text{PM}(\text{H}_2\text{S}) = 34,08]$.

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

12. Soluzione

La reazione è: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{ZnS}(\text{s}) + 2 \text{H}^+$

Le mmoli di ZnS sono: $2,25/97,4 = 23,1 \text{ mmol}$ (ZnS e H_2S). La massa di H_2S è: $23,1 \cdot 34,08 = 787,3 \text{ mg}$.

La concentrazione di H_2S è: $787,3/21,5 = 36,6 \text{ mg}/\text{m}^3$. (Risposta A)

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

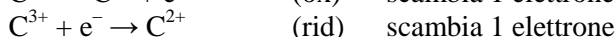
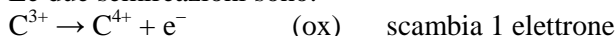


Calcolare le moli di $\text{CO}(\text{g})$ che si ottengono da $1,50$ moli di ossalato di potassio.

- 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 CO , quindi si ottengono $1,5 \text{ mol}$ di CO . (Risposta D)

14. La concentrazione di $\text{NH}_3(\text{g})$ in un reparto industriale è $17,50 \text{ mg}/\text{m}^3$ (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 NH_3 su 10^6 volumi di aria). $[\text{PM}(\text{NH}_3) = 17,03]$

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

14. Soluzione

La concentrazione di NH_3 in ppm corrisponde a mL/m^3 . Le mmoli di NH_3 su m^3 sono: $17,50/17,03 = 1,028 \text{ mmol}$.

Il volume di 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 Ca^{2+} e 18,4 mg/L di 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 Ca^{2+} sono: $37,7/40,08 = 0,9406$ mmol/L.

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

I mg/L 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 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 SO_2 .

Le moli di H_2O sono: $10 - 0,173 = 9,827$ mol. La massa di H_2O è: $9,827 \cdot 18,02 = 177,08$ g.

La massa di 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 SO_2 è: $11,08/188,16 = 5,89\%$.

(Risposta X)

Se si calcola (erroneamente) la percentuale come (massa SO_2)/(massa H_2O) si ottiene: $11,08/177,08 = 6,26\%$

17. 45,0 mL di una soluzione di H_3PO_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 H^+ di H_3PO_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 H_3PO_4 è: $M = n/V = 1,266/45,0 = 0,028$ M.

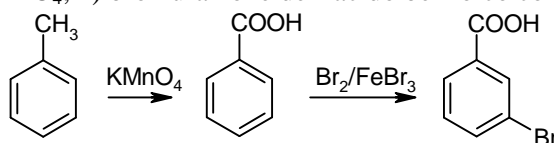
(Risposta B)

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

- A) HBr e poi KMnO_4 B) KMnO_4 e poi $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$
C) $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ e poi KMnO_4 D) KMnO_4 e poi HBr

18. Soluzione

Per introdurre il bromo in posizione meta non si può partire da toluene (orto-para orientante), ma la reazione va fatta sull'acido benzoico (disattivante e meta orientante). La sequenza di reazioni è quindi: 1) ossidazione del toluene ad acido benzoico con 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 tra questi è l'acido nitrico HNO_3 ($\text{pK}_a = -1,4$) a cui spetta il quinto posto (C errata).

Il composto meno acido di tutti è il metano (pK_a 60) che va al primo posto (B e D errate).

Il cloroformio (pK_a 15,7), che può stabilizzare la carica negativa di CCl_3^- grazie all'effetto elettron-attrattore dei tre atomi di cloro, è più acido del metano e va al secondo posto.

Al terzo posto c'è il metanolo (pK_a 15,5) che ha un'acidità simile a quella dell'acqua, ma pericolosamente vicina a quella del cloroformio.

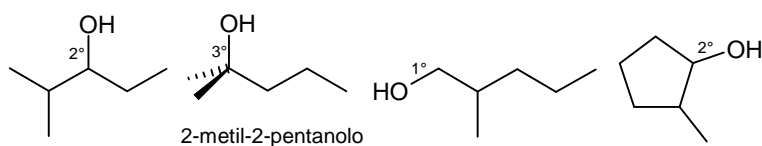
Al quarto posto c'è l'acido formico (pK_a 3,7).

(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 relativa facilità formando un doppio legame C=O



perchè hanno almeno un H da strappare sul carbonio che regge l'OH.

Gli alcoli terziari come 2-metil-2-pentanol non possono essere ossidati perchè non possono formare il doppio legame C=O senza rompere un legame C-C. (Risposta B)

21. Il naftalene ($C_{10}H_8$), 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_2 e 0,356 g di H_2O
 B) 4,31 g di CO_2 e 0,706 g di H_2O
 C) 5,36 g di CO_2 e 0,987 g di H_2O
 D) 0,036 g di CO_2 e 0,112 g di H_2O

21. Soluzione

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

La massa molare di $C_{10}H_8$ è: $120 + 8 = 128$ g/mol. Le moli di naftalene sono: $1,255/128 = 0,0098$ mol

Le moli di CO_2 sono: 0,098 mol. La MM di CO_2 è: $12 + 32 = 44$ g/mol. La massa di CO_2 è: $0,098 \cdot 44 = 4,31$ g.

Le moli di H_2O sono: $0,0098 \cdot 4 = 0,0392$ mol. La massa di H_2O è: $0,0392 \cdot 18 = 0,706$ 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_2Cl_2 B) C_4H_5Cl C) C_6H_5Cl D) $CHCl_3$

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).

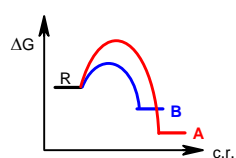
Dividendo per il valore minore si ottiene: C ($5,33/0,8886 = 6$ mol); H ($4,48/0,8886 = 5$); Cl (1 mol)

La formula minima del composto è C_6H_5Cl . (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 che 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)

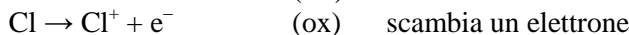
25. Indicare i coefficienti stechiometrici, in ordine sparso, necessari a bilanciare la seguente reazione di disproporzionamento:



- 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

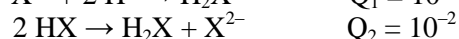
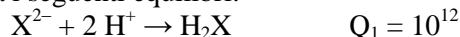
Le due semireazioni sono:



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



26. Un acido diprotico H_2X presenta i seguenti equilibri:

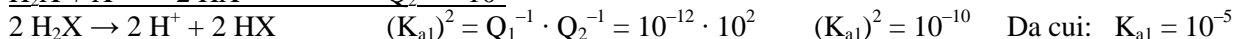
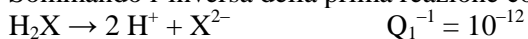


Determinare le costanti acide K_{a1} e K_{a2} di H_2X .

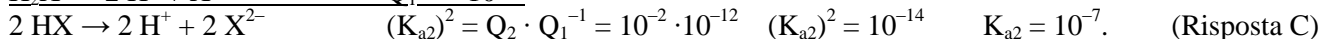
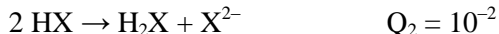
- A) $K_{a1} = 10^{-4}$, $K_{a2} = 10^{-9}$
 B) $K_{a1} = 10^{-8}$, $K_{a2} = 10^{-12}$
 C) $K_{a1} = 10^{-5}$, $K_{a2} = 10^{-7}$
 D) $K_{a1} = 10^{-6}$, $K_{a2} = 10^{-8}$

26. Soluzione

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

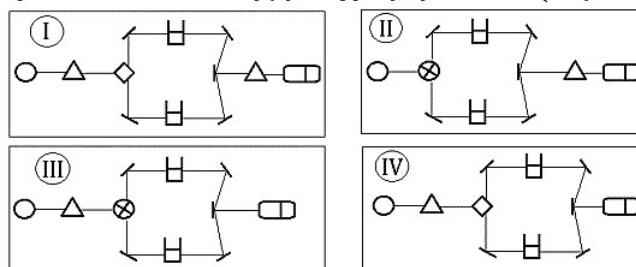


Sommando la seconda reazione con l'inversa della prima si ottiene:



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

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



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

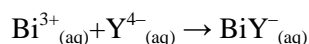
27. Soluzione

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)

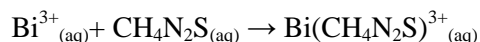
La luce che arriva alle celle deve essere già monocromatica per evitare di investire con troppa energia il campione, quindi, il monocromatore va posto prima delle celle.

(Risposta C)

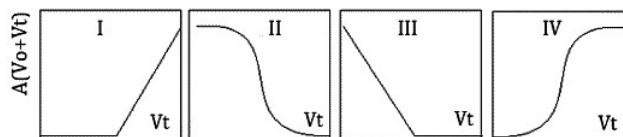
28. Una soluzione di $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ con volume iniziale V_0 viene titolata con una soluzione di EDTA ($\text{Y}^{4-}_{(\text{aq})}$) 0,0100 M, secondo la reazione:



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 OH^-) trattiene gli anioni come Cl^- . Gli ioni OH^- rilasciati e gli ioni bicarbonato del tampone vengono convertiti dalla seconda colonna (con gruppi solfonici legati ad H^+) in acqua e CO_2 e così non alterano la conducibilità.

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

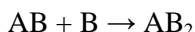
32. Determinare la massa di glicole etilenico ($C_2H_6O_2$) che bisogna aggiungere a 3,0 kg di acqua per abbassarne il punto di congelamento di 4 °C. La costante crioscopica dell'acqua vale $1,86\text{ °C kg mol}^{-1}$. Assumere che la soluzione abbia comportamento ideale.

- 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 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:



sapendo che le energie di Gibbs standard di formazione di AB e AB_2 valgono -500 kJ mol^{-1} e -520 kJ mol^{-1} .

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

33. Soluzione

Il ΔG° 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 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: $T = E/R \ln(A/k)$ $T = 150000/8,314 \ln(8 \cdot 10^{12}/8,02 \cdot 10^{-7}) = 412\text{ K} = 139\text{ °C}$. (Risposta D)

35. 5,00 kg di propano vengono bruciati, in presenza di ossigeno in quantità stechiometrica, in un contenitore di 10 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: $340,9 + 454,55 = 795,45\text{ mol}$.

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

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

A 25° l'acqua è liquida, quindi,

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

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

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

(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: $[k] = (M/t)/M = t^{-1}$
 Nella cinetica del 2° ordine ($v = kA^2$) si ottiene: $k = v/A^2$ le dimensioni di k sono: $[k] = (M/t)/M^2 = M^{-1} t^{-1}$
 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) ΔU e ΔH del sistema B) ΔH e ΔU del sistema C) ΔH e ΔA del sistema D) ΔH e ΔG del sistema

37. Soluzione

A pressione costante il calore scambiato coincide col ΔH (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 ΔU (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°C e 5°C . Quanto è il calore minimo che la macchina deve prelevare per fornire un lavoro di $4,00 \text{ kJ}$?
- A) 12 kJ B) 8 kJ C) 4 kJ D) 18 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)

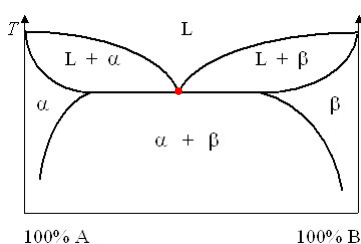
- 39.** A 293 K , le tensioni di vapore del benzene e del toluene sono $10,1 \text{ kPa}$ e $2,90 \text{ kPa}$, rispettivamente. Una miscela di benzene e toluene contiene $0,3$ moli di benzene e $0,7$ moli di toluene. Qual è la sua tensione di vapore? Assumere che la miscela si comporti in modo ideale.
- 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: $G = H - PV$ 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⁻¹
 B) 15 J mol⁻¹
 C) 15 kJ mol⁻¹
 D) 20 kJ mol⁻¹

42. Soluzione

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

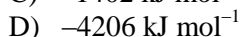
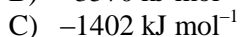
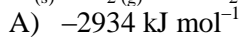
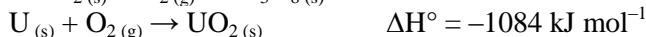
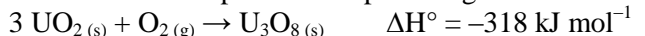
Operando a due temperature diverse ($T_1 = 288 \text{ K}$; $T_2 = 303 \text{ K}$) si ha: $A = k_1 e^{(E/RT_1)} = k_2 e^{(E/RT_2)}$

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

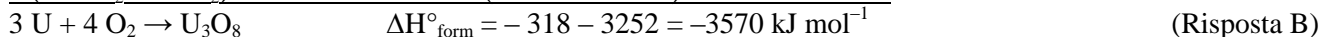
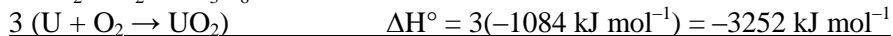
da cui: $E = (8,314 \cdot 0,405) / 1,719 \cdot 10^{-4} = 19,6 \text{ kJ/mol}$. (Risposta D)

43. Indicare l'entalpia standard di formazione dell'octaossido 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:



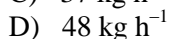
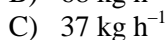
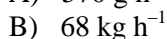
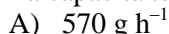
43. Soluzione

La reazione di formazione di U_3O_8 si ottiene sommando la prima reazione al triplo della seconda:



44. Occorre smaltire un calore di 50 kJ s^{-1} 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 $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, mentre il suo $\Delta_{\text{eb}}H^\circ$ è $2,317 \text{ kJ g}^{-1}$.



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⁻¹. Quanto vale il ΔS di fusione?

- A) 18,4 J mol⁻¹ B) 18,4 kJ mol⁻¹ K⁻¹ C) 18,4 J mol⁻¹ K⁻¹ D) 18,4 kJ mol⁻¹

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⁻¹ K⁻¹. (Risposta C)

46. Un gas si espande da 2,00 a 4,00 m³ 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

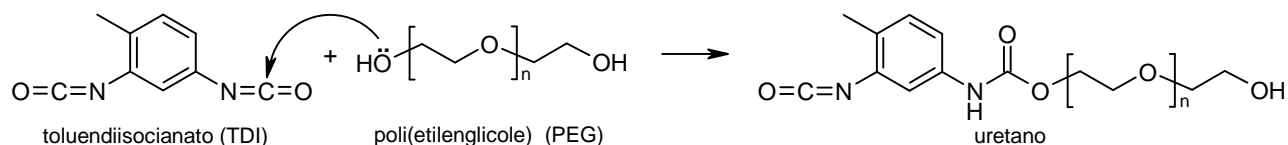
Il lavoro fatto nell'espansione a P costante è immediato: W = P ΔV = 50 · 2 = 100 kJ. (Risposta B)

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

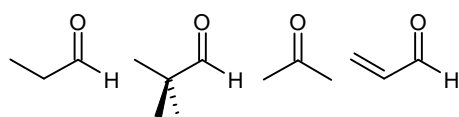
In una policondensazione, due monomeri che si uniscono espellono una piccola molecola come H₂O o HCl. In una poliaddizione, due monomeri si uniscono senza espellere piccole molecole. Tipiche sono le poliaddizioni degli alcheni, come quella dell'etilene che forma polietilene. Vi sono, però, anche poliaddizioni 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 H₂O si presenti alla sintesi in forma già disidratata, come accade nella poliaddizione con apertura di anello che trasforma ε-caprolattame in nylon-6 (una poliammide), o nella 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 solo verso la fine si ottengono le catene più lunghe. (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

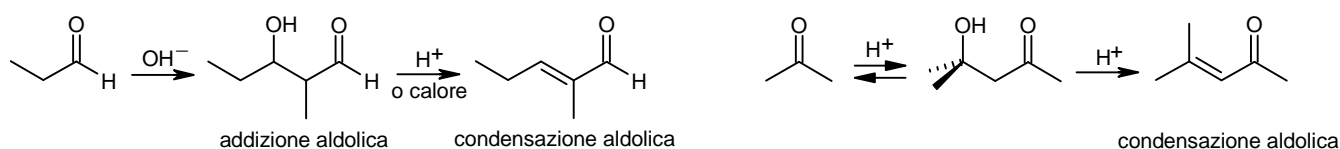


La reazione di condensazione aldolica avviene solo con aldeidi e chetoni che possiedono alfa-idrogeni acidi e possono formare enoli o enolati.

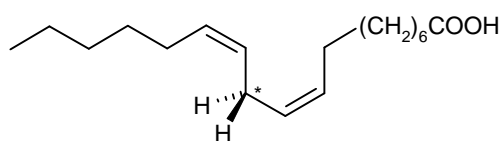
Tra le molecole date la sola che non ha α-idrogeni è 2,2-dimetilpropanale che non può formare enolati e non può dare condensazione aldolica.

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?

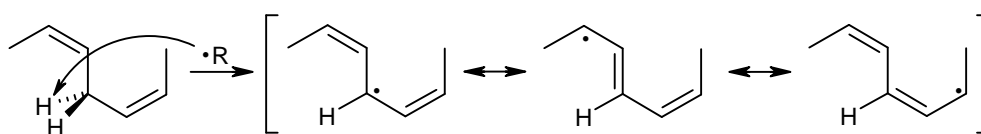


- A) il legame C-H al carbonio bis-allilico ha una bassa energia di dissociazione
 B) il legame C-H al carbonio bis-allilico ha una elevata energia di dissociazione
 C) il legame C-H al carbonio bis-allilico è il più stericamente accessibile all'ossigeno
 D) la posizione bis-allilica è molto reattiva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

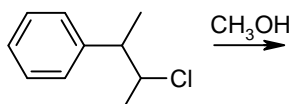
49. Soluzione

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 il radicale è stabilizzato dalla risonanza con entrambi i gruppi allilici. (Risposta A)



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

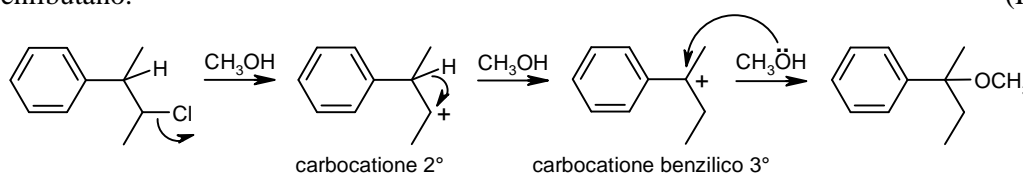


- A) B) C) D)

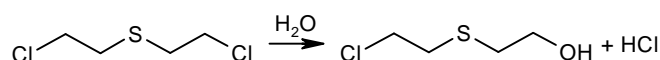
50. Soluzione

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 della reazione, quindi, è 2-metossi-2-fenilbutano. (Risposta B)



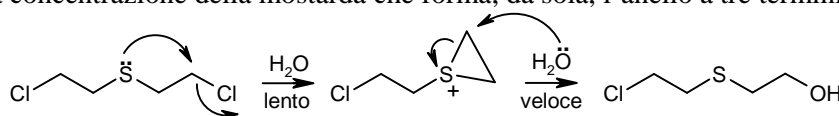
51. Le mostarde solforate reagiscono molto rapidamente con l'acqua liberando HCl. Nonostante la presenza di un alogenuro primario, la reazione ha le caratteristiche cinetiche tipiche di una S_N1 (la velocità di reazione dipende unicamente dalla concentrazione della mostarda). Come si spiega questa evidenza?



- 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

51. Soluzione

La reazione avviene in due passaggi. Nel primo (lento) si ha l'espulsione di un Cl^- per opera dello zolfo vicinale (più nucleofilo dell'acqua e in posizione ideale per la reazione), si forma un catione con un anello a tre termini. Nel secondo passaggio (veloce) si ha l'apertura dell'anello instabile ad opera dell'acqua. La velocità della reazione dipende solo dalla concentrazione della mostarda che forma, da sola, l'anello a tre termini. (Risposta B)



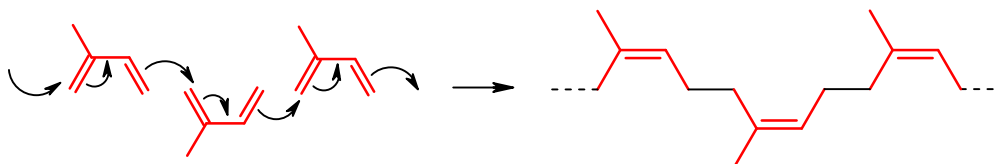
52. L'analisi termica di un polimero è di fondamentale importanza per determinare alcune proprietà chimico-fisiche. In particolare un parametro facilmente ottenibile è la temperatura di transizione vetrosa (t_g).

Il poliisoprene (Z) possiede una t_g :

- A) superiore a quella ambiente B) inferiore a quella ambiente
C) non possiede un valore di t_g D) paragonabile alla temperatura ambiente

52. Soluzione

Il poliisoprene è un polimero dell'isoprene (2-metil-1,3-butadiene) che costituisce la gomma naturale. La sua temperatura di transizione vetrosa è sotto zero infatti a temperatura ambiente il materiale si presenta gommoso ed elastico. Le sue catene hanno un andamento a spirale che consente al polimero di allungarsi se sottoposto a trazione. (Risposta B)



Nei polimeri esistono zone cristalline ed ordinate nelle quali le catene sono legate con più forza e zone amorfe e disordinate nelle quali le catene sono legate più debolmente. Alla temperatura di transizione vetrosa T_g le catene nelle zone amorfe del polimero acquistano mobilità e possono allungarsi e srotolarsi e così il polimero da rigido diventa gommoso. Alla temperatura di fusione T_m anche le catene delle zone cristalline iniziano a scorrere una sull'altra e il polimero diventa liquido.

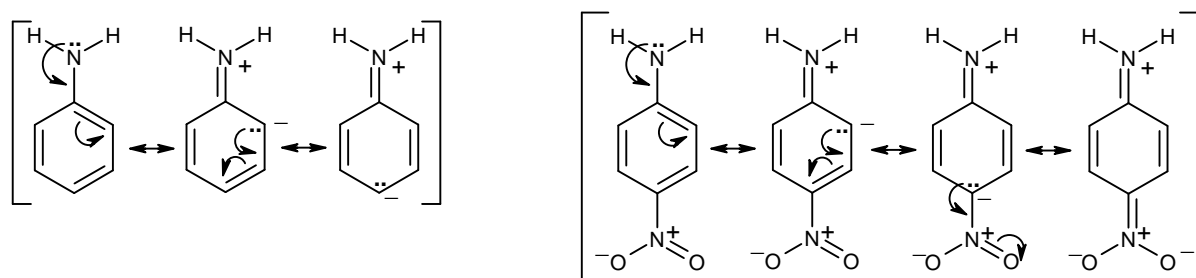
53. Il gruppo $-\text{NH}_2$ nell'anilina non è del tutto complanare con l'anello benzenico, mentre lo è nella p-nitroanilina. Qual è la spiegazione più opportuna?

- A) il gruppo nitro attrae gli elettroni del doppietto solitario dell'ammina per un fenomeno induttivo, conferendo all'azoto un'ibridazione sp^2
B) il gruppo nitro attrae gli elettroni del doppietto solitario dell'ammina per un fenomeno di risonanza, conferendo all'azoto un'ibridazione sp^2
C) l'azoto di un'ammina è solitamente planare, ma l'anilina fa eccezione.
D) in presenza del gruppo nitro in para, il gruppo amminico adotta una disposizione planare per questioni di simmetria molecolare.

53. Soluzione

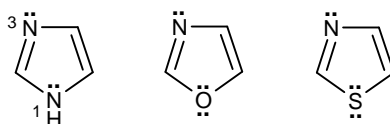
Il gruppo amminico dell'anilina può donare elettroni all'anello per risonanza e questo giustifica la grande reattività dell'anilina nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

Nella p-nitroanilina la donazione di elettroni all'anello è più intensa per la presenza del nitro-gruppo elettron-attrattore che può anche prendere su di sé la carica negativa proveniente dal gruppo amminico.



La risonanza più intensa nella p-nitroanilina può giustificare la planarità della molecola (anche se una risonanza molto simile c'è nell'anilina e potrebbe anch'essa essere planare). (Risposta B)

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?



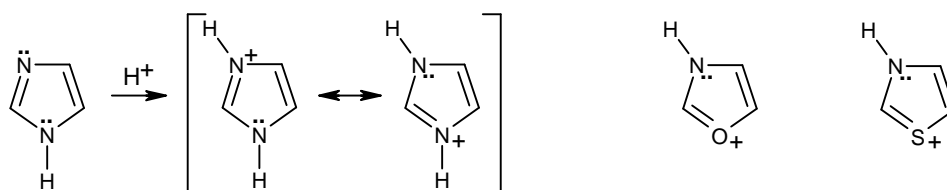
- A) a differenza dal tiazolo e dell'ossazolo, la coppia solitaria sull'azoto in posizione 3 dell'imidazolo non fa parte del sestetto aromatico.
 B) l'aumento di basicità dell'imidazolo è dovuto alla stabilità del catione imidazolinio, ibrido di due strutture di risonanza equivalenti.
 C) la presenza 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

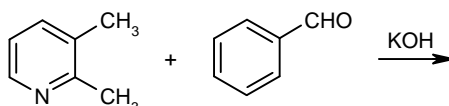
La coppia solitaria sull'azoto in posizione 3 non fa parte del sestetto aromatico in nessuna delle 3 molecole (A errata). Anche le affermazioni C e D sono palesemente errate. Resta solo l'affermazione B.

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 per la forte elettronegatività dell'ossigeno, nel tiazolo per la scarsa forza dei doppi legami C=S.



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



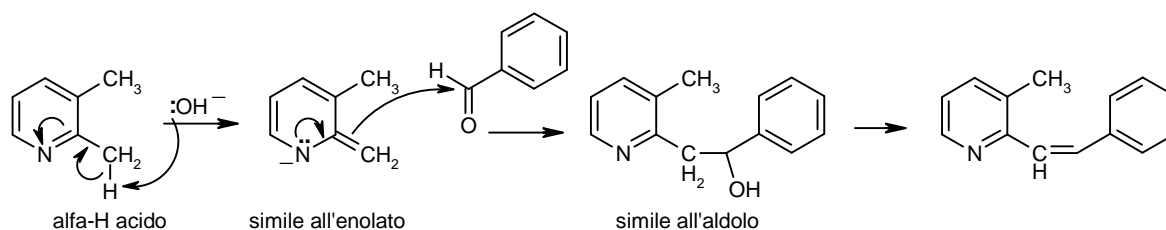
- A) B) C) D)

55. Soluzione

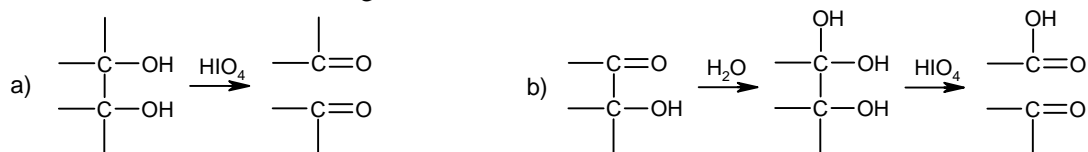
Il metile in posizione 2 nella 2,3-dimetilpiridina ha idrogeni che si trovano in posizione alfa rispetto al gruppo C=N e quindi sono leggermente acidi e possono essere strappati dall' OH^- formando un analogo dell'enolato di un'aldeide.

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

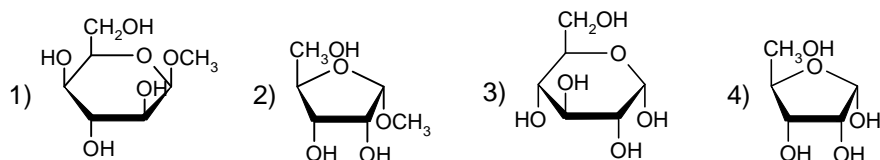
Si forma un intermedio simile ad un aldolo che subito perde acqua formando un doppio legame coniugato con entrambi gli anelli. (Risposta A)



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

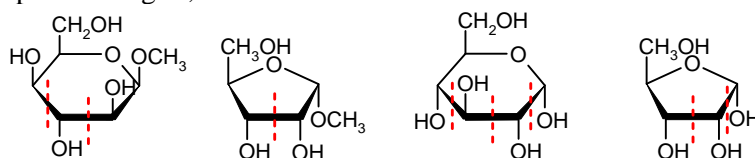
56. Soluzione

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

punto isoelettrico	9,74	7,64	5,63	5,02
Lys				
His				
Tyr				
Cys				
carica netta a pH 7,64	+	0	-	-

Se il pH è uguale al punto isoelettrico, la carica netta di un amminoacido è zero.

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 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 monocarica di differente grandezza (m/z) in relazione ai loro tempi di volo:

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

A) 355 < 240 < 678 < 515

B) 240 < 355 < 515 < 678

C) 678 < 515 < 355 < 240

D) 240 < 355 < 678 < 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, cationi veloci, raggiungono il bersaglio in un tempo minore) (A e C errate).

L'ordine crescente delle masse (e quindi 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 questi devono 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.

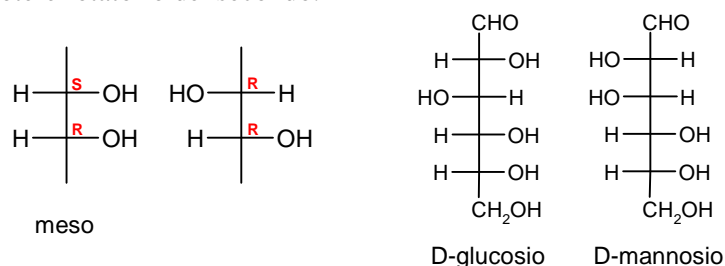
60. Soluzione

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, invece, può 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