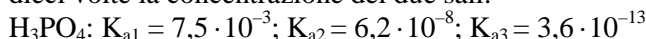


Giochi della Chimica 2015

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Una soluzione contenente NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 ha $\text{pH} = 8,0$. Calcolare il pH che si ottiene aumentando di dieci volte la concentrazione dei due sali.

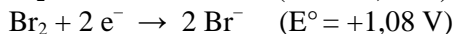
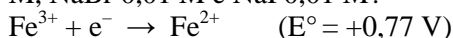


- A) 6,0
B) 8,0
C) 7,0
D) 10

1. Soluzione

Questa è una soluzione tampone, se le concentrazioni dei due sali aumentano nella stessa proporzione, il loro rapporto non cambia e il pH resta ad 8,0: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$. (Risposta B)

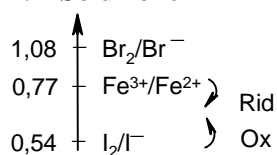
2. Cosa accade aggiungendo una soluzione acquosa di FeCl_3 0,10 M ad una soluzione contenente NaCl 0,01 M, NaBr 0,01 M e NaI 0,01 M?



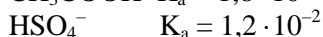
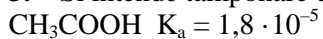
- A) si forma Cl_2
B) si forma Br_2
C) si forma I_2
D) non succede nulla

2. Soluzione

Il potenziale E° di Fe^{3+} è maggiore solo di quello dello iodio I^- , quindi il ferro ossida lo iodio ($2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$). Alla fine di questa ossidazione il suo potenziale è lievemente diminuito e quindi, a maggior ragione, non potrà ossidare bromo e cloro che hanno potenziali maggiori. (Risposta C)



3. Si intende tamponare una soluzione a $\text{pH} 1$. Quale sistema tampone occorre impiegare?



- A) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
B) $\text{NaHSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$
C) HF/NaF
D) $\text{HNO}_2/\text{NaNO}_2$

3. Soluzione

Il pK_a della specie che realizza il tampone deve essere il più possibile vicino al pH che si vuole realizzare (non oltre un'unità di pH), quindi la sola specie utilizzabile è quella con $\text{pK}_a 1,9$ ($K_a = 1,2 \cdot 10^{-2}$). (Risposta B)

4. Calcolare la costante di equilibrio (in M/Pa) per la reazione: $\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{2(aq)}$ sapendo che in una soluzione acquosa in equilibrio con l'aria alla pressione di $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, la concentrazione di O_2 è $14,7 \text{ mg/L}$. Nell'aria la percentuale di O_2 è $21,0\%$ (v/v).

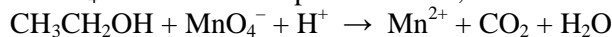
- A) $4,2 \cdot 10^{-6}$
B) $5,9 \cdot 10^{-9}$
C) $3,8 \cdot 10^{-4}$
D) $2,2 \cdot 10^{-8}$

4. Soluzione

Le moli su litro di O_2 sono: $14,7 \cdot 10^{-3}/32 = 4,59 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. La P_{O_2} è: $0,21 \cdot 1,01 \cdot 10^5 = 2,12 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

La K_{eq} è: $K = [\text{O}_2]/P_{\text{O}_2} = 4,59 \cdot 10^{-4}/2,12 \cdot 10^4 = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}/\text{Pa}$. (Risposta D)

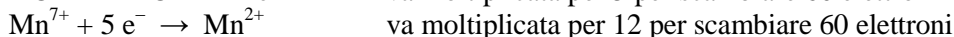
5. Calcolare quante moli di KMnO_4 sono necessarie per ossidare 0,10 moli di alcol etilico, secondo la reazione (da bilanciare):



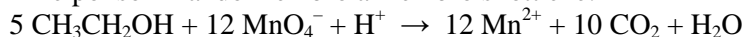
- A) 5,7
B) 0,24
C) 0,98
D) 3,7

5. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 5 e per 12 e poi sommando membro a membro si ottiene:

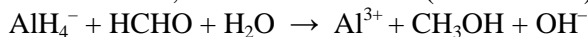


Completando il bilanciamento otteniamo:



Il rapporto in moli $\text{MnO}_4^-/\text{etanolo}$ è $12:5 = 2,4$ per ossidare 0,1 mol di etanolo servono 0,24 mol. (Risposta B)

6. NaAlH_4 riduce la formaldeide a metanolo, secondo la reazione (da bilanciare):

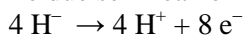


Calcolare quante moli di NaAlH_4 sono necessarie per ottenere 5 moli di metanolo.

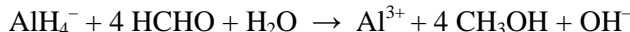
- A) 1,25
B) 3,80
C) 4,51
D) 2,20

6. Soluzione

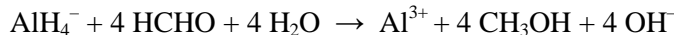
Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 4 e poi sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento otteniamo:



Il rapporto $\text{AlH}_4^-/\text{metanolo}$ è 1:4. Per avere 5 moli di metanolo servono $5/4 = 1,25$ mol di AlH_4^- . (Risposta A)

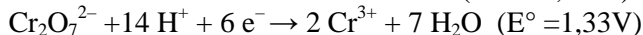
7. Un composto di formula MA_x ha una solubilità di $1,0 \cdot 10^{-5}$ M. Sapendo che la sua costante di solubilità K_{ps} è $2,7 \cdot 10^{-19}$, determinare, per tentativi, la formula del composto.

- A) MA B) MA_2
C) MA_3 D) MA_4

7. Soluzione

$19/5 = 3,8$. Provo con MA_3 che si dissocia in $\text{M}^{3+} + 3 \text{A}^-$ $K_{ps} = [\text{M}^{3+}] [\text{A}^-]^3 = s (3s)^3 = 27s^4$ $s = (K_{ps}/27)^{1/4}$
 $s = (2,7 \cdot 10^{-19}/27)^{1/4} = 1,0 \cdot 10^{-5}$. La solubilità è corretta, quindi la molecola è MA_3 . (Risposta C)

8. Sulla base dei potenziali elettrodi standard, trattando il cromo metallico con un eccesso di HCl 1 M, cosa si può prevedere che accada?

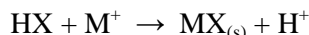


- A) si forma Cr^{3+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
B) si forma solo Cr^{3+}
C) si forma solo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
D) non succede nulla

8. Soluzione

Il potenziale di H^+/H_2 (0 V) è superiore solo al potenziale di Ce^{3+}/Cr (-0,74 V), quindi H^+ ossida il cromo solo fino a Cr^{3+} . (Risposta B)

9. Un acido debole HX in soluzione acquosa reagisce con un catione M^+ formando un composto poco solubile $MX_{(s)}$ secondo la reazione

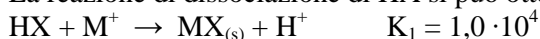


la cui costante di equilibrio vale $1,0 \cdot 10^4$. Sapendo che il composto $MX_{(s)}$ ha una costante di solubilità $K_{PS} = 1,0 \cdot 10^{-12}$, calcolare la costante di ionizzazione K_a dell'acido HX.

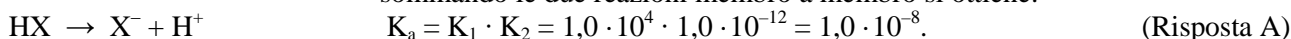
- A) $1,0 \cdot 10^{-8}$
 B) $3,4 \cdot 10^{-9}$
 C) $2,9 \cdot 10^{-7}$
 D) $7,0 \cdot 10^{-6}$

9. Soluzione

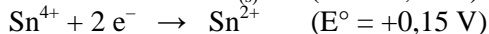
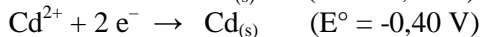
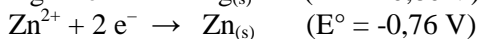
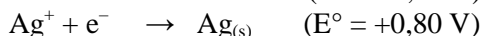
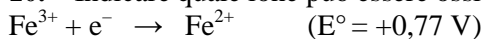
La reazione di dissociazione di HA si può ottenere dalla somma delle due reazioni date:



----- sommando le due reazioni membro a membro si ottiene:



10. Indicare quale ione può essere ossidato in una soluzione 1 M di $FeCl_3$



- A) Ag^+ B) Zn^{+2}
 C) Cd^{+2} D) Sn^{+2}

10. Soluzione

Con argento, zinco e cadmio, si può ossidare il metallo formando il corrispondente ione positivo, ma questo non può essere ulteriormente ossidato. Il solo ione che può essere ossidato è Sn^{2+} che può diventare Sn^{4+} perché ha un potenziale (+0,15 V) inferiore a quello di Fe^{3+}/Fe^{2+} (+0,77 V). (Risposta D)

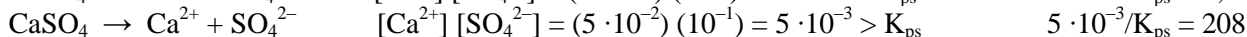
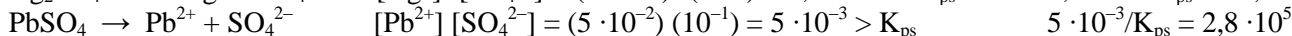
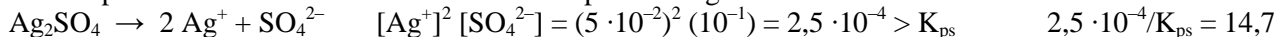
11. Aggiungendo una soluzione contenente ioni Ag^+ 0,05 M, Pb^{2+} 0,05 M e Ca^{2+} 0,05 M ad una soluzione 0,10 M di Na_2SO_4 , stabilire l'ordine di precipitazione dei cationi. Le costanti di solubilità sono:

$$K_{PS} Ag_2SO_4 = 1,7 \cdot 10^{-5}; \quad K_{PS} PbSO_4 = 1,8 \cdot 10^{-8}; \quad K_{PS} CaSO_4 \cdot 2 H_2O = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

- A) Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+}
 B) Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+
 C) Pb^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+}
 D) Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+

11. Soluzione

Per semplicità consideriamo le concentrazioni di partenza uguali alle concentrazioni nella soluzione finale.



Tutte e tre le Kps sono superate, nell'ordine il maggiore eccesso è di Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ . (Risposta D)

12. Una bevanda analcolica contenente glucosio, fruttosio e saccarosio è analizzata mediante HPLC, con colonna di silice derivatizzata con gruppi amminici e fase mobile acetonitrile/acqua (80:20 v/v). Indicare il tipo di rivelatore da utilizzare.

- A) UV-VIS
 B) ad indice di rifrazione
 C) fluorimetrico
 D) conduttimetrico

12. Soluzione

I monosaccaridi non assorbono all'UV, non sono fluorescenti, e hanno conducibilità in soluzione non significativa, quindi il solo rivelatore efficace è quello a indice di rifrazione. (Risposta B)

13. Due recipienti (A e B) termostatati a 298,15 K sono a contatto tramite una parete rigida semipermeabile, attraverso cui passano le sole molecole di solvente. Dire cosa accade se in A viene posto un dm³ di una soluzione 0,01 M di glucosio mentre in B viene posto un dm³ di una soluzione 0,01 M di cloruro di sodio:

- A) l'acqua passa da A a B
- B) l'acqua passa da B ad A
- C) non si osserva passaggio netto di acqua
- D) parte dell'acqua contenuta in A evapora

13. Soluzione

La soluzione col glucosio ha concentrazione 0,01 M, mentre quella con NaCl ha concentrazione di ioni doppia dato che il sale si dissocia in Na⁺ e Cl⁻. L'acqua passa da A a B per equilibrare le concentrazioni. (Risposta A)

14. Mediante un processo adiabatico in cui non avvengono reazioni chimiche, un sistema chiuso viene portato da uno stato iniziale 1 ad uno stato finale 2. Il lavoro scambiato:

- A) è necessariamente nullo
- B) dipende dell'effettivo percorso seguito
- C) non dipende dell'effettivo percorso seguito
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

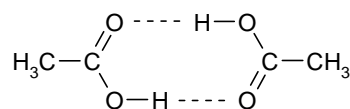
14. Soluzione

In un processo adiabatico il calore scambiato è nullo, quindi la prima legge della termodinamica ($\Delta U = Q - W$) diventa: $\Delta U = -W$ cioè il lavoro fatto è uguale alla diminuzione di energia interna. Dato che questa è una funzione di stato, il lavoro non dipende dal percorso seguito. (Risposta C)

15. A e B sono due soluzioni 10⁻³ M rispettivamente di acetato di etile e acido acetico in un solvente apolare aprotico. Si può affermare che:

- A) A e B hanno circa la stessa temperatura di congelamento
- B) B ha una temperatura di congelamento minore di quella di A
- C) A ha una temperatura di congelamento minore di quella di B
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

15. Soluzione

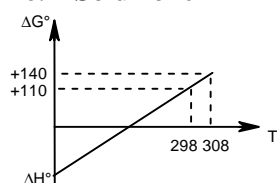


In un solvente apolare aprotico le molecole di acido acetico tendono ad associarsi formando dimeri legati da legami idrogeno, quindi la soluzione B risulta meno concentrata e ha proprietà colligative meno intense. La soluzione A ha una temperatura di congelamento inferiore a B. (Risposta C)

16. Se in una reazione si ha: $\Delta G^\circ = +110 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25 °C e $\Delta G^\circ = +140 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 35 °C, si può affermare che:

- A) il valore della costante di equilibrio della reazione è maggiore di 1
- B) la reazione è endotermica
- C) la reazione è esotermica
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

16. Soluzione



Per il principio dell'equilibrio mobile, se l'equilibrio si sposta a sinistra (+110 → +140) quando si aumenta la temperatura (25° → 35°), la reazione è esotermica. (Risposta C) Questo si può anche apprezzare dal grafico $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ mostrato qui a fianco. Se la retta ha pendenza positiva, l'intercetta sull'asse y (ΔH°) è negativa.

17. La reazione elementare: $A \rightarrow \text{prodotti}$ segue una cinetica di primo ordine. Cosa è possibile presumere sul suo meccanismo di reazione?

- A) la reazione decorre a causa di una instabilità intrinseca di A
- B) la reazione decorre a causa degli urti tra le molecole di A e quelle dei prodotti
- C) la reazione decorre a causa degli urti tra le molecole di A
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

17. Soluzione

Nella cinetica del primo ordine vale: $v = k [A]$. La reazione dipende dalla concentrazione di A a causa di una sua instabilità intrinseca. (Se dipendesse dagli urti tra molecole di A si avrebbe $v = k [A]^2$). (Risposta A)

18. Per una reazione con legge cinetica $v = k [A]^x [B]^y$ si ha che $k = 4,8 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Qual è l'ordine della reazione?

- A) la reazione è di ordine due
- B) la reazione è di ordine tre
- C) la reazione è del primo ordine
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

18. Soluzione

Le dimensioni della velocità v sono: mol/L s^{-1} quindi le dimensioni di k sono: $k = v/A^x B^y = \text{mol/L s}^{-1}/(\text{mol/L})^z$ (dove $z = x + y$) quindi: $k = (\text{mol/L})^{(1-z)} \text{ s}^{-1}$

Le dimensioni di k date sono: $k = (\text{mol/L})^{-2} \text{ s}^{-1}$ uguagliando gli esponenti: $-2 = 1 - z$ si trova: $z = 3$.

La legge cinetica è quindi: $v = k [A]^x [B]^y$ con $x+y = 3$, la reazione è di ordine tre. (Risposta B)

19. Per una reazione del tipo $A \rightarrow B$ si è trovato che il tempo di dimezzamento aumenta linearmente all'aumentare della concentrazione iniziale di A.

Da questo si può desumere che:

- A) i dati non sono sufficienti per definire l'ordine
- B) la reazione è di ordine zero
- C) la reazione è di secondo ordine
- D) la reazione è di primo ordine

19. Soluzione

Qui bisogna ricordare le leggi cinetiche delle reazioni di ordine 0, I, II.

Ordine zero: $v = k$ $A_0 - A = kt$ $t_{1/2} = A_0 / 2k$

Ordine I: $v = k A$ $\ln A_0 / A = kt$ $t_{1/2} = \ln 2 / k$

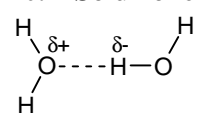
Ordine II: $v = k A^2$ $1/A - 1/A_0 = kt$ $t_{1/2} = 1 / kA_0$

Il tempo di dimezzamento è direttamente proporzionale ad A_0 nelle reazioni di ordine zero. (Risposta B)

Infatti se la velocità di reazione è costante, una quantità doppia di A reagisce in un tempo doppio.

20. Due molecole di acqua di una soluzione acquosa sono impegnate nella formazione di un legame a idrogeno. Indicando con A e B le due distanze dell'idrogeno-ponte dai due atomi di ossigeno, quale delle seguenti osservazioni è vera?

- A) A e B sono uguali
- B) una delle due (A o B) è uguale a zero
- C) A e B sono differenti
- D) i dati forniti non sono sufficienti per rispondere.

20. Soluzione

Il sistema delle due molecole non è simmetrico quindi le due distanze sono diverse.

Nel ghiaccio, invece, dove ogni molecola d'acqua fa legami idrogeno con le vicine, le due distanze sono uguali, per questo il ghiaccio è meno denso. (Risposta C)

21. Per una certa reazione i dati sperimentali hanno mostrato che quando la temperatura aumenta, la costante di equilibrio non subisce variazioni apprezzabili. Assumendo che ΔH° e ΔS° siano indipendenti dalla temperatura, si può affermare che:

- A) la reazione è endotermica
- B) la reazione è esotermica
- C) la reazione è atermica
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

21. Soluzione

Se la K resta costante, $\Delta G^\circ = 0$ per ogni temperatura, quindi la retta $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ coincide con l'asse x, cioè $\Delta H^\circ = 0$ e $\Delta S^\circ = 0$. Se $\Delta H^\circ = 0$, la reazione è atermica. (Risposta C)

22. La decomposizione termica dell'acetaldeide segue una cinetica del secondo ordine. Nell'intervallo di temperatura 700-1000 K, l'energia di attivazione del processo è 189 kJ mol^{-1} , mentre il fattore pre-esponenziale vale $1,1 \cdot 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A 790 K la costante cinetica del processo vale circa:

- A) $7,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ B) $0,035 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 C) $0,35 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ D) $0,75 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

22. Soluzione

La costante di velocità k è data dall'equazione di Arrhenius: $k = A e^{\frac{-EA}{RT}} = 1,1 \cdot 10^{12} e^{\frac{-189000}{8,31 \cdot 790}} = 0,35$.

Nella cinetica del II ordine: $v = k A^2 \text{ M s}^{-1} = k M^2 \text{ k} = M^{-1} \text{ s}^{-1}$. Quindi: $k = 0,35 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (Risposta C)

23. Il calore non è una funzione di stato. Per cosa bisogna moltiplicarlo per renderlo tale?

- A) per la temperatura
 B) per il reciproco della temperatura
 C) per il lavoro
 D) per la pressione

23. Soluzione

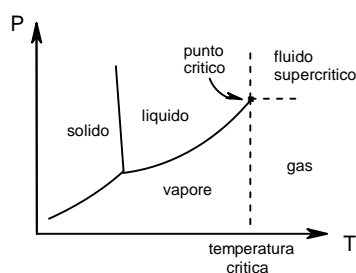
L'entropia è una funzione di stato e vale $\Delta S = Q/T$.

(Risposta B)

24. La temperatura critica di una sostanza pura è:

- A) la temperatura al di sotto della quale il gas non può essere liquefatto agendo unicamente sulla pressione
 B) la temperatura al di sopra della quale il gas non può essere liquefatto agendo unicamente sulla pressione
 C) la temperatura di equilibrio tra le tre fasi
 D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

24. Soluzione



La temperatura critica è la temperatura oltre la quale un gas non può essere trasformato in liquido per compressione. (Risposta B)

Oltre questa temperatura, se il gas viene compresso diventa un fluido supercritico che ha la densità di un liquido, ma si comporta come un gas nel senso che occupa tutto lo spazio disponibile.

25. Un sistema isolato subisce un processo reversibile.

- A) sia l'entropia del sistema sia quella dell'universo aumentano
 B) l'entropia del sistema aumenta mentre quella dell'universo rimane costante
 C) sia l'entropia del sistema sia quella dell'universo rimangono costanti
 D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

25. Soluzione

Un processo reversibile avviene ad entropia dell'universo costante. Se il sistema è isolato non scambia né calore né lavoro con l'ambiente, quindi l'entropia dell'ambiente è costante e di conseguenza anche quella del sistema.

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} \quad 0 = \Delta S_{\text{sis}} + 0 \quad \text{quindi} \quad \Delta S_{\text{sis}} = 0.$$

(Risposta C)

26. Quando si mescolano due gas che si comportano idealmente accade che:

- A) $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta H = 0$
 B) $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta H = 0$
 C) $\Delta G = 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta H = 0$
 D) $\Delta G > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$

26. Soluzione

Due gas ideali si mescolano senza produrre effetti termici, quindi con $\Delta H = 0$. Dato, però, che nel sistema dopo il mescolamento c'è più disordine, l'entropia di mescolamento è favorevole ($\Delta S > 0$) e quindi è favorevole anche l'energia libera ($\Delta G < 0$).

(Risposta B)

27. Calcolare a quale pressione bisogna comprimere una mole di biossido di carbonio alla temperatura di 500 K per portarne il volume a $0,41 \text{ dm}^3$, sapendo che il gas segue l'equazione di stato di van der Waals con $a = 0,365 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ e $b = 4,29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

- A) circa 510 kPa
 B) circa 5100 kPa
 C) circa 910 kPa
 D) circa 9100 kPa

27. Soluzione

In un gas reale, la pressione misurata P è un po' minore di quella ideale a causa dell'attrazione tra le molecole, quindi la pressione ideale è: $P + a n^2/V^2$

Il volume misurato V è un po' maggiore di quello a disposizione del gas a causa dell'ingombro delle molecole che non sono puntiformi, quindi il volume ideale è: $V - nb$

La legge dei gas reali di van der Waals è: $(P + a n^2/V^2)(V - nb) = nRT$

$$a = 0,365 (10^3 \text{ L})^2 (1/1,01 \cdot 10^5) \text{ atm mol}^{-2} = 0,365 \cdot 10^6 \cdot 9,87 \cdot 10^{-6} = 3,6 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$$

$$b = 4,29 \cdot 10^{-5} (10^3 \text{ L}) \text{ mol}^{-1} = 0,0429 \text{ L mol}^{-1}$$

$$(P + a/0,41^2)(0,41 - b) = 1 \cdot 0,0821 \cdot 500$$

$$(P + 3,6/0,168)(0,41 - 0,0429) = 41,05$$

$$P + 21,43 = 41,05/0,367$$

$$P = 111,8 - 21,43 = 90,4 \text{ atm} \quad P = 90,4 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 91 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 91000 \text{ kPa.}$$

(Risposta D)

Invece, con la legge dei gas ideali: $P = nRT/V = 0,0821 \cdot 500/0,41 = 100 \text{ atm}$ (un po' più delle 90,4 atm trovate).

28. L'energia di Gibbs diminuisce all'aumentare della temperatura. Per quale delle fasi tale diminuzione è maggiore?

- A) per i gas
 B) per i liquidi
 C) per i solidi
 D) è uguale per tutte le fasi

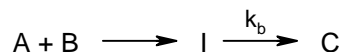
28. Soluzione

Derivando l'espressione $G = H - PV$ dell'energia libera, si ottiene: $dG = VdP - SdT$

A pressione costante $dP = 0$ quindi $dG = -SdT$ da cui $-dG/dT = S$. Cioè la diminuzione di energia libera di Gibbs con la temperatura è uguale all'entropia. Dato che l'entropia, cioè il disordine molecolare, cresce nei passaggi da solido a liquido a gas, $-dG/dT$ è massima per i gas.

(Risposta A)

29. La reazione che da A e B porta al prodotto C avviene secondo il meccanismo:



dove I è un intermedio di reazione. Si trova sperimentalmente che la velocità di produzione di C è $v = k_b \cdot K^{-1}[A][B]$, dove K è la costante di dissociazione di I in A e B e k_b è la costante cinetica della reazione di conversione di I in C. Da questo si può desumere che la trasformazione di I in C:

- A) avviene con velocità uguale a quella con cui I si trasforma in A e B
 B) è estremamente più veloce rispetto a quella con cui I si trasforma in A e B
 C) è estremamente più lenta rispetto a quella con cui I si trasforma in A e B
 D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

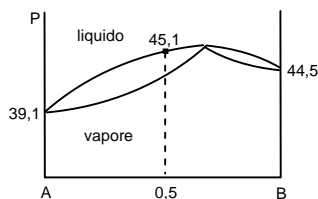
29. Soluzione

La velocità di formazione di C è: $v = k_b [I]$. Se la formazione di I è il passaggio veloce, la concentrazione di I dipende solo dalla K della reazione di dissociazione $I \rightarrow A + B$ $K = [A][B]/[I]$ da cui $[I] = K^{-1}[A][B]$ sostituendo nell'espressione della velocità si ottiene l'espressione data: $v = k_b \cdot K^{-1}[A][B]$. Quindi, la formazione di I è il passaggio veloce mentre la trasformazione di I in C è quello lento.

(Risposta C)

30. Il composto A, la cui tensione di vapore a $35,2 \text{ }^\circ\text{C}$ è 39,1 kPa, ed il composto B, la cui tensione di vapore a $35,2 \text{ }^\circ\text{C}$ è 44,5 kPa, sono miscibili, allo stato liquido, in tutte le proporzioni. Una soluzione in cui la frazione molare di B è pari a 0,5 ha un tensione di vapore di 45,1 kPa, sempre a $35,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Da ciò è possibile desumere che:

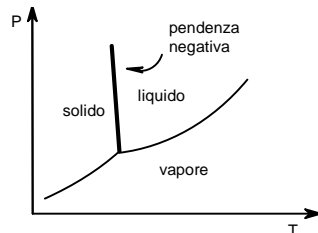
- A) A e B formano un azeotropo
 B) le interazioni A-B sono di uguale entità rispetto a quelle nei liquidi puri
 C) la soluzione ha comportamento ideale.
 D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

30. Soluzione

La legge di Raoult $P = x_A P_A + x_B P_B$ dà la tensione di vapore in una soluzione ideale. In questo caso sarebbe: $P = 0,5 \cdot 39,1 + 0,5 \cdot 44,5 = 41,8$ kPa. Dato che la tensione di vapore sperimentale, invece, è 45,1 kPa, cioè è maggiore di entrambe le tensioni dei liquidi puri, ci sarà una composizione della miscela alla quale la tensione di vapore è massima e che, evaporando, produce un vapore di composizione uguale a quella della soluzione, cioè un azeotropo. (Risposta A)

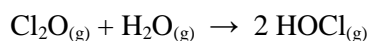
31. Il diagramma di stato P,T (pressione in funzione della temperatura) dell'acqua presenta una peculiarità rispetto a quelli della maggioranza delle altre sostanze pure:

- A) non si individua il punto critico
- B) la curva di coesistenza solido-liquido ha pendenza negativa
- C) non esiste la regione di stabilità del liquido
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

31. Soluzione

La curva di equilibrio solido-liquido per l'acqua ha pendenza negativa a causa del fatto che la densità del ghiaccio è minore di quella dell'acqua liquida, cioè la variazione di volume ΔV nella transizione solido-liquido è negativa e questo rende negativa la pendenza dP/dT secondo l'equazione di Clapeyron: $dP/dT = \Delta S/\Delta V$. Dato che nella transizione solido-liquido l'entropia aumenta, ΔS è positivo e quindi ΔV decide il segno della pendenza dP/dT . (Risposta B)

32. Nella reazione



a 298 K la costante di equilibrio è $K = 8,2 \cdot 10^{-2}$ e $\Delta S^\circ = 32,76 \text{ J K}^{-1}$.

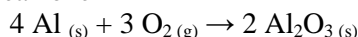
Da questi dati si può desumere che:

- A) la reazione è entropicamente sfavorita
- B) la reazione è entalpicamente favorita
- C) la reazione è esotermica
- D) la reazione è endotermica

32. Soluzione

Dalla relazione: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ si ricava $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$. ΔG° è positivo dato che $K < 1$, anche $T\Delta S^\circ$ è positivo dato che ΔS° è positivo, quindi ΔH° è positivo, cioè la reazione è endotermica. (Risposta D)

33. Calcolare la resa percentuale della reazione



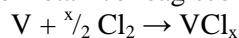
se mettendo a reagire 8,00 moli di Al con 3,00 moli di O_2 si formano 160 g di Al_2O_3 .

- A) 39,2%
- B) 19,6%
- C) 52,3%
- D) 78,4%

33. Soluzione

Dato che il rapporto in moli Al/ O_2 è 4/3, le 8 mol di Al sono in eccesso. Da tre moli di O_2 si formano 2 moli di Al_2O_3 . La massa molare di Al_2O_3 è: $2 \cdot 27 + 48 = 102$ g/mol, quindi 2 moli sono 204 g. Se, dalla reazione, si ottengono 160 g, la resa è $160/204 = 78,4\%$. (Risposta D)

34. 3,00 g di vanadio metallico reagiscono esattamente con 6,26 g di cloro molecolare secondo la seguente reazione:



Determinare la formula del cloruro VCl_x .

- A) VCl_2
- B) VCl_3
- C) VCl_4
- D) VCl_5

34. Soluzione

Le masse molari sono: V (50,94 g/mol); Cl₂ (2 · 35,45 = 70,9 g/mol).

Le moli sono: V (3,0/50,94 = 59 mmol); Cl₂ (6,26/70,9 = 88,3 mmol). Per portare a 1 le moli di vanadio, dividiamo per 59: V (59/59 = 1); Cl₂ (88,3/59 = 1,5). Se $x/2 = 1,5$ $x = 3$, quindi: VCl₃. (Risposta B)

35. I lantanidi sono un insieme di:

- A) 14 elementi e in essi si ha il riempimento progressivo dell'orbitale 4d
- B) 10 elementi e in essi si ha il riempimento progressivo dell'orbitale 4d
- C) 10 elementi e in essi si ha il riempimento progressivo dell'orbitale 4f
- D) 14 elementi e in essi si ha il riempimento progressivo dell'orbitale 4f

35. Soluzione

I lantanidi sono 14 elementi e in essi si ha il riempimento progressivo dell'orbitale 4f. (Risposta D)

36. Indicare, sulla base della teoria VSEPR, in quale, tra gli ioni ICl₂⁻ e NO₂⁻, gli atomi sono allineati.

- A) solo in ICl₂⁻
- B) solo in NO₂⁻
- C) in ambedue le specie
- D) in nessuna delle due specie

36. Soluzione

ICl₂⁻ è una molecola lineare come I₃⁻. I ha 8 elettroni di valenza, due li usa per legare due atomi di cloro, restano tre coppie di non legame. Le coppie totali sono 5 che si dispongono a bipiramide trigonale. Le coppie di non legame si dispongono nelle tre posizioni sulla base (sono più lontane una dall'altra: 120°). Le due coppie di legame occupano le due posizioni assiali. La molecola è lineare a 180°.

La molecola NO₂⁻, invece, è angolata. L'azoto ha 5 elettroni di valenza, fa un doppio legame con un ossigeno, un legame singolo con l'altro ossigeno (che ha un elettrone in più) e inoltre ha una coppia di non legame. Le coppie da ospitare sono tre (il doppio legame vale per uno solo) e si dispongono nel piano a 120°. La molecola è angolata a 120°. (Risposta A)

37. 0,229 g di una miscela di CaCO₃ e CaSO₄ sono trattati con un eccesso di HCl in soluzione acquosa. Dalla reazione si raccolgono 20,5 mL di CO₂ gassosa, misurati in condizioni standard. Determinare la composizione in massa della miscela.

- A) CaCO₃ = 20,0% ; CaSO₄ = 80,0%
- B) CaCO₃ = 80,0% ; CaSO₄ = 20,0%
- C) CaCO₃ = 40,0% ; CaSO₄ = 60,0%
- D) CaCO₃ = 60,0% ; CaSO₄ = 40,0%

37. Soluzione

Dalla legge dei gas $PV = nRT$ si ricavano le moli di CO₂: $n = PV/RT = (1 \cdot 20,5)/(0,0821 \cdot 273) = 0,915$ mmol.

Le masse molari sono: CaCO₃ (40 + 12 + 48 = 100 g/mol); CaSO₄ (40 + 32 + 64 = 136 g/mol);

Le moli di CaCO₃ coincidono con quelle di CO₂, la sua massa è: 100 · 0,915 = 91,5 mg. (91,5/229 = 40%) (C).

La massa di CaSO₄ è la differenza nel campione: 229 - 91,5 = 137,5 mg. (137,5/229 = 60%). (Risposta C)

38. Indicare i numeri di ossidazione possibili per l'ossigeno:

- A) +2, 0, -2, -3
- B) +3, +2, 0, -1
- C) 0, -1, -2, -4
- D) +2, 0, -1, -2

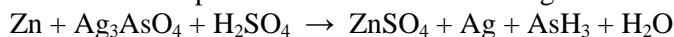
38. Soluzione

In OF₂ l'ossigeno ha n.o. = +2 dato che il fluoro è più elettronegativo.

In O₂ l'ossigeno ha n.o. = 0, in H₂O₂ ha n.o. = -1 e in H₂O ha n.o. = -2.

(Risposta D)

39. Indicare, nell'ordine, i coefficienti che permettono di bilanciare la seguente reazione::



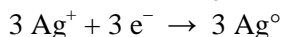
- A) 11, 2, 11, 11, 6, 6, 8
 B) 11, 2, 11, 11, 2, 2, 8
 C) 11, 2, 2, 11, 6, 2, 8
 D) 11, 2, 11, 11, 6, 2, 8

39. Soluzione

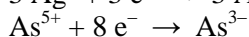
Le semireazioni sono:



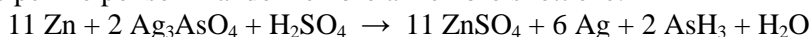
va moltiplicata per 11 per scambiare 22 elettroni



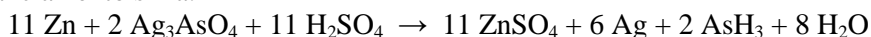
vanno moltiplicate per 2 per scambiare 22 elettroni



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



Completando il bilanciamento si ha:



I coefficienti sono: 11, 2, 11, 11, 6, 2, 8.

(Risposta D)

40. 12,7 grammi di una miscela costituita da FeS e FeS₂ vengono fatti reagire con un eccesso di ossigeno, con formazione di Fe₂O₃ e SO₂. Terminata la reazione si sono ottenuti 10,4 g di SO₂. Si determini la composizione percentuale m/m della miscela.

- A) FeS = 74,9%; FeS₂ = 25,1%
 B) FeS = 25,1%; FeS₂ = 74,9%
 C) FeS = 84,0%; FeS₂ = 16,0%
 D) FeS = 16,0%; FeS₂ = 84,0%

40. Soluzione

Da 100 g di miscela FeS e FeS₂ si ottengono $(100/12,7) \cdot 10,4 = 81,89$ g di SO₂.

Masse molari: SO₂ (32 + 32 = 64 g/mol); FeS (55,85 + 32,06 = 87,9 g/mol); FeS₂ (87,9 + 32,06 = 120 g/mol);

Le moli ottenute di SO₂ sono: $81,89/64 = 1,28$ mol. Ponendo x = g% di FeS si ha:

$$\text{moli(FeS)} + 2 \cdot \text{moli(FeS}_2) = \text{moli(SO}_2) \quad x/87,9 + 2(100 - x)/120 = 1,28$$

$$0,01138 x + 1,667 - 0,01667 x = 1,28 \quad 0,387 = 0,00529 x \quad x = 73,2\%$$

(Risposta A)

41. Un campione di X₄H₁₀ gassoso avente una massa di 0,779 g occupa un volume di 306 mL a $1,06 \cdot 10^5$ Pa e 20 °C. Indicare la natura chimica dell'elemento X.

- A) boro
 B) carbonio
 C) silicio
 D) germanio

41. Soluzione

Dalla legge dei gas $PV = nRT$ ricavo le moli di X₄H₁₀: $n = PV/RT = (1,06/1,01) \cdot 306/0,0821 \cdot 293 = 13,35$ mmol

La massa molare è: $779/13,35 = 58,35$ g/mol. La MM di X₄ vale $58,35 - 10 = 48,35$ g/mol.

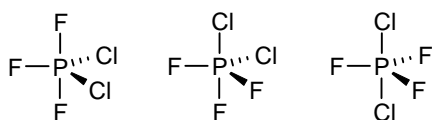
La massa molare di X vale $48,35/4 = 12$ g/mol: si tratta di carbonio.

(Risposta B)

42. Stabilita la geometria della specie PF₃Cl₂ in base alla teoria VSEPR, prevedere il numero massimo di stereoisomeri che essa può presentare.

- A) 3
 B) 2
 C) 1
 D) non si può stabilire

42. Soluzione



Il fosforo ha 5 elettroni di valenza con i quali realizza 5 legami che si dispongono a bipiramide trigonale. La differenza di ingombro tra Cl e F non è significativa per cui si possono formare i tre diversi stereoisomeri mostrati qui a lato.

(Risposta A)

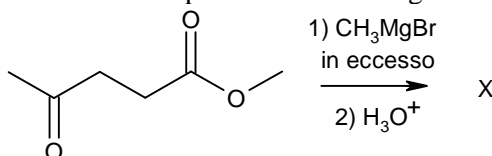
43. Una reazione avviene spontaneamente a tutte le temperature solo quando:

- A) $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$
 B) $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$
 C) $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$
 D) $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$

43. Soluzione

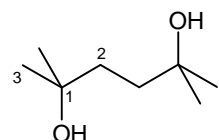
La relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ dà un ΔG negativo per ogni temperatura quando sia ΔH che $-T\Delta S$ sono negativi, quindi quando $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$. (Risposta B)

44. Quanti segnali mostra lo spettro ^{13}C NMR del prodotto X della seguente reazione?



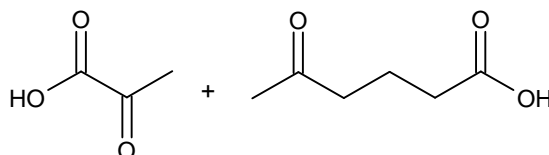
- A) 5
 B) 7
 C) 8
 D) 3

44. Soluzione



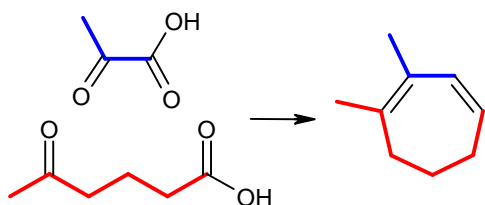
La reazione forma 2,5-dimetilesan-2,5-diolo. Questo possiede 3 carboni diversi che producono 3 diversi segnali CNMR. (Risposta D)

45. Individuare l'alchene che, sottoposto ad ozonolisi seguita da trattamento con perossido di idrogeno, fornisce i seguenti prodotti di reazione:



- A) 1,4-dimetil-1,3-cicloeptadiene
 B) 1,3-dimetil-1,4-cicloeptadiene
 C) 1,2-dimetil-1,3-cicloeptadiene
 D) 1,4-dimetil-1,4-cicloeptadiene

45. Soluzione



Ricomponendo i due frammenti si ottiene la molecola mostrata a fianco: 1,2-dimetil-1,3-cicloeptadiene. (Risposta C)

Un'altra molecola possibile è 1,3-dimetil-1,3-cicloeptadiene, ma non compare tra le soluzioni. Questo prodotto si potrebbe formare se la molecola superiore (acido piruvico) reagisse capovolta.

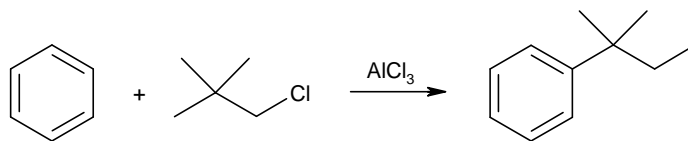
46. Qual è la principale differenza strutturale tra amilosio e cellulosa?

- A) l'amilosio è costituito da catene non ramificate di D-glucosio tenute insieme da legami α -1,6-glicosidici, mentre nella cellulosa le unità di D-glucosio sono unite da legami β -1,6-glicosidici.
 B) l'amilosio è costituito da catene non ramificate di D-glucosio tenute insieme da legami β -1,4-glicosidici, mentre nella cellulosa le unità di D-glucosio sono unite da legami α -1,4-glicosidici.
 C) l'amilosio è costituito da catene ramificate di D-glucosio tenute insieme da legami α -1,4-glicosidici, mentre nella cellulosa le unità di D-glucosio sono unite da legami β -1,4-glicosidici.
 D) l'amilosio è costituito da catene non ramificate di D-glucosio tenute insieme da legami α -1,4-glicosidici, mentre nella cellulosa le unità di D-glucosio sono unite da legami β -1,4-glicosidici.

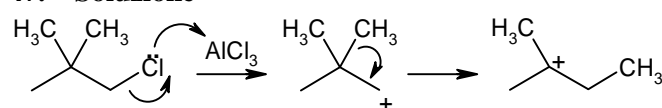
46. Soluzione

Sia amilosio che cellulosa sono polisaccaridi lineari del D-glucosio. Nell'amilosio le molecole sono unite da legami α -1,4 mentre nella cellulosa sono unite da legami β -1,4. (Risposta D)

47. La seguente reazione di alchilazione di Friedel-Crafts dà un prodotto con il sostituito alchilico riarrangiato. Quale tra le seguenti affermazioni è corretta?



- A) gli alogenuri alchilici primari non danno reazione di Friedel-Crafts
 B) il benzene favorisce l'isomerizzazione dell'alogenuro alchilico
 C) durante la reazione avviene la trasposizione di un carbocatione
 D) l'isomerizzazione avviene successivamente alla formazione del prodotto non riarrangiato

47. Soluzione

Inizialmente si forma un carbocatione primario, ma questo può trasformarsi in un carbocatione terziario molto più stabile con una semplice trasposizione di un gruppo metilico. Successivamente il carbocatione

terziario reagisce col benzene nella reazione di alchilazione.

(Risposta C)

48. Quale tra le seguenti affermazioni è corretta?

- A) l'energia di stabilizzazione per risonanza di un estere è circa 18 kcal/mol mentre quella di un'amide è circa 10 kcal/mol
 B) gli esteri e le ammidi hanno la stessa energia di stabilizzazione per risonanza
 C) gli esteri e le ammidi non possono essere rappresentati da strutture limite di risonanza
 D) l'energia di stabilizzazione per risonanza di un estere è circa 10 kcal/mol mentre quella di un'amide è circa 18 kcal/mol

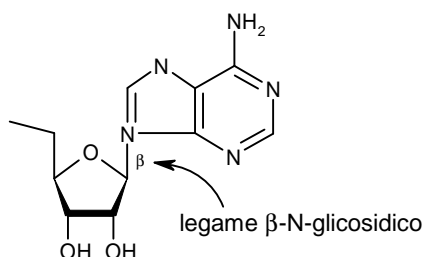
48. Soluzione

Nelle ammidi, la risonanza dell'azoto col carbonile è responsabile della loro maggiore stabilità che le rende meno reattive degli esteri, quindi la risonanza nelle ammidi deve essere maggiore (18). (Risposta D)

49. Quale tipo di legame si instaura nei nucleosidi tra ribosio (o deossiribosio) e base azotata ?

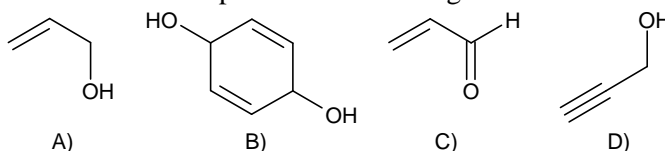
Il carbonio anomero dello zucchero è unito:

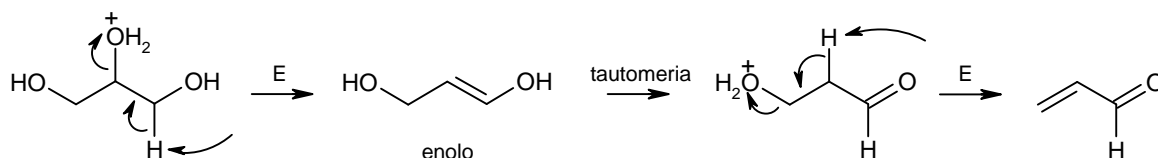
- A) a un atomo di azoto della base azotata con legame β -N-glicosidico
 B) a un atomo di azoto della base azotata con legame α -N-glicosidico
 C) a un atomo di carbonio della base azotata
 D) tramite un atomo di ossigeno alla base azotata con legame β -glicosidico

49. Soluzione

Essendo lo zucchero della serie D (D-ribosio), il legame glicosidico è beta perché è diretto verso l'alto (lato L) cioè dal lato opposto a quello dell'OH principale (lato D in basso). (Risposta A)

50. Quale dei seguenti prodotti sarà ottenuto per trattamento del glicerolo con acido solforico a caldo?

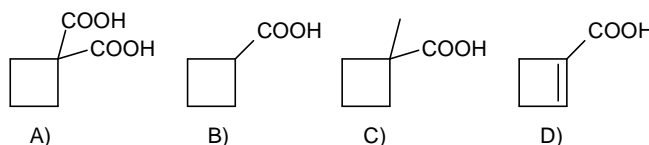
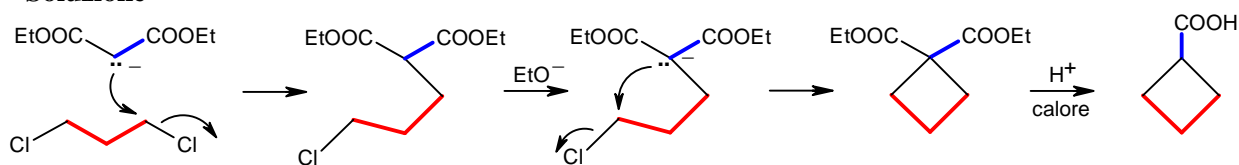


50. Soluzione

La prima disidratazione forma un enolo instabile che, per tautomeria cheto-enolica, si trasforma in un'aldeide. Una seconda disidratazione forma il doppio legame coniugato con il carbonile.

La molecola formata, acroleina, è tossica e si può formare anche per disidratazione del glicerolo a caldo durante la frittura o nel fumo di sigaretta. (Risposta C)

51. La sintesi malonica, sfruttando la spiccata acidità dell'estere malonico, consente di preparare derivati mono e di sostituiti dell'acido acetico. A questo proposito, individuare quale delle molecole sotto riportate può essere ottenuta per sintesi malonica.

**51. Soluzione**

L'idrogeno in posizione alfa nell'estere dell'acido malonico ha pK_a 13 e può essere strappato da EtO^- (pK_a 17). L'anione che si forma è nucleofilo e può essere alchilato una prima volta. Trattando il prodotto con EtO^- una seconda volta, si strappa l'altro idrogeno in posizione alfa formando un anione che può essere ancora alchilato. Il trattamento finale con H^+ a $100^\circ C$ idrolizza l'estere e decarbossila il diacido. (Risposta B)

52. Individuare quale specie in ciascuna delle seguenti coppie è il miglior nucleofilo.

- 1) SH^- o OH^-
 - 2) NH_3 o PH_3
 - 3) Br^- o F^-
 - 4) CH_3NH^- o CH_3NH_2
- A) 1: OH^- ; 2: PH_3 ; 3: Br^- ; 4: CH_3NH^-
 B) 1: SH^- ; 2: PH_3 ; 3: F^- ; 4: CH_3NH^-
 C) 1: OH^- ; 2: NH_3 ; 3: Br^- ; 4: CH_3NH_2
 D) 1: SH^- ; 2: PH_3 ; 3: Br^- ; 4: CH_3NH^-

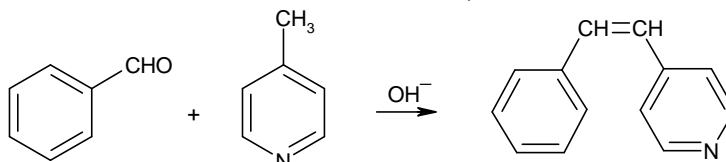
52. Soluzione

Gli elementi più pesanti dello stesso gruppo sono più nucleofili (più grandi \rightarrow più deformabili \rightarrow più nucleofili), quindi: $S > O$, $P > N$, $Br > F$.

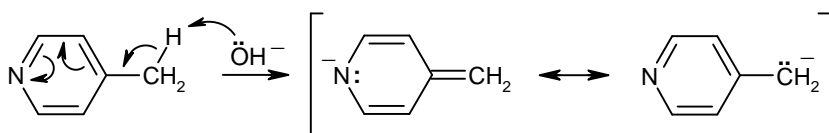
L'anione di un elemento è più nucleofilo della specie neutra (più negativo \rightarrow più nucleofilo), quindi $N^- > N$.

La sequenza corretta, quindi, è: 1: SH^- ; 2: PH_3 ; 3: Br^- ; 4: CH_3NH^- . (Risposta D)

53. Osservando la seguente reazione di condensazione aldolica, individuare l'affermazione corretta:



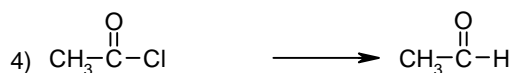
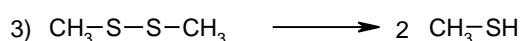
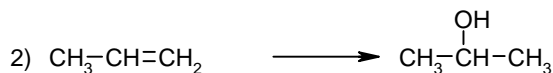
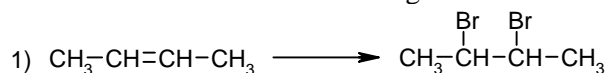
- A) gli idrogeni sul metile legato alla posizione 4 della piridina hanno un'acidità paragonabile a quella degli idrogeni in α dei chetoni, a causa dell'effetto elettron-donatore per risonanza dell'azoto
- B) la reazione non risulta possibile a causa della degradazione della benzaldeide nelle condizioni descritte
- C) gli idrogeni sul metile legato alla posizione 4 della piridina hanno un'acidità paragonabile a quella degli idrogeni in α dei chetoni, a causa dell'effetto elettron-attrattore per risonanza dell'azoto
- D) la benzaldeide è inizialmente trasformata nella specie nucleofila della reazione

53. Soluzione

Dopo lo strappo dell' H^+ , gli elettroni sul carbonio del metile sono stabilizzati per risonanza e sono distribuiti anche sulle posizioni orto e para dell'anello e in particolare sull'azoto elettronegativo. Il metile, come

carbanione, attacca poi il carbonile della benzaldeide formando un alcol che si disidrata facilmente perché forma un doppio legame coniugato con i due anelli. (Risposta C)

54. Indicare se ciascuna delle seguenti reazioni è un'ossidazione, una riduzione o nessuna delle due:



- A) 1 = ox; 2 = ox; 3 = rid; 4 = rid
 B) 1 = rid; 2 = ox; 3 = rid; 4 = nessuna delle due
 C) 1 = ox; 2 = nessuna delle due; 3 = rid; 4 = rid
 D) 1 = nessuna delle due; 2 = ox; 3 = rid; 4 = rid

54. Soluzione

La prima è un'ossidazione per reazione con Br_2 . La seconda è solo un'idratazione per reazione con H_2O . (C)
 Le ultime due sono riduzioni: da disolfuro a tiolo e da cloruro acilico ad aldeide. (Risposta C)

55. Le reazioni di Friedel-Crafts sono tra le più lente sostituzioni elettrofile aromatiche (SEAr). Pertanto, se sull'anello benzenico è presente un gruppo disattivante, non procede né l'acilazione né l'alchilazione. Nonostante il gruppo amminico sia un forte attivante delle SEAr l'anilina non riesce a dare le reazioni di Friedel-Crafts. Scegliere tra le seguenti affermazioni quella corretta:

- A) il gruppo amminico reagisce con l'alogenuro acilico/alchilico impedendo la reazione di SEAr
 B) la reazione tra il gruppo amminico e l'acido di Lewis rende il gruppo NH_2 disattivante, impedendo la reazione
 C) l'acido di Lewis catalizza l'ossidazione del gruppo NH_2 a gruppo NO_2
 D) l'acido di Lewis promuove la polimerizzazione dell'anilina

55. Soluzione

Nelle alchilazioni, l'azoto dell'anilina non è abbastanza nucleofilo per dare reazioni S_N2 con l'alogenuro; se si aggiunge l'acido di Lewis l'azoto forma un sale d'ammonio disattivante e la reazione di alchilazione sull'anello non va. Nelle acilazioni, l'azoto dell'anilina può reagire con il cloruro acilico formando un'ammide; se si aggiunge un acido di Lewis, si forma il sale d'ammonio che impedisce l'acilazione. La risposta A vale solo per le acilazioni, mentre la risposta B vale per entrambe le reazioni. (Risposta B)

56. Anche se in una reazione S_N1 di un alogenuro chirale dovremmo aspettarci racemizzazione completa, spesso si ottiene in quantità maggiore il prodotto con configurazione invertita.

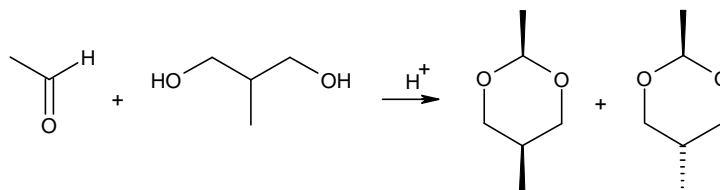
Questa racemizzazione parziale nelle S_N1 :

- A) è favorita da nucleofili ingombranti
 B) è favorita da nucleofili poco ingombranti
 C) è un fenomeno casuale
 D) è favorita dalla formazione di coppie ioniche intime

56. Soluzione

In una S_N1 la specie che lascia la molecola, per qualche istante, resta legata al carbocatione come coppia ionica. Durante questi istanti è favorito l'attacco da dietro con inversione di configurazione. (Risposta D)

57. L'acetaldeide reagisce con il 2-metil-1,3-propanediolo in catalisi acida formando due acetali isomeri, di cui uno è il prodotto principale. Scegliere l'affermazione corretta:

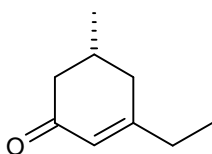


- A) le due molecole sono chirali e l'isomero trans è il prodotto principale
 B) le due molecole sono achirali e l'isomero trans è il prodotto principale
 C) l'isomero trans è chirale e l'isomero cis è il prodotto principale
 D) l'effetto elettronico degli ossigeni nel ciclo fa prevalere l'isomero trans

57. Soluzione

Le due molecole sono achirali perché sono simmetriche. E' prevedibile che l'isomero trans, più stabile, si formi in quantità maggiore. (Risposta B)

58. Individuare il dchetone che, per trattamento con KOH in etanolo, porta alla formazione del seguente chetone α,β -insaturo

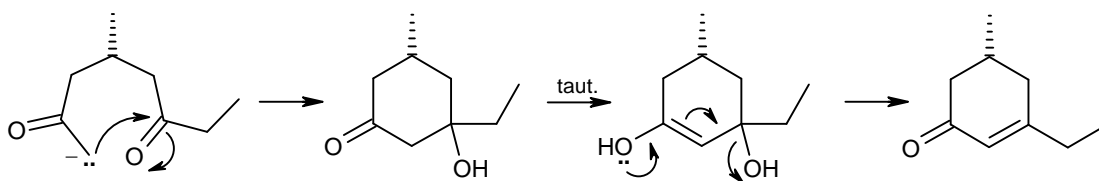
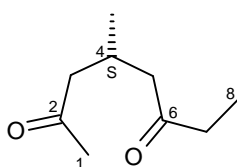


- A) (S)-5-metil-3,7-nonandione
 B) (R)-4-metil-2,6-ottandione
 C) (S)-4-metil-2,6-ottandione
 D) (R)-4-metil-1,2-ottandione

58. Soluzione

La molecola è: (4S)-4-metilottan-2,6-dione.
 La reazione è mostrata qui sotto.

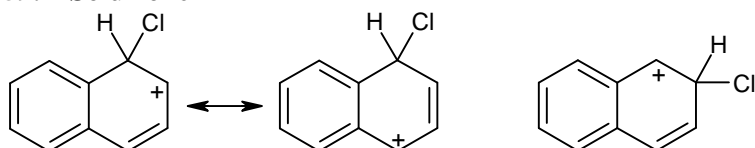
(Risposta C)



59. Il naftalene dà facilmente reazioni di sostituzione elettrofila aromatica e la posizione 1 è la posizione più reattiva. Qual è la ragione di questo fatto?

- A) l'intermedio formato nella reazione con attacco in posizione 1 è stabilizzato da più strutture di risonanza
 B) pur essendo stabilizzato dallo stesso numero di strutture di risonanza, l'intermedio formato nella reazione con attacco in posizione 1 è rappresentato da strutture più stabili
 C) la regioselettività è governata dagli effetti sterici
 D) l'attacco alla posizione 2 potrebbe favorire la perdita dell'aromaticità del naftalene

59. Soluzione



L'attacco in posizione 1 è stabilizzato da 2 forme di risonanza più stabili (che conservano l'aromaticità del 2° anello), mentre l'attacco in posizione 2 ha una sola forma di risonanza con l'aromaticità conservata nel 2° anello.

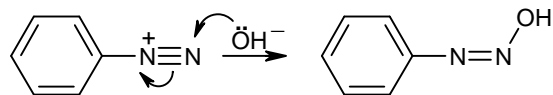
Il numero totale di forme di risonanza è uguale nei due casi.

(Risposta B)

60. Un esempio di sostituzione elettrofila aromatica è la reazione di diazocopolazione dei fenoli. Questa reazione ha una velocità maggiore se condotta in soluzione debolmente alcalina, ma a $\text{pH} > 10$ si blocca. Quale può essere la ragione di questo fenomeno?

- A) in condizioni fortemente basiche lo ione fenossido tende a polimerizzare
- B) in condizioni fortemente basiche prevale la sostituzione nucleofila aromatica
- C) in condizioni fortemente basiche il sale di arenidiazonio si trasforma in un prodotto non reattivo
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

60. Soluzione



La reazione di copulazione tra fenolo e sale di diazonio va fatta a pH basico per trasformare il fenolo in fenato più reattivo. Il pH , però, non deve essere troppo basico perché OH^- potrebbe attaccare il sale di diazonio formando un idrossidiazobenzene

che non è reattivo e non dà la reazione di copulazione.

(Risposta C)

Soluzioni proposte da: Mauro Tonellato