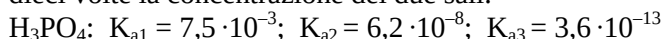


Giochi della Chimica 2015

Fase nazionale – Classe C – Soluzioni guidate

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

Una soluzione che contiene un acido (NaH_2PO_4) e la sua base coniugata (Na_2HPO_4) è una soluzione tampone. Se le concentrazioni dei due sali aumentano nella stessa proporzione, il loro rapporto non cambia e il pH resta lo stesso: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-] = 8,0$. (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?

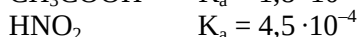
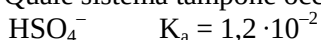
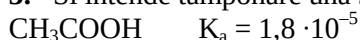


- A) si forma Cl_2 B) si forma Br_2 C) si forma I_2 D) non succede nulla

2. Soluzione

Il potenziale E° del Fe^{3+} è maggiore solo di quello dello iodio I_2/I^- , quindi il ferro ossida lo iodio ($2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$). Alla fine di questa ossidazione il potenziale del Fe^{3+} 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)

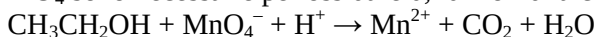
4. Calcolare la costante di equilibrio (in M/Pa) per la reazione: $\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{2(aq)}$ sapendo che in una soluzione acquosa in equilibrio con l'aria alla pressione di $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, la concentrazione di O_2 è $14,7 \text{ mg/L}$. Nell'aria la percentuale di O_2 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 pressione di O_2 è: $0,21 \cdot 1,01 \cdot 10^5 = 2,12 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. La K_{eq} è: $K = [\text{O}_2]/P_{\text{O}_2} = 4,59 \cdot 10^{-4}/2,12 \cdot 10^4 = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ M/Pa}$. (Risposta D)

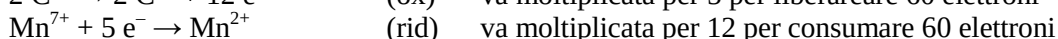
5. Calcolare quante moli di KMnO_4 sono necessarie per ossidare 0,10 moli di alcol etilico, secondo la reazione (da bilanciare):



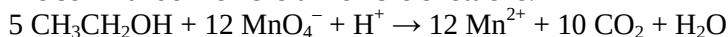
- A) 5,7 B) 0,24 C) 0,98 D) 3,7

5. Soluzione

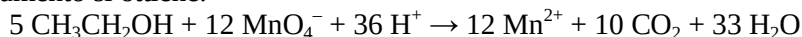
Le due semireazioni sono:



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



Completando il bilanciamento si ottiene:

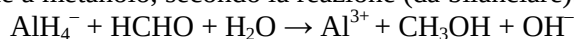


Il rapporto in moli $\text{MnO}_4^-/\text{etanolo}$ è: $12/5 = 2,4$

Per ossidare 0,1 mol di etanolo servono $2,4 \cdot 0,1 = 0,24 \text{ mol}$ di KMnO_4 .

(Risposta B)

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

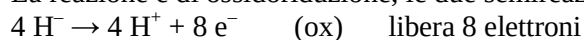


Calcolare quante moli di NaAlH_4 sono necessarie per ottenere 5 moli di metanolo.

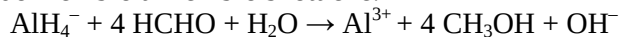
- A) 1,25 B) 3,80 C) 4,51 D) 2,20

6. Soluzione

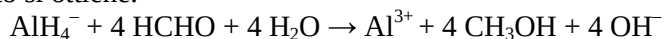
La reazione è di ossidoriduzione, le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 4 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



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

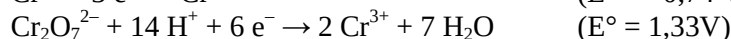
7. Soluzione

Il rapporto tra gli esponenti di K_{ps} e s è: $19/5 = 3,8$. Proviamo con MA_3 che si dissocia così: $\text{MA}_3 \rightarrow \text{M}^{3+} + 3 \text{A}^-$
 $K_{ps} = [\text{M}^{3+}][\text{A}^-]^3 = s(3s)^3 = 27s^4 \quad s = (K_{ps}/27)^{1/4} \quad s = (2,7 \cdot 10^{-19}/27)^{1/4} = 1,0 \cdot 10^{-5}$.

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?

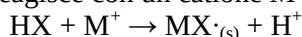


- A) si forma Cr^{3+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ B) si forma solo Cr^{3+} C) si forma solo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ D) non succede nulla

8. Soluzione

Il potenziale di H^+/H_2 (0,0 V) è superiore solo al potenziale di Cr^{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 $\text{MX}_{(s)}$ secondo la reazione:



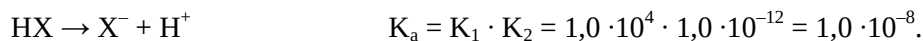
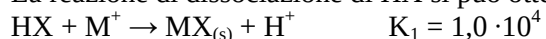
la cui costante di equilibrio è $K_{eq} = 1,0 \cdot 10^4$. Sapendo che il composto $\text{MX}_{(s)}$ ha una costante di solubilità

$K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-12}$, 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) $7,0 \cdot 10^{-6}$

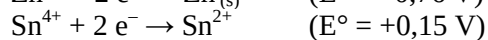
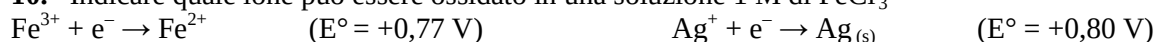
9. Soluzione

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



(Risposta A)

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

Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} si trovano già nel loro massimo stato di ossidazione e quindi non possono essere ulteriormente ossidati. 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 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+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:

$K_{ps} \text{Ag}_2\text{SO}_4 = 1,7 \cdot 10^{-5}$; $K_{ps} \text{PbSO}_4 = 1,8 \cdot 10^{-8}$; $K_{ps} \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 2,4 \cdot 10^{-5}$

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.

$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-2})^2 (10^{-1}) = 2,5 \cdot 10^{-4} > K_{ps}$ $2,5 \cdot 10^{-4}/K_{ps} = 14,7$

$\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-2}) (10^{-1}) = 5 \cdot 10^{-3} > K_{ps}$ $5 \cdot 10^{-3}/K_{ps} = 2,8 \cdot 10^5$

$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-2}) (10^{-1}) = 5 \cdot 10^{-3} > K_{ps}$ $5 \cdot 10^{-3}/K_{ps} = 208$

Tutte e tre le K_{ps} 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, non influenzano la conducibilità delle soluzioni, però fanno aumentare l'indice di rifrazione delle soluzioni. (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 dm^3 di una soluzione 0,01 M di glucosio mentre in B viene posto un dm^3 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 A col glucosio è 0,01 M, mentre la soluzione B con NaCl ha una 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 a uno stato finale 2. Il lavoro scambiato nel processo:

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

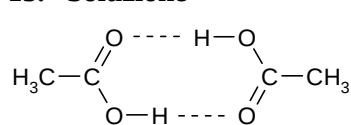
14. Soluzione

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 scambiato 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



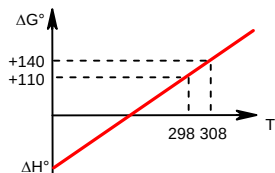
In un solvente apolare aprotico le molecole di acido acetico non fanno legami idrogeno col solvente, ma tendono ad associarsi formando dimeri legati da legami idrogeno. La soluzione B che contiene dimeri è meno concentrata e ha proprietà colligative meno intense. La soluzione A, più concentrata, ha un ΔT crioscopico maggiore e una temperatura di congelamento minore di quella di 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 ($+110 \rightarrow +140$) quando si aumenta la temperatura ($25^\circ \rightarrow 35^\circ$), 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 solo 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. In una reazione con legge cinetica: $v = k[A]^x[B]^y$ si ha: $k = 4,8 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. 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 sono: M s^{-1} . Dato che vale: $k = v/[A]^x[B]^y$ le dimensioni di k sono: $\text{M s}^{-1}/\text{M}^z$ (dove $z = x + y$) quindi: $[k] = \text{M}^{(1-z)} \text{ s}^{-1}$.

Le dimensioni di k nel problema sono: $[k] = \text{M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ uguagliando gli esponenti di M: $(1-z) = -2$ da cui: $z = 3$. 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: $v = kA$ $\ln(A_0/A) = kt$ $t_{1/2} = \ln 2/k$

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

Solo nelle reazioni di ordine zero il tempo di dimezzamento è direttamente proporzionale ad A_0 ($t_{1/2} = A_0/2k$).

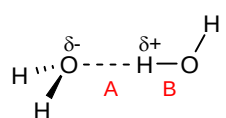
Nelle reazioni del 1° ordine, $t_{1/2}$ è costante. Nelle reazioni del 2° ordine, $t_{1/2}$ è inversamente proporzionale ad A_0 .

Una quantità doppia di A reagisce in un tempo doppio solo se la velocità di reazione è costante. (Risposta B)

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 legame a idrogeno è di natura prevalentemente elettrostatica, nell'acqua ha una lunghezza doppia (1,9 Å) rispetto al legame covalente O-H (0,96 Å) e tiene le molecole allineate e più distanti tra loro. (Risposta C)

Nel ghiaccio, le molecole d'acqua formano 4 legami a idrogeno, e quindi si mantengono tutte più distanziate. Nell'acqua liquida si formano meno legami idrogeno e le molecole libere si possono impaccare più strettamente, per questo l'acqua è più densa del ghiaccio.

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

Per il principio dell'equilibrio mobile, se K_{eq} non varia con la temperatura, la reazione è atermica. (Risposta C)
 Se K è costante si ha: $\Delta G^\circ = -RT \ln K = kT$. L'espressione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ è uguale a kT solo per $\Delta H^\circ = 0$.

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 · 10¹² dm³ mol⁻¹ s⁻¹. A 790 K la costante cinetica del processo vale circa:

- A) 7,5 dm³ mol⁻¹ s⁻¹ B) 0,035 dm³ mol⁻¹ s⁻¹ C) 0,35 dm³ mol⁻¹ s⁻¹ D) 0,75 dm³ mol⁻¹ s⁻¹

22. Soluzione

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

Nella cinetica del II ordine: $v = k A^2 \text{ M s}^{-1} = k M^2$ [k] = M⁻¹ 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

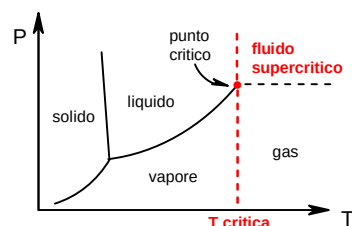
L'entropia è una funzione di stato e vale: $\Delta S = Q/T$.

(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 sola 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 anche l'entropia dell'ambiente è costante e di conseguenza anche quella del sistema: $\Delta S_u = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} \quad 0 = \Delta S_{\text{sis}} + 0 \quad \text{quindi: } \Delta S_{\text{sis}} = 0.$ (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 ($\Delta G < 0$). Con $\Delta H = 0$ vale infatti: $\Delta G = -T\Delta S$ (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: $P + a n^2/V^2$ (infatti $[a] = \text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$).

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: $V - n b$ (infatti $[b] = \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

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

$$a = 0,365 (10^3)^2 (1/1,013 \cdot 10^5)^{-2} = 0,365 \cdot 10^6 \cdot 9,87 \cdot 10^{-6} = 3,6 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}.$$

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

$$\text{Ora si può usare la legge dei gas ideali: } PV = nRT \quad (P + a 1/0,41^2)(0,41 - b) = (1 \cdot 0,0821 \cdot 500)$$

$$(P + 3,6/0,168)(0,41 - 0,0429) = 41,05 \quad P + 21,43 = 41,05/0,367$$

$$P = 111,8 - 21,43 = 90,4 \text{ atm} \quad \text{in Pascal: } P = 90,4 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 91 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 9100 \text{ kPa.} \quad (\text{Risposta D})$$

Senza correggere P e V si avrebbe: $P = nRT/V = (1 \cdot 0,0821 \cdot 500)/0,41 = 100 \text{ atm}$ (un po' più delle 90,4 atm)

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

Differenziando l'espressione dell'energia libera $G = H - TS$, si ottiene: $dG = VdP - SdT$ infatti:

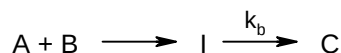
sostituendo $H = U + PV$ nell'espressione $G = H - TS$ si ha: $G = U + PV - TS \quad G = Q - L + PV - TS$

coi differenziali si ha: $dG = dQ - dL + PdV + VdP - TdS - SdT$ (sostituendo $dQ = TdS$ e $dL = PdV$)

si ottiene: $dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$ semplificando resta: $dG = VdP - SdT$.

A pressione costante ($dP = 0$) rimane: $dG = -SdT$ 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 passando 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 $v = k_b K^{-1} [A][B]$, 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 una reazione è determinata dalla velocità del suo passaggio lento.

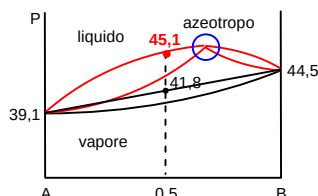
Se il passaggio lento fosse il primo la velocità di formazione di C sarebbe: $v = k_a [A][B]$.

Se il passaggio lento fosse il secondo la velocità di formazione di C sarebbe: $v = k_b [I]$. La concentrazione dell'intermedio I si può ottenere dalla K_{eq} della reazione di dissociazione: $I \rightarrow A + B$ con $K = [A][B]/[I]$ da cui: $[I] = K^{-1} [A][B]$. Sostituendo [I] nell'espressione della velocità si ottiene: $v = k_b K^{-1} [A][B]$.

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 °C è 39,1 kPa, ed il composto B, la cui tensione di vapore a 35,2 °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 °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



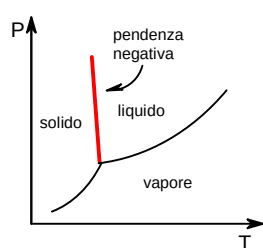
30. Soluzione

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:

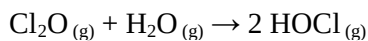
- A) non si individua il punto critico
- B) la curva di coesistenza solido-liquido ha pendenza negativa
- C) non esiste la regione di stabilità del liquido
- D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

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 $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$. Dato che $K < 1$, ΔG° è positivo. Anche $T\Delta S^\circ$ è positivo dato che ΔS° è positivo, quindi ΔH° è positivo, e la reazione è endotermica. (Risposta D)

33. Calcolare la resa percentuale della reazione $4 \text{Al}_{(s)} + 3 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ 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 (8/3). Da tre moli di O_2 si formano 2 moli di Al_2O_3 . La massa molare di Al_2O_3 è: $2 \cdot 27 + 48 = 102 \text{ g/mol}$. La resa teorica di Al_2O_3 è: $2 \cdot 102 = 204 \text{ g}$. 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 reazione:

$$\text{V} + x/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{VCl}_x$$

Determinare la formula del cloruro VCl_x .

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

34. Soluzione

Le moli di V sono: $3,0/50,94 = 59 \text{ mmol}$; Le moli di Cl sono: $6,26/35,45 = 176,6 \text{ mmol}$. Per portare a 1 le moli di vanadio, dividiamo per 59: V ($59/59 = 1$); Cl ($176,6/59 = 3$). La molecola, quindi, è VCl_3 . (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

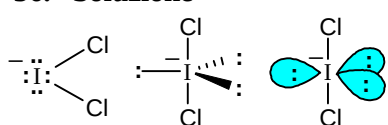
35. Soluzione

I lantanidi sono 14 elementi ($_{58}\text{Ce} - _{71}\text{Lu}$) 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 ICl_2^- e NO_2^- , gli atomi sono allineati.

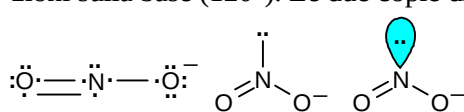
- A) solo in ICl_2^-
 B) solo in NO_2^-
 C) in ambedue le specie
 D) in nessuna delle due specie

36. Soluzione



ICl_2^- è una molecola lineare come I_3^- . I ha 8 elettroni di valenza, due li usa per legare due atomi di cloro, restano 6 elettroni cioè tre coppie di non legame.

Le coppie totali sono 5 (2 di legame, 3 di non legame) e si dispongono a bipiramide trigonale. Le tre coppie di non legame (ingombranti) occupano le tre posizioni sulla base (120°). Le due copie di legame occupano le due posizioni assiali. La molecola è lineare a 180° .



La molecola NO_2^- , 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 attorno a N sono tre, dato che il doppio

legame occupa una sola posizione, e si dispongono nel piano a 120° . La molecola è angolata a 120° . (Risposta A)

37. 0,229 g di una miscela di CaCO_3 e CaSO_4 sono trattati con un eccesso di $\text{HCl}_{(aq)}$. Si ottengono 20,5 mL di CO_2 gassosa, misurati in condizioni standard. Determinare la composizione in massa della miscela.

- A) $\text{CaCO}_3 = 20,0\%$; $\text{CaSO}_4 = 80,0\%$
 B) $\text{CaCO}_3 = 80,0\%$; $\text{CaSO}_4 = 20,0\%$
 C) $\text{CaCO}_3 = 40,0\%$; $\text{CaSO}_4 = 60,0\%$
 D) $\text{CaCO}_3 = 60,0\%$; $\text{CaSO}_4 = 40,0\%$

37. Soluzione

Le moli di CO_2 sono: $n = PV/RT = (1 \cdot 20,5)/(0,0821 \cdot 273) = 0,915 \text{ mmol}$.

Le moli di CaCO_3 coincidono con quelle di CO_2 . La massa molare di CaCO_3 è: $40 + 12 + 48 = 100 \text{ g/mol}$.

La massa di CaCO_3 è: $100 \cdot 0,915 = 91,5 \text{ mg}$. La percentuale di CaCO_3 è: $91,5/229 = 40\%$. (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

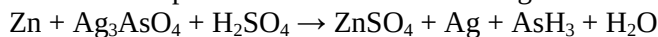
Il n.o. massimo per l'ossigeno è +2 che si trova in OF_2 dato che il fluoro è più elettronegativo (B errata).

Il n.o. minimo per O è -2 che si ha in molecole come H_2O dove l'ossigeno è il più elettronegativo (A e C errate).

Resta solo la sequenza D: il n.o. = 0 si trova in O_2 ; il n.o. = -1 si trova in H_2O_2 .

(Risposta D)

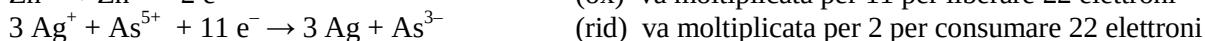
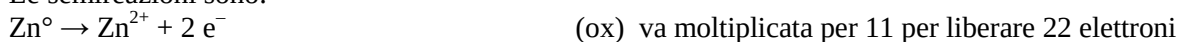
39. Indicare, nell'ordine, i coefficienti che permettono di bilanciare la seguente reazione:



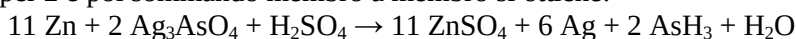
- A) 11, 2, 11, 11, 6, 6, 8
 B) 11, 2, 11, 11, 2, 2, 8
 C) 11, 2, 2, 11, 6, 2, 8
 D) 11, 2, 11, 11, 6, 2, 8

39. Soluzione

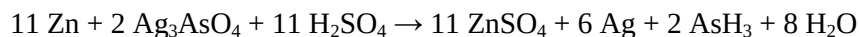
Le semireazioni sono:



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 FeS_2 vengono fatti reagire con un eccesso di ossigeno, con formazione di Fe_2O_3 e SO_2 . Terminata la reazione si sono ottenuti 10,4 g di SO_2 . Si determini la composizione percentuale m/m della miscela.

- A) FeS = 74,9%; FeS_2 = 25,1%
 B) FeS = 25,1%; FeS_2 = 74,9%
 C) FeS = 84,0%; FeS_2 = 16,0%
 D) FeS = 16,0%; FeS_2 = 84,0%

40. Soluzione

Da 100 g di miscela FeS e FeS_2 si ottengono: $10,4 \cdot (100/12,7) = 81,89$ g di SO_2 .

Masse molari: SO_2 (32 + 32 = 64 g/mol); FeS (55,85 + 32,06 = 87,9 g/mol); FeS_2 (87,9 + 32,06 = 120 g/mol);

Le moli ottenute di SO_2 sono: $81,89/64 = 1,28$ mol. Le reazioni sono: $\text{FeS} \rightarrow \text{SO}_2$ $\text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2$.

$\text{moli}(\text{SO}_2) = \text{moli}(\text{FeS}) + 2 \cdot \text{moli}(\text{FeS}_2)$ Chiamando x i grammi% di FeS si ha:

$$1,28 = x/87,9 + 2(100 - x)/120$$

$$1,28 = 0,01138x + 1,667 - 0,01667x$$

$$0,00529x = 0,387 \quad x = 73,2\%$$

(Risposta A)

41. Un campione di X_4H_{10} con 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

Solo il carbonio può dare un composto C_4H_{10} (butano) gassoso a 1 atm e 20 °C.

Risolviamo l'esercizio. Le moli di X_4H_{10} sono: $n = PV/RT = (1,06/1,01) \cdot 306/(0,0821 \cdot 293) = 13,35$ mmol.

La massa molare è: $779/13,35 = 58,35$ g/mol. In X_4H_{10} la MM di X_4 vale $58,35 - 10 = 48,35$ g/mol.

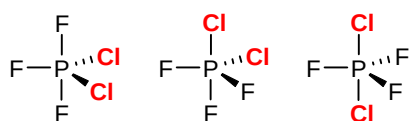
La massa molare di X vale $48,35/4 = 12$ g/mol: si tratta di carbonio.

(Risposta B)

42. Stabilita la geometria della specie PF_3Cl_2 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 i 5 legami che si dispongono a bipiramide trigonale. I due atomi di cloro si possono disporre in tre modi: entrambi nella base, uno nella base e uno sull'asse, entrambi sull'asse. Si possono formare tre diversi stereoisomeri. (Risposta A)

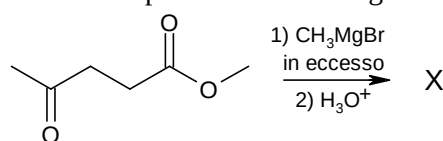
43. Una reazione avviene spontaneamente a tutte le temperature solo quando:

- 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, cioè quando $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$. (Risposta B)

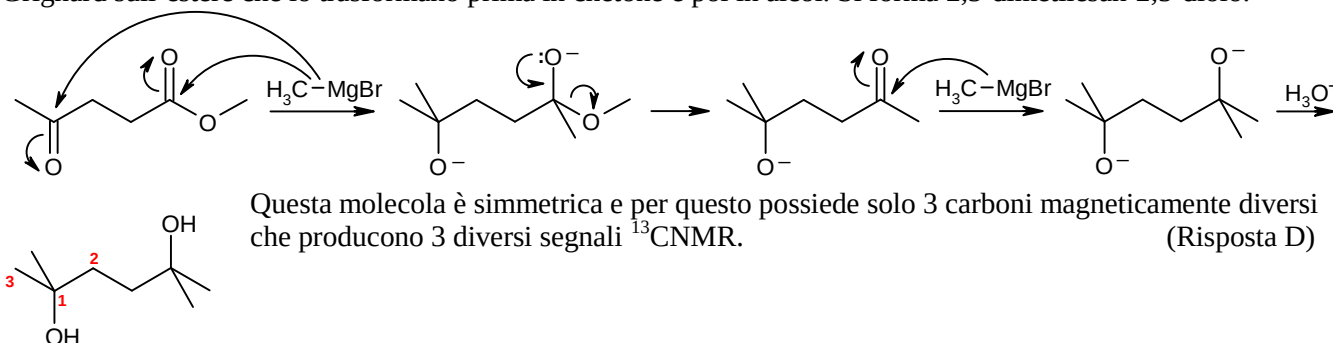
44. Quanti segnali mostra lo spettro ^{13}C NMR del prodotto X della seguente reazione?



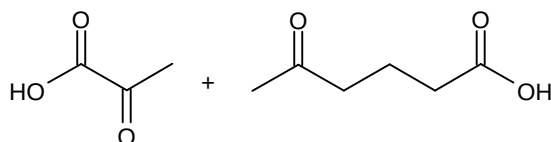
- A) 5 B) 7 C) 8 D) 3

44. Soluzione

La reazione vede l'attacco del reattivo di Grignard sul chetone che forma un alcol e due successivi attacchi del Grignard sull'estere che lo trasformano prima in chetone e poi in alcol. Si forma 2,5-dimetilesan-2,5-diolo.



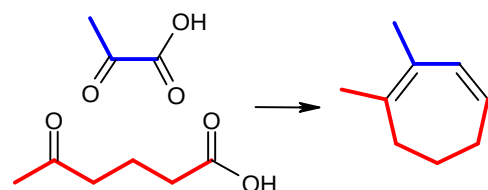
45. Individuare l'alchene che, sottoposto ad ozonolisi seguita da trattamento con perossido di idrogeno, dà i seguenti prodotti di reazione:



- 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

La reazione di ozonolisi taglia i doppi legami $\text{C}=\text{C}$ trasformandoli in carbonili. Per individuare la molecola di partenza si deve fare il percorso inverso, si devono avvicinare i due frammenti e unire tra loro i carboni dei carbonili con doppio legame. A seconda di come si avvicinano i due frammenti, dritti o capovolti, si possono ottenere due molecole di partenza diverse. La molecola mostrata qui è: 1,2-dimetil-1,3-cicloeptadiene. L'altra molecola possibile è 1,3-dimetil-1,3-cicloeptadiene, ma non compare tra le soluzioni. (Risposta C)



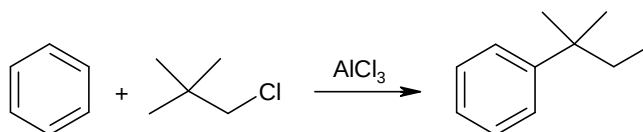
46. Qual è la principale differenza strutturale tra amilosio e cellulosa?

- 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

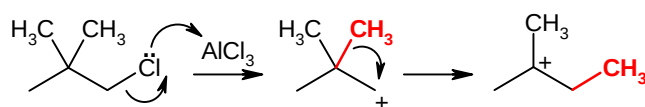
Sia amilosio che cellulosa sono polisaccaridi lineari del D-glucosio. Nell'amilosio le molecole di D-glucosio sono unite con legami α -1,4 mentre nella cellulosa sono unite con legami β -1,4. (Risposta D)

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, che si può trasformare in un carbocatione terziario più stabile per trasposizione di un gruppo metilico. Poi il carbocatione terziario alchila il benzene. (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'ammide 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'ammide è circa 18 kcal/mol

48. Soluzione

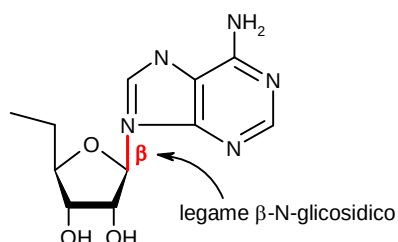
L'azoto, meno elettronegativo dell'ossigeno, può donare più facilmente elettroni per risonanza al carbonile. Per questo la risonanza nelle ammidi è maggiore e giustifica la loro più bassa reattività. (Risposta A)

49. Nei nucleosidi, quale tipo di legame vi è tra ribosio (o deossiribosio) e base azotata?

Il carbonio anomero dello zucchero è unito:

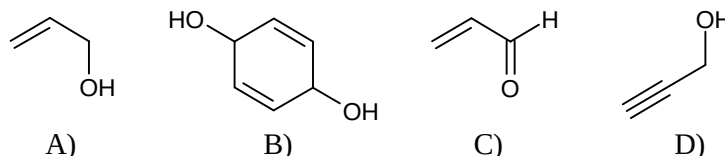
- A) a un atomo di azoto della base azotata con legame β -N-glicosidico
 B) a un atomo di azoto della base azotata con legame α -N-glicosidico
 C) a un atomo di carbonio della base azotata
 D) tramite un atomo di ossigeno alla base azotata con legame β -glicosidico

49. Soluzione



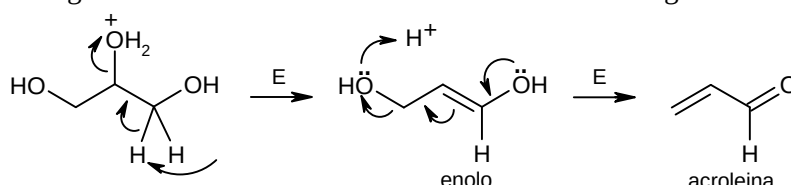
Essendo lo zucchero della serie D (D-ribosio), il legame glicosidico è beta perché è diretto verso l'alto (lato L) cioè dal lato opposto a quello dell'OH principale (lato D in basso). (Risposta A)

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

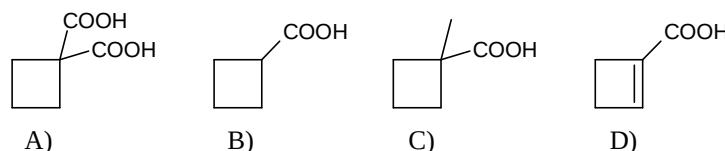


50. Soluzione

Il glicerolo subisce una prima disidratazione che forma un enolo instabile. L'enolo può subire una seconda disidratazione formando un'aldeide alfa-beta insatura, prop-2-enale o acroleina, una molecola tossica che si crea 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.



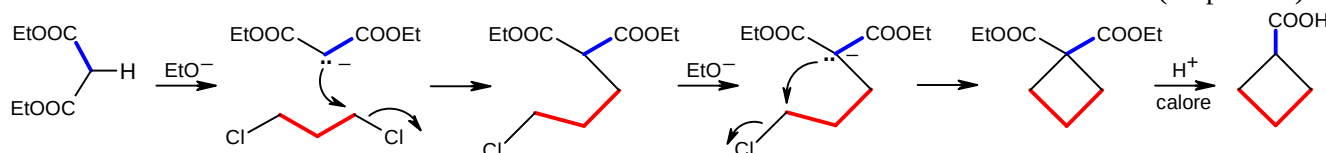
51. Soluzione

L'idrogeno in posizione alfa nell'estere dell'acido malonico è debolmente acido, ha pK_a 13 e può essere strappato da EtO^- (pK_a 17) che è circa 10000 volte più basico.

L'anione dell'estere malonico 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 il diestere 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

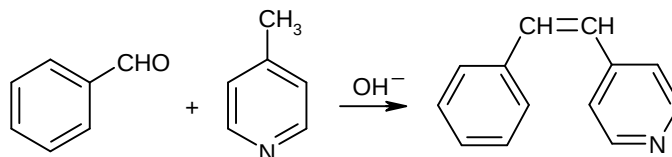
All'interno dello stesso gruppo della tavola periodica, gli elementi più pesanti sono più nucleofili (più grandi $\rightarrow$ più deformabili $\rightarrow$ più nucleofili), quindi la nucleofilicità è: $S > O$; $P > N$; $Br > F$.

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^- .

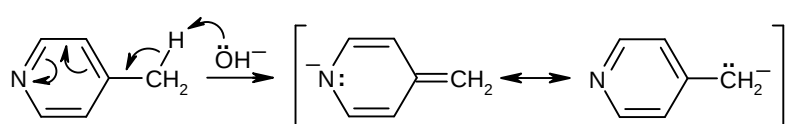
(Risposta D)

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



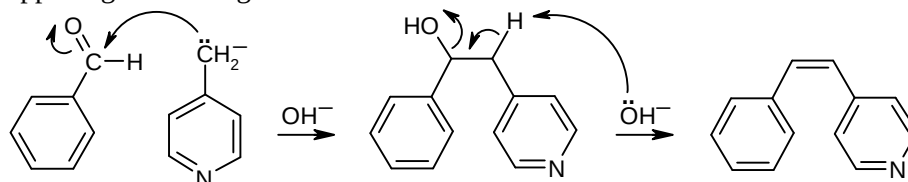
- A) gli idrogeni sul metile legato alla posizione 4 della piridina hanno un'acidità paragonabile a quella degli idrogeni in α dei chetoni, a causa dell'effetto elettron-donatore per risonanza dell'azoto
 B) la reazione non risulta possibile a causa della degradazione della benzaldeide nelle condizioni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

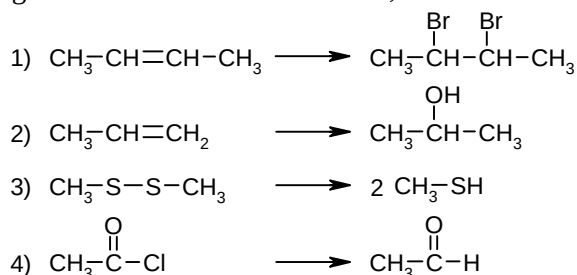


Dopo lo strappo di H^+ , gli elettroni sul carbonio del metile sono stabilizzati per risonanza e sono distribuiti anche sulle posizioni orto e para dell'anello e in particolare sull'azoto elettronegativo. Il

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 .

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

La risposta A è errata perché l'azoto dell'anilina, a causa della risonanza con l'anello, non è abbastanza nucleofilo per dare reazioni S_N2 con l'alogenuro alchilico. Con l'alogenuro acilico, invece, l'anilina reagisce sull'azoto formando ammidi. L'anilina è leggermente basica e con l'acido di Lewis forma un sale d'ammonio fortemente disattivante che impedisce le reazioni di alchilazione e di acilazione sull'anello.

(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.

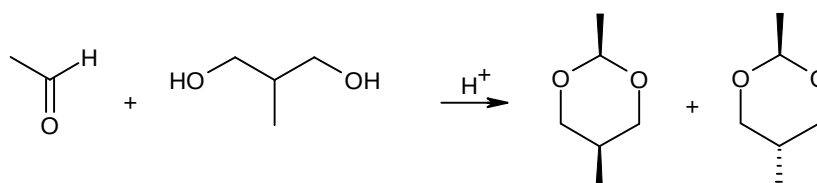
Questa racemizzazione parziale nelle S_N1 :

- 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 , l'anione che lascia la molecola resta legato, per qualche istante, al carbocatione come coppia ionica. Durante questi brevi istanti è favorito l'attacco da dietro con inversione di configurazione. (Risposta D)

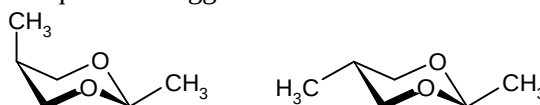
57. L'acetaldeide reagisce con il 2-metil-1,3-propandiolo in catalisi acida formando due acetali isomeri, di cui uno è il prodotto principale. Scegliere l'affermazione corretta:



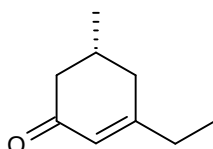
- A) le due molecole sono chirali e l'isomero trans è il prodotto principale
- B) le due molecole sono achirali e l'isomero trans è il prodotto principale
- C) l'isomero trans è chirale e l'isomero cis è il prodotto principale
- D) l'effetto elettronico degli ossigeni nel ciclo fa prevalere l'isomero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

57. Soluzione

Le due molecole sono achirali perché sono simmetriche. L'isomero trans, con i due metili sostituenti in posizione equatoriale, è più stabile e si forma in quantità maggiore. (Risposta B)



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



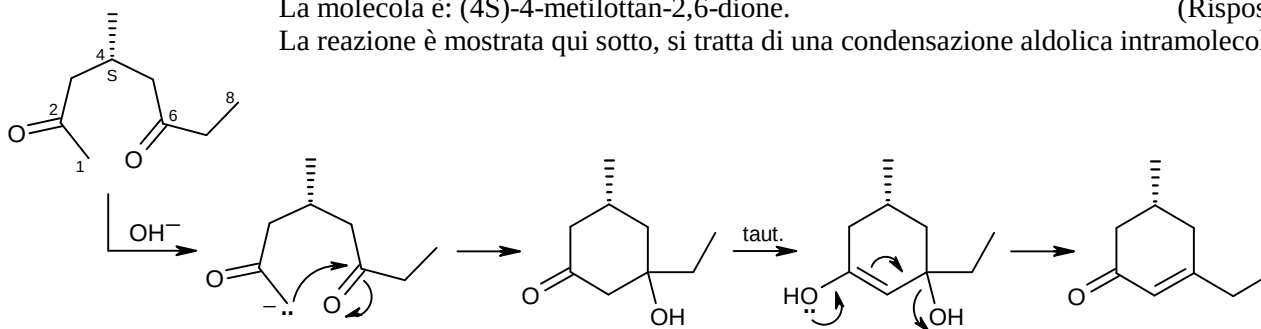
- A) (S)-5-metil-3,7-nonandione
- B) (R)-4-metil-2,6-ottandione
- C) (S)-4-metil-2,6-ottandione
- D) (R)-4-metil-1,2-ottandione

58. Soluzione

La molecola è: (4S)-4-metilottan-2,6-dione.

(Risposta C)

La reazione è mostrata qui sotto, si tratta di una condensazione aldolica intramolecolare.

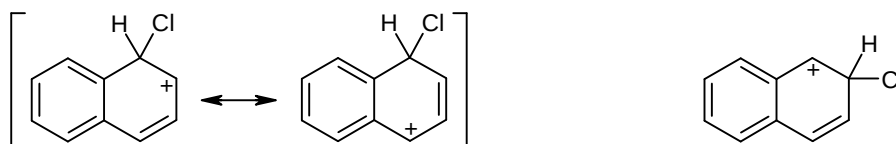


59. Il naftalene dà facilmente reazioni di sostituzione elettrofila aromatica e la posizione più reattiva è la posizione 1. Qual è la ragione di questa fatto?

- 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, però, è uguale nei due casi. (Risposta B)



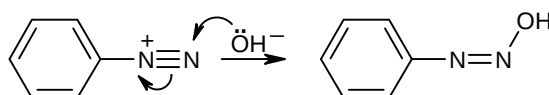
60. Un esempio di sostituzione elettrofila aromatica è la reazione di diazocopulazione dei fenoli. Questa reazione ha una velocità maggiore se condotta in soluzione debolmente alcalina, ma a pH > 10 si blocca. Quale può essere la ragione di questo fenomeno?

- 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 arendiazonio 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