

Giochi della Chimica 2016

Problemi risolti – Fase Regionale – Classe C

1. Calcolare il pH di una soluzione 10^{-8} M di HNO_3
- A) 8,00
B) 7,00
C) 6,96
D) 6,50

1. Soluzione

Il pH di una soluzione di un acido forte di concentrazione maggiore di 10^{-6} si può calcolare con la formula: $\text{pH} = -\log C$ (quindi trascurando gli H^+ dell'acqua).

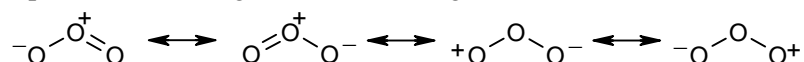
Se, però, come in questo caso, la concentrazione degli H^+ dell'acido (10^{-8}) non è molto maggiore di quelli dell'acqua (10^{-7}), bisogna tenere conto di entrambi i contributi all'acidità della soluzione.

L'aggiunta all'acqua pura (pH 7) di una minima quantità di acido non può generare un ambiente basico quindi la risposta A (pH 8) è da scartare. Non possiamo nemmeno ignorare questa aggiunta quindi B (pH 7) è da scartare. Restano i due valori di pH lievemente acidi delle risposte C e D. In prima approssimazione, i due contributi di H^+ si sommano: $[\text{H}^+] = 10^{-7}(\text{acqua}) + 10^{-8}(\text{acido}) = 1,1 \cdot 10^{-7}$. $\text{pH} = -\log(1,1 \cdot 10^{-7}) = 6,96$. (Risposta C)

2. Quale delle seguenti specie è polare?
- A) CO_2
B) SF_6
C) O_3
D) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

2. Soluzione

A, B, D sono molecole simmetriche e quindi sono apolari. O_3 , invece, è angolata ed ha una parziale carica positiva sull'atomo centrale e una parziale carica negativa sui due ossigeni estremi. (Risposta C)



3. Durante l'elettrolisi con una corrente di 0,35 A di una soluzione di CuSO_4 si producono 10,00 g di Cu metallico. Calcolare per quanto tempo è stata condotta l'elettrolisi.
- A) 8532 s
B) 43400 s
C) 86750 s
D) 4268 s

3. Soluzione

Le moli di rame sono: $n = m \text{ MA} = 10 \cdot 63,55 = 0,1574$ mol. Nella reazione: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ si consumano il doppio di moli di elettroni: $0,1574 \cdot 2 = 0,3147$ mol. Dato che vale la relazione: $A t = n F$ si ricava $t = nF/A = 0,3147 \cdot 96485 / 0,35 = 86757$ s. (Risposta C)

4. Nel processo Haber-Bosch l'ammoniaca gassosa è sintetizzata a partire da idrogeno gassoso e azoto gassoso. Indicare l'affermazione ERRATA:
- A) è necessario utilizzare un catalizzatore a causa della cinetica lenta dovuta alla rottura del triplo legame
B) non si può lavorare a temperature estremamente elevate perché la reazione è esotermica
C) è necessario lavorare ad alte pressioni in modo da spostare l'equilibrio verso il prodotto
D) è necessario lavorare alla temperatura più alta possibile per aumentare la velocità di una reazione altrimenti molto lenta

4. Soluzione

La reazione è: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$. L'affermazione A è corretta data la stabilità del triplo legame di N_2 .

L'affermazione B è corretta: in una reazione esotermica, temperature elevate spingono la reazione a sinistra.

L'affermazione C è corretta: 4 molecole reagendo ne danno 2 (la pressione diminuisce durante la reazione), un aumento di P spinge la reazione a destra.

L'affermazione D è errata, infatti è in contraddizione con la B (dato che si cercano alte rese). (Risposta D)

5. Si bruciano 20,0 mL di $C_2H_6(g)$ insieme con 50,0 mL di $O_2(g)$, misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Calcolare la composizione percentuale (v/v) della miscela gassosa a fine reazione.

- A) 60,0% H_2O 40,0% CO_2
 B) 23,2% O_2 31,4% CO_2 45,4% H_2O
 C) 7,40% C_2H_6 37,3% CO_2 55,3% H_2O
 D) 17,0% C_2H_6 33,0% CO_2 50,0% H_2O

5. Soluzione

La reazione è: $C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$

Coefficienti 1 3,5 2 3

Moli iniziali (mol) (2) 1,43 5 0 0

Moli finali (mol) 0,57 0 2,857 4,286 Moli finali totali = 7,713

Le moli di C_2H_6 e O_2 sono proporzionali al volume (20 e 50 mL) quindi posso prenderne per comodità 2 e 5.

Con 2 moli di etano servono 7 moli di O_2 , quindi, dato che ne ho solo 5, l'etano è in eccesso. (C e D).

Moli di etano che reagiscono con 5 moli di O_2 : $5/3,5 = 1,43$ mol di etano: ne restano $2 - 1,43 = 0,57$ mol

Le moli di CO_2 che si formano sono: $5 (2/3,5) = 2,857$ mol

Le moli di H_2O che si formano sono: $5 (3/3,5) = 4,286$ mol

Le moli totali finali sono 7,713 mol, Quindi la % di etano è: $100 \cdot 0,57/7,713 = 7,4\%$. (Risposta C)

6. La linea gialla dello spettro di una lampada ai vapori di sodio ha una lunghezza d'onda di 590 nm. Qual è il minimo potenziale per eccitare l'elettrone corrispondente? ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s, $c = 3 \cdot 10^8$ km s⁻¹, $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C)

- A) 2,1 V
 B) $2,1 \cdot 10^{-9}$ V
 C) $2,1 \cdot 10^{-3}$ V
 D) $2,1 \cdot 10^9$ V

6. Soluzione

Dall'equazione di Planck $E = h \nu$ e dalla $E = q V$ si può ottenere: $V = h \nu / q$ dove $\nu = c/\lambda = 3 \cdot 10^8 / 590 \cdot 10^{-9}$

$\nu = 5,085 \cdot 10^{14}$ s⁻¹. $V = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 5,085 \cdot 10^{14} / 1,6 \cdot 10^{-19} = 2,1$ V. (Risposta A)

7. Due pentole contengono la stessa quantità di acqua. Nella prima vengono sciolti 3,40 g di saccarosio, $C_{12}H_{22}O_{11}$, nella seconda 0,58 g di NaCl. In quale delle due la soluzione bolle alla temperatura maggiore?

- A) le due soluzioni bollono alla stessa temperatura
 B) in quella contenente saccarosio
 C) la soluzione contenente saccarosio non può essere portata all'ebollizione
 D) in quella contenente NaCl

7. Soluzione

La massa molare del saccarosio $C_{12}H_{22}O_{11}$ è 342 g/mol ($12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16$), quindi 3,40 g sono 0,1 mol.

La massa molare di NaCl è 58,45 g/mol ($23 + 35,45$), quindi 0,58 g sono 0,1 mol, ma il doppio di ioni.

Dato che l'innalzamento ebullioscopico è proporzionale al numero di particelle sciolte in acqua, nella soluzione con NaCl le particelle sono il doppio, quindi questa soluzione bolle a temperatura maggiore. (Risposta D)

8. Un sistema chiuso, in cui non avvengono reazioni chimiche, subisce una serie di processi che lo riportano nello stato iniziale. In uno di questi processi, il sistema cede 20 kJ all'ambiente, mentre in un altro ne acquista 50. Tutti gli altri processi sono adiabatici. Quale lavoro ha svolto il sistema alla fine delle trasformazioni e qual è la sua variazione di energia interna?

- A) $W = -30$ kJ; $\Delta U = 0$
 B) $W = 30$ kJ; $\Delta U = -30$ kJ
 C) $W = 70$ kJ; $\Delta U = 70$ kJ
 D) $W = 70$ kJ; $\Delta U = -70$ kJ

8. Soluzione

L'energia interna è una funzione di stato, quindi, se il sistema torna allo stato iniziale, $\Delta U = 0$. (Risposta A)

Per il primo principio $\Delta U = Q - W = 0$ segue che: $Q = W$ cioè calore assorbito = lavoro compiuto.

Il calore assorbito è: $Q = 50 - 20 = 30$ kJ. Quindi, il sistema deve aver compiuto un lavoro $W = 30$ kJ.

Nella risposta A, il lavoro è $W = -30$ kJ perché, nella convenzione egoistica, si considera positivo il lavoro subito.

9. La costante cinetica k per una data reazione del primo ordine è $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 10°C . L'energia di attivazione vale $100,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. A 20°C il valore di k è:

- A) $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
 B) $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
 C) $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 D) $-3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

9. Soluzione

Dall'equazione di Arrhenius: $k = A e^{\frac{-EA}{RT}}$ si può ricavare A: $A = k e^{\frac{EA}{RT}} = 8,5 \cdot 10^{-3} e^{\frac{100000}{8,31 \cdot 283}} = 2,49 \cdot 10^{16}$

Ora si può ricavare k_1 ad una T diversa: $k_1 = A e^{\frac{-EA}{RT}} = 2,49 \cdot 10^{16} e^{\frac{-100000}{8,31 \cdot 293}} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. (Risposta B)

10. La reazione $A + B \rightarrow C$ segue una cinetica globale del secondo ordine, mentre è di primo ordine rispetto a ciascuno dei reagenti. In un sistema in cui la concentrazione di A è $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ e la concentrazione di B è $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, la velocità di reazione è $4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Quale sarebbe la velocità di reazione se si raddoppiasse la concentrazione di entrambi i reagenti?

- A) $8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
 B) rimarrebbe invariata
 C) $40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
 D) $16 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

10. Soluzione

La velocità è: $v = k A B$ da cui si ricava la costante cinetica k : $k = v/AB = 4/(0,1 \cdot 0,2) = 200$.

La nuova velocità è: $v_1 = 200 \cdot 0,2 \cdot 0,4 = 16 \text{ M/s}$. (Risposta D)

11. Per la reazione all'equilibrio: $\text{Ni}_{(s)} + 4 \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ $\Delta H^\circ = -161 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Per spostare la reazione verso destra, si può:

- A) diminuire la temperatura e/o diminuire la pressione
 B) aumentare la temperatura e/o aumentare la pressione
 C) diminuire la temperatura e/o aumentare la pressione
 D) temperatura e pressione non influenzano l'equilibrio

11. Soluzione

La reazione è esotermica ($\Delta H < 0$) quindi, diminuendo la temperatura, l'equilibrio si sposta più a destra.

Nella reazione diminuiscono le moli e diminuisce la pressione; un aumento di pressione la sposta a destra.

Per spostare a destra la reazione si può diminuire la temperatura o aumentare la pressione. (Risposta C)

12. Alla pressione di $2,05 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ed alla temperatura di 341 K , la densità dell'argon (Ar) è $1,59 \text{ g/L}$. Calcolare la massa molecolare di un gas Y, che ha una densità di $1,98 \text{ g/L}$ nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione.

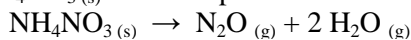
- A) $51,9 \text{ u}$
 B) $54,2 \text{ u}$
 C) $49,7 \text{ u}$
 D) $33,7 \text{ u}$

12. Soluzione

Nelle stesse condizioni, la massa molecolare di un gas è proporzionale alla sua densità.

$MM_Y = MM_{Ar} d_Y/d_{Ar} = 39,95 \cdot 1,98/1,59 = 49,7 \text{ u}$. (Risposta C)

13. Introducendo $2,00 \text{ moli}$ di $\text{NH}_4\text{NO}_3_{(s)}$ in un recipiente vuoto di $10,0 \text{ L}$, e riscaldando a 200°C , avviene la reazione:



All'equilibrio, la pressione dei due gas, è $1,50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ a 200°C . Calcolare quante moli di $\text{NH}_4\text{NO}_3_{(s)}$ rimangono indecomposte.

- A) $1,01 \text{ mol}$
 B) $1,87 \text{ mol}$
 C) $0,98 \text{ mol}$
 D) $0,65 \text{ mol}$

13. Soluzione

Nella reazione data: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{N}_2\text{O (g)} + 2 \text{H}_2\text{O (g)}$

Moli iniziali (mol) 2 0 0

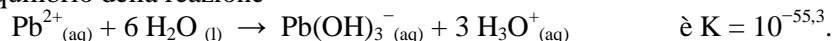
Moli finali (mol) 2 - x x 2x Moli finali gassose = x + 2x = 3x

La pressione finale è: $P = 1,50 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5 = 1,48 \text{ atm}$. La temperatura è: $T = 200 + 273 = 473 \text{ K}$.

Le moli finali si ottengono dalla legge dei gas $PV = nRT$ $n = PV/RT = 1,48 \cdot 10 / 0,0821 \cdot 473 = 0,381 \text{ mol}$

Possiamo calcolare la quantità di NH_4NO_3 che reagisce (x): $3x = 0,381$ $x = 0,127 \text{ mol}$.

Le moli finali indecomposte sono: $n = 2 - x = 2 - 0,127 = 1,87 \text{ mol}$. (Risposta B)

14. La costante di equilibrio della reazione

Calcolare la costante di equilibrio della reazione: $\text{Pb}^{2+} \text{ (aq)} + 3 \text{OH}^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{Pb(OH)}_3^- \text{ (aq)}$

A) $10^{-18,6}$

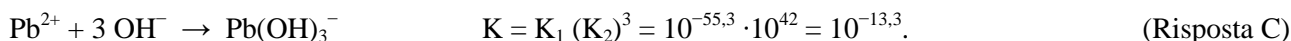
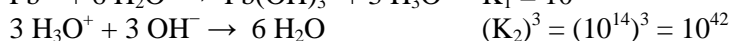
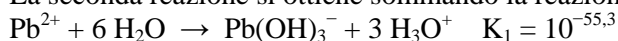
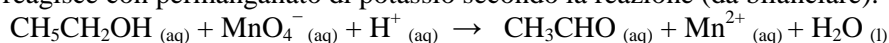
B) $10^{-23,1}$

C) $10^{-13,3}$

D) $10^{-22,4}$

14. Soluzione

La seconda reazione si ottiene sommando la reazione iniziale con l'inverso della dissociazione dell'acqua:

**15. L'alcol etilico reagisce con permanganato di potassio secondo la reazione (da bilanciare):**

Calcolare quante moli di CH_3CHO si ottengono mettendo a reagire etanolo in eccesso in 37,00 mL di una soluzione di KMnO_4 0,0500 M.

A) 0,00121 mol

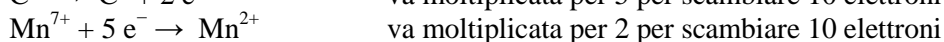
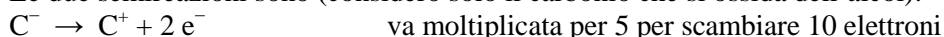
B) 0,00543 mol

C) 0,00712 mol

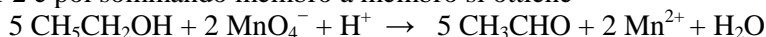
D) 0,00462 mol

15. Soluzione

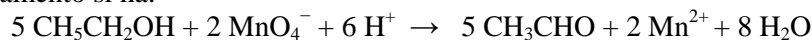
Le due semireazioni sono (considero solo il carbonio che si ossida dell'alcol):



Moltiplicando per 5 e per 2 e poi sommando membro a membro si ottiene



Completando il bilanciamento si ha:



Coefficienti

2

5

Moli (mol)

$1,85 \cdot 10^{-3}$

$4,63 \cdot 10^{-3}$

Le moli di KMnO_4 sono: $M \cdot V = 0,05 \cdot 0,037 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Le moli di acetaldeide CH_3CHO che si ottengono sono: $1,85 \cdot 10^{-3} \cdot 5/2 = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ (0,00463 mol). (Risposta D)

16. Se la composizione dell'aria è 21% (v/v) di $\text{O}_2 \text{ (g)}$ e 79% di $\text{N}_2 \text{ (g)}$, quanti kg di aria occorre prelevare per avere 1 mole di O_2 ?

A) 0,287 kg

B) 0,530 kg

C) 0,137 kg

D) 0,107 kg

16. Soluzione

Nei gas volumi e moli sono proporzionali, quindi in un volume d'aria vi sono 21 mol di O_2 e 79 mol di N_2 .

Dividendo per 21 si ottiene una mole di ossigeno: 1 mol di O_2 e $79/21 = 3,76 \text{ mol}$ di N_2 .

La massa di quest'aria è: O_2 (32 g) + N_2 ($3,76 \cdot 28 = 105,3 \text{ g}$) = 137 g (0,137 kg). (Risposta C)

17. Una miscela gassosa formata da 60% (v/v) di CH₄ e 40% di CO₂ si trova ad una pressione di $3,07 \cdot 10^5$ Pa. Calcolare la pressione parziale di CH₄ e CO₂
- A) $p_{\text{CH}_4} = 1,13 \cdot 10^5$ Pa; $p_{\text{CO}_2} = 1,53 \cdot 10^5$ Pa
 B) $p_{\text{CH}_4} = 184 \cdot 10^5$ Pa; $p_{\text{CO}_2} = 1,23 \cdot 10^5$ Pa
 C) $p_{\text{CH}_4} = 3,80 \cdot 10^5$ Pa; $p_{\text{CO}_2} = 2,19 \cdot 10^5$ Pa
 D) $p_{\text{CH}_4} = 2,14 \cdot 10^5$ Pa; $p_{\text{CO}_2} = 1,96 \cdot 10^5$ Pa

17. Soluzione

Nei gas, volumi e moli sono proporzionali: il 60% delle moli del gas è metano, quindi il 60% della pressione è dovuta al metano: $p_{\text{CH}_4} = 0,6 \cdot 3,07 \cdot 10^5 = 184 \cdot 10^5$ Pa. (Risposta B)

18. Calcolare il pH di una soluzione satura di Ca(OH)₂.

- A) 12,4
 B) 11,5
 C) 10,9
 D) 13,0

18. Soluzione

Il Ca(OH)₂ ha una $K_{\text{ps}} = 7,9 \cdot 10^{-6}$. Posso calcolare [OH⁻]. Data la reazione: $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
 $K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = ([\text{OH}^-]/2) [\text{OH}^-]^2 = 1/2 [\text{OH}^-]^3$ $[\text{OH}^-] = (2 K_{\text{ps}})^{1/3} = (15,8 \cdot 10^{-6})^{1/3}$ $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-2}$
 $\text{pOH} = 1,6$ $\text{pH} = 12,4$. (Risposta A)

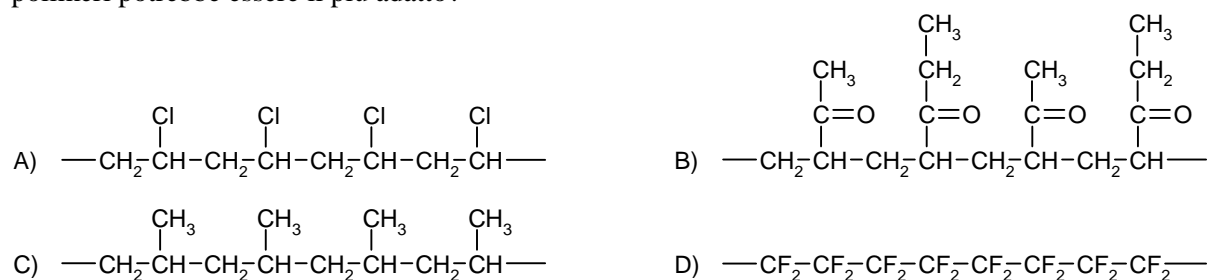
19. Una miscela racemica...

- A) può essere risolta tramite distillazione frazionata
 B) può essere risolta solo tramite cristallizzazione
 C) può essere risolta tramite cromatografia chirale
 D) non può essere risolta

19. Soluzione

I due enantiomeri di una miscela racemica sono identici in tutti i comportamenti chimici e fisici a parte quelli con altre sostanze chirali. Sono distinguibili, al polarimetro, per il comportamento con la luce polarizzata e, in una cromatografia, per come interagiscono con le molecole della fase stazionaria chirale. (Risposta C)

20. Un polimero da utilizzare per le lenti a contatto deve essere sufficientemente idrofilo. Quale dei seguenti polimeri potrebbe essere il più adatto?



20. Soluzione

I polimeri C e D sono apolari e idrofobi. Il polimero A, anche se il legame C-Cl è un po' polare, non è idrofilo perché non fa legami idrogeno con l'acqua. Resta il polimero B che ha un carbonile su ogni unità ripetente. Questo fa legami idrogeno con l'acqua e può essere abbastanza idrofilo per gli scopi richiesti. (Risposta B)

21. Che cosa succede se si aggiunge gradualmente una soluzione di NaOH ad una soluzione contenente Zn²⁺?

- A) nulla, gli ioni citati rimangono in soluzione
 B) arrivati al pH adatto, comincia a precipitare idrossido di zinco, Zn(OH)₂, poi più nulla
 C) inizialmente precipita Zn(OH)₂ ma, continuando ad aggiungere soda, il precipitato si scioglie per formazione del tetraidrossozincato, Zn(OH)₄²⁻
 D) non si forma precipitato a nessun valore di pH a causa della formazione del tetraidrossozincato

21. Soluzione

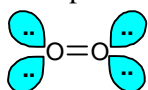
Dato che $\text{Zn}(\text{OH})_2$ è poco solubile ($K_{ps} = 4,5 \cdot 10^{-17}$), inizialmente precipita, ma, a pH elevati, l'idrossido $\text{Zn}(\text{OH})_2$ si scioglie per formare il tetraidrossizincato $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. (Risposta C)

22. Quale delle seguenti specie è diamagnetica?

- A) O_2
- B) NO
- C) Cu^+
- D) ClO_2

22. Soluzione

Una specie è diamagnetica se ha tutti gli elettroni appaiati e quindi lo spin elettronico risultante è zero.



Usando la teoria VB per descrivere i legami di O_2 , si conclude che O_2 è diamagnetica.

Gli ossigeni, ibridati sp^2 , formano il legame pi greco usando l'orbitale 2p, formano il legame sigma con uno degli sp^2 e nei due restanti orbitali sp^2 ospitano le due coppie di non legame. Dato che tutti gli elettroni sono appaiati, la molecola dovrebbe essere diamagnetica ed essere respinta da un magnete.

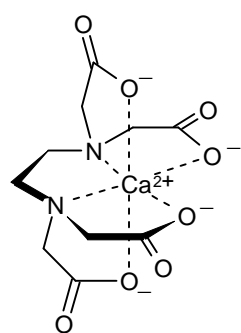
In realtà O_2 è attratto da un magnete e quindi è paramagnetico. La teoria MO spiega questo comportamento disponendo 2 elettroni di non legame in due diversi orbitali pi greco di antilegame. In questo modo gli elettroni spaiati generano il paramagnetismo allineandosi col campo magnetico applicato e generando attrazione verso il magnete.

Le molecole NO e ClO_2 hanno un numero dispari di elettroni e sono radicaliche e paramagnetiche senza incertezze. Resta Cu^+ . Sappiamo che Cu è ad un passo dal riempire completamente gli orbitali 3d, quindi svuota parzialmente l'orbitale 4s e si presenta nella configurazione $3d^{10} 4s^1$. La configurazione di Cu^+ potrebbe essere $3d^{10}$ e allora sarebbe diamagnetico, ma potrebbe essere anche $3d^8 4s^2$ (come Ni) e allora sarebbe paramagnetico.

A questa domanda si può solo rispondere per esclusione: dato che A, B, D sono escluse, resta C. (Risposta C)

23. L'EDTA ha la capacità di formare complessi di coordinazione con gli ioni metallici, ma deve essere deprotonato. Gli ioni, infatti, si legano alla forma:

- A) monodeprotonata dell'acido formando complessi tetraedrici
- B) dideprotonata dell'acido formando complessi ottaedrici
- C) trideprotonata dell'acido formando complessi planari quadrati
- D) tetradeprotonata dell'acido formando complessi ottaedrici

23. Soluzione

I cationi, come il Ca^{2+} della figura, si legano alla forma tetradeprotonata dell'acido e ai due atomi di azoto.

Si legano, quindi, con sei legandi formando complessi ottaedrici.

(Risposta D)

24. La formazione del complesso di coordinazione tra $\text{Cr}(0)$ e CO rispetta la regola dei 18 elettroni. Quale formula bruta ha tale complesso?

- A) $\text{Cr}(\text{CO})_5$
- B) $\text{Cr}(\text{CO})_6$
- C) $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$
- D) $\text{Cr}(\text{CO})_4$

24. Soluzione

Dato che il cromo ha 6 elettroni negli orbitali di valenza 3d e 4s, per arrivare a 18 elettroni deve acquistarne 12. Quindi, deve coordinare 6 molecole di monossido di carbonio CO. (Risposta B)

25. L'aggiunta di quale di queste sostanze (HCl, NH₃, AgNO₃, CuCl₂) è in grado di modificare il valore della solubilità di CuS in acqua, non tenendo conto di effetti dovuti alla forza ionica?

- A) HCl e CuCl₂
- B) CuCl₂
- C) HCl ; NH₃ ; AgNO₃ ; CuCl₂
- D) NH₃ ; AgNO₃ e CuCl₂

25. Soluzione

Tutti e quattro i composti influenzano la solubilità di CuS. HCl e NH₃ modificano il pH della soluzione e quindi influenzano la quantità di S²⁻. AgNO₃ sottrae all'equilibrio S²⁻ facendolo precipitare come Ag₂S.

CuCl₂ introduce altro Cu²⁺.

(Risposta C)

26. Due soluzioni ideali di ugual volume sono separate da una parete permeabile alle sole molecole d'acqua. La temperatura e la pressione ai due lati della parete sono uguali. La prima contiene solo 1 g di urea, CH₄N₂O. La seconda contiene solo glucosio, C₆H₁₂O₆. Calcolare quanti grammi di glucosio sono sciolti nella seconda soluzione.

- A) circa 1 g
- B) il sistema descritto non può essere termodinamicamente stabile
- C) circa 3 g
- D) i dati forniti non consentono di rispondere

26. Soluzione

Dato che urea e glucosio non si dissociano, le due soluzioni devono contenere lo stesso numero di moli.

Le masse molari sono: CH₄N₂O (12 + 4 + 28 + 16 = 60 g/mol; C₆H₁₂O₆ (6 · 12 + 12 + 6 · 16 = 180 g/mol).

Dato che la MM del glucosio è tre volte maggiore, la sua quantità deve essere tripla (3 g).

(Risposta C)

27. Per una certa reazione $\Delta H^\circ = -210 \text{ kJ mol}^{-1}$ mentre ΔS° è trascurabile rispetto a ΔH° . Quindi, in condizioni standard, il valore della costante di equilibrio della reazione:

- A) è maggiore di 1
- B) è inferiore a 1
- C) ha valore negativo
- D) è pari a zero

27. Soluzione

Dato che vale $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, se ΔS° è trascurabile, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$. Se $\Delta H^\circ < 0$, anche $\Delta G^\circ < 0$.

Quindi la reazione è spontanea verso destra e si ha $K > 1$.

Questo si può dedurre anche dalla: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Se $\Delta G^\circ < 0$, $\ln K > 0$, $K > 1$.

(Risposta A)

28. La reazione elementare $A \rightarrow P$ segue una legge cinetica del primo ordine. Durante 10 minuti di decorso della reazione, la concentrazione di A si riduce da 0,010 M a 0,005 M. Quanti minuti sono necessari per ridurre la concentrazione di A da 0,004 M a 0,001 M?

- A) i dati non sono sufficienti per rispondere
- B) 20 minuti
- C) 6 minuti
- D) 4 minuti

28. Soluzione

Nelle cinetiche del primo ordine, il tempo di dimezzamento è costante. La concentrazione dimezza in 10 minuti.

Quindi diventa $\frac{1}{4}$ (dimezza due volte) in un tempo doppio: $2 \cdot 10 = 20$ minuti.

(Risposta B)

29. L'entalpia standard di combustione del cicloesene è $-45,7 \text{ kJ g}^{-1}$, e quella del cicloesano è $-46,6 \text{ kJ g}^{-1}$. L'entalpia standard di formazione dell'acqua liquida è $-15,9 \text{ kJ g}^{-1}$. L'entalpia standard di idrogenazione del cicloesene a cicloesano è quindi:

- A) circa $-1,4 \text{ kJ g}^{-1}$
- B) circa $1,0 \text{ kJ g}^{-1}$
- C) circa $-3,0 \text{ kJ g}^{-1}$
- D) i dati non sono sufficienti per rispondere

29. Soluzione

Le masse molari sono: C_6H_{10} ($72 + 10 = 82$ g/mol); C_6H_{12} ($72 + 12 = 84$ g/mol); H_2O (18 g/mol)

La combustione del cicloesene è: $C_6H_{10} + 17/2 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 5 H_2O$ $\Delta H^\circ = -45,7 \text{ kJ g}^{-1}$

La combustione del cicloesano è: $C_6H_{12} + 9 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$ $\Delta H^\circ = -46,6 \text{ kJ g}^{-1}$

Per idrogenare il cicloesene a cicloesano, devo sommare la prima con l'inverso della seconda e aggiungere la formazione di una molecola d'acqua:

$C_6H_{10} + 17/2 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 5 H_2O$ $\Delta H^\circ = -45,7 \text{ kJ g}^{-1} (\cdot 82) = -3748 \text{ kJ mol}^{-1}$

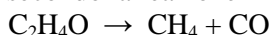
$6 CO_2 + 6 H_2O \rightarrow C_6H_{12} + 9 O_2$ $\Delta H^\circ = +46,6 \text{ kJ g}^{-1} (\cdot 84) = +3914 \text{ kJ mol}^{-1}$

$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H^\circ = -15,9 \text{ kJ g}^{-1} (\cdot 18) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$

----- sommando membro a membro ottengo:

$C_6H_{10} + H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ $\Delta H^\circ = -3748 + 3914 - 286 = -120 \text{ kJ mol}^{-1} (\cdot 1/82) = -1,46 \text{ kJ g}^{-1}$. (Risposta A)

30. A 520 °C l'aldeide acetica si decompone secondo la reazione in fase gassosa:



In un sistema di reazione in cui la concentrazione iniziale di aldeide è $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, la velocità iniziale della reazione è $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, mentre in un sistema in cui la concentrazione iniziale è $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$, la velocità iniziale è $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Si può quindi dedurre che:

- A) la reazione è del primo ordine
- B) la reazione è di ordine zero
- C) la reazione è del secondo ordine
- D) nessuna opzione è valida

30. Soluzione

Si osserva che quando la concentrazione raddoppia ($0,2 \rightarrow 0,4$) la velocità quadruplica ($1 \rightarrow 4$).

La reazione, quindi, è del secondo ordine: $v = k A^2$.

(Risposta C)

31. In un processo che avviene senza variazione di volume, il calore scambiato dal sistema termodinamico è pari alla:

- A) variazione di entalpia del sistema
- B) variazione di energia interna del sistema
- C) variazione di energia di Gibbs del sistema
- D) nessuna delle precedenti

31. Soluzione

Per il primo principio $\Delta U = Q - W$. Se il processo avviene senza variazione di volume, il lavoro è zero ($W = 0$) e quindi $\Delta U = Q$ cioè il calore scambiato è uguale alla variazione di energia interna.

(Risposta B)

32. I solidi cristallini perfetti, al tendere a 0 della temperatura assoluta, mostrano:

- A) capacità termica tendente a zero
- B) entalpia tendente a zero
- C) entropia costante
- D) entropia tendente a infinito

32. Soluzione

Al tendere allo zero assoluto della temperatura, i solidi cristallini perfetti si dispongono nello stato di minore energia. Dato che questo è il solo stato possibile, si assume che il disordine sia zero cioè che l'entropia del sistema sia zero. Anche la capacità termica diventa zero, infatti basta una quantità infinitesima di energia per perturbare il sistema. La capacità termica nei pressi dello zero assoluto è proporzionale a T^3 .

(Risposta A)

33. 13 g di un gas introdotti in un recipiente del volume di 4 L esercitano una pressione di $3,04 \cdot 10^5$ Pa, alla temperatura di 42 °C. Il gas potrebbe essere:

- A) azoto
- B) ossigeno
- C) vapor d'acqua
- D) anidride carbonica

33. Soluzione

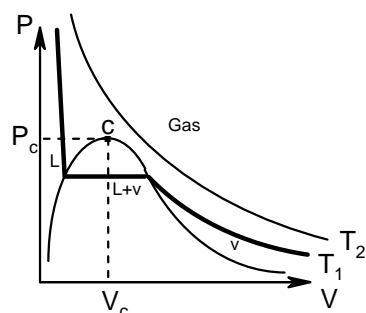
La pressione è: $P = 3,04 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5 = 3 \text{ atm}$. La temperatura è: $T = 42 + 273 = 315 \text{ K}$

Dalla legge dei gas $PV = nRT$ si ricavano le moli $n = PV/RT = 3 \cdot 4 / 0,0821 \cdot 315 = 0,464 \text{ mol}$.

La massa molare del gas è $13/0,464 = 28 \text{ g/mol}$. Il gas è azoto N_2 ($14 + 14 = 28 \text{ g/mol}$). (Risposta A)

34. In un processo di espansione isoterma di una sostanza esiste un intervallo di volume del sistema in cui la pressione non cambia. Ciò significa che:

- A) la temperatura è superiore alla temperatura critica
- B) la sostanza è un gas ideale
- C) in quell'intervallo di volume la pressione è uguale alla pressione critica
- D) la temperatura è inferiore alla temperatura critica

34. Soluzione

Qui a lato è riportato il grafico P/V di un gas reale. Durante l'espansione isoterma alla temperatura T_1 , la sostanza all'inizio è liquida (L). Al diminuire della pressione, inizia a bollire ed è in equilibrio col proprio vapore (L+v). In questo tratto, la pressione resta costante fino a quando tutto il liquido è passato alla fase vapore, mentre il volume aumenta molto.

Infine, abbiamo solo vapore che si espande lungo l'iperbole isoterma T_1 .

Questo è quanto accade al di sotto della temperatura critica, mentre, al di sopra del punto critico C, la sostanza alla temperatura T_2 è sempre gassosa e la curva, nel grafico, passa sopra la zona di esistenza del liquido. (Risposta D)

35. Due recipienti, inizialmente a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, contengono rispettivamente 100 g di benzene e 100 g di etanolo. A ciascuno di essi, separatamente, si forniscono 1000 J sotto forma di calore. Quale sarà la differenza di temperatura tra i due recipienti quando entrambi avranno raggiunto la propria temperatura di equilibrio?

La capacità termica del benzene in condizioni standard è $1,05 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, quella dell'etanolo è $2,42 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

- A) $18,8 \text{ }^\circ\text{C}$
- B) $5,4 \text{ }^\circ\text{C}$
- C) $42,3 \text{ }^\circ\text{C}$
- D) $10,9 \text{ }^\circ\text{C}$

35. Soluzione

Il calore fornito produce un aumento di temperatura secondo la formula: $Q = c m \Delta T$ da cui: $\Delta T = Q/c m$

Per il benzene: $\Delta T_1 = Q/c m = 1000/1,05 \cdot 100 = 9,52 \text{ }^\circ\text{C}$. Per l'etanolo: $\Delta T_2 = Q/c m = 1000/2,42 \cdot 100 = 4,13 \text{ }^\circ\text{C}$.

La differenza di temperatura tra i due è: $9,52 - 4,13 = 5,37 \text{ }^\circ\text{C}$. (Risposta B)

36. La decomposizione dell'ammoniaca a caldo, utilizzando tungsteno come catalizzatore, segue una cinetica di ordine zero. In un esperimento la pressione parziale dell'ammoniaca, in 1000 s , diminuisce da 20 kPa a 10 kPa .

Quanti secondi, in totale, sono necessari per ridurre la pressione fino a $2,5 \text{ kPa}$?

- A) 3000 s
- B) 1750 s
- C) 1250 s
- D) 1500 s

36. 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: $v = k A^2$ $1/A - 1/A_0 = kt$ $t_{1/2} = 1/(kA_0)$

Nelle reazioni di ordine zero $\Delta A/t = k$ dato che le moli sono proporzionali alla pressione si può scrivere:

$(20 - 10)/1000 = (20 - 2,5)/t$ quindi: $t = 1000 \cdot 17,5/10 = 1750 \text{ s}$. (Risposta B)

37. Il composto A_2 reagisce con B per produrre P. La legge cinetica ottenuta sperimentalmente è compatibile con il seguente meccanismo di reazione:

- 1) $A_2 \rightarrow 2 A$
- 2) $A + B \rightarrow P$

dove A è un intermedio di reazione e la seconda reazione è molto più lenta della prima. La legge cinetica determinata sperimentalmente è:

- A) $v = k [A_2] [B]^{1/2}$
- B) $v = k [A_2] [B]$
- C) i dati non sono sufficienti
- D) $v = k [B] (K [A_2])^{1/2}$

37. Soluzione

La legge cinetica (in prima istanza) è: $v = k [A] [B]$

Dalla prima reazione ricavo [A]: $K = [A]^2/[A_2]$ da cui ottengo: $[A]^2 = K [A_2]$ $[A] = (K [A_2])^{1/2}$.

La legge cinetica, quindi, diventa: $v = k [B] (K [A_2])^{1/2}$. (Risposta D)

38. Il dibromoetano ($C_2H_4Br_2$) ed il dibromopropano ($C_3H_6Br_2$) a $85^\circ C$ formano una soluzione ideale e possiedono, rispettivamente, tensione di vapore pari a $2,37 \cdot 10^4$ Pa e $1,69 \cdot 10^4$ Pa. Calcolare la frazione molare di dibromopropano in una soluzione che, a $85^\circ C$, è in equilibrio con una miscela gassosa equimolare delle due sostanze.

- A) 0,58
- B) 0,50
- C) 0,42
- D) i dati non sono sufficienti per rispondere

38. Soluzione

Se la miscela gassosa è equimolare, significa che il componente con tensione di vapore minore è presente in maggiore quantità. L'unica risposta sopra 0,5 è A: 0,58. (Risposta A)

Per esercizio risolviamo il problema in modo completo.

La pressione parziale di un componente è data dalla sua tensione di vapore per la frazione molare: $p_A = P_A x_A$.

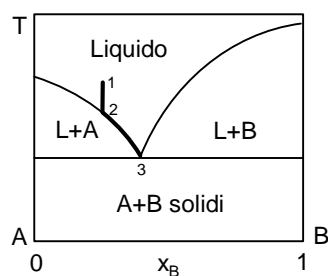
Se $p_A = p_B$ segue: $P_A x_A = P_B x_B$ $P_B x_B = P_A (1 - x_B)$ $P_B x_B = P_A - P_A x_B$ $x_B (P_A + P_B) = P_A$

$x_B = P_A / (P_A + P_B) = 2,37 \cdot 10^4 / (2,37 + 1,69) \cdot 10^4 = 0,58$.

39. Due sostanze, A e B, sono completamente miscibili in fase liquida e completamente immiscibili in fase solida. Raffreddando a pressione costante una miscela liquida delle due sostanze, si osserva la formazione di A solido mentre la fase liquida si arricchisce di B. Continuando a sottrarre calore al sistema, la temperatura raggiunge un valore costante, si inizia a formare anche B solido e la composizione del liquido rimane invariata. Ciò significa che:

- A) il sistema non prevede un punto eutettico
- B) il sistema prevede un punto eutettico; la fase liquida iniziale ha una composizione più ricca in B rispetto alla composizione eutettica
- C) il sistema prevede un punto eutettico; la fase liquida iniziale ha la composizione eutettica
- D) il sistema prevede un punto eutettico; la fase liquida iniziale ha una composizione più ricca in A rispetto alla composizione eutettica

39. Soluzione



Raffreddando il liquido, dal punto 1 si arriva al punto 2 dove inizia a separarsi A solido.

La fase liquida si arricchisce in B e segue la curva fino al punto 3 lungo la quale continua a separarsi A solido.

Nel punto 3 (eutettico) la composizione della fase liquida non cambia più e si separano A e B solidi nella stessa percentuale presente nella fase liquida.

Questa è la temperatura più bassa di fusione di una miscela di A e B solidi.

Il liquido iniziale era più ricco in A rispetto alla composizione eutettica. (Risposta D)

- 40.** Alla pressione di $1 \cdot 10^5$ Pa il cloroformio bolle a $61,7$ °C, con una variazione entalpica pari a $29,4$ kJ mol⁻¹. Qual è l'entropia di vaporizzazione del cloroformio a $61,7$ °C?
- A) $-87,8$ cal mol⁻¹ K⁻¹
 B) $87,8$ J mol⁻¹ K⁻¹
 C) $-87,8$ kJ mol⁻¹ K⁻¹
 D) $87,8$ kJ mol⁻¹ K⁻¹

40. Soluzione

Al punto di ebollizione, le due fasi liquida e vapore sono in equilibrio, quindi il ΔG della trasformazione è zero. Dalla relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ si ottiene: $\Delta H = T\Delta S$ e quindi: $\Delta S = \Delta H/T$ ($T = 61,7 + 273 = 334,7$ K)
 $\Delta S = 29400/334,7 = 87,8$ J mol⁻¹ K⁻¹. (Risposta B)

- 41.** Una soluzione acquosa di NH₃ è adatta per determinare, con una titolazione acido-base, la concentrazione di una soluzione di HCN?
- A) sì
 B) no
 C) dipende dalla concentrazione di HCN
 D) dipende dalla concentrazione di NH₃

41. Soluzione

L'ammoniaca non è adatta perché non è abbastanza basica per titolare HCN: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$
 $K_b(\text{CN}^-) = 1,6 \cdot 10^{-5}$. Per vedere il punto di equivalenza è necessario che sia ben netto il salto verso l'alto del pH, nel grafico pH/eq di base, dopo la zona di tampone HCN/CN⁻ ($\text{pH} = \text{pKa} = 9,2$) (Risposta B)

- 42.** Calcolare quante moli di Na₂HPO₄ occorre aggiungere a 0,500 L di una soluzione acquosa 0,100 M di NaH₂PO₄ per preparare 0,500 L di una soluzione tampone a $\text{pH} = 7,0$. (Si trascurino le variazioni di volume).
- A) 0,044 mol
 B) 0,057 mol
 C) 0,031 mol
 D) 0,087 mol

42. Soluzione

La K_a di NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ è $6,2 \cdot 10^{-8}$, quindi: $\text{pKa} = -\log K_a = 7,2$. Ricaviamo la relazione delle soluzioni tampone dalla $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ si ha: $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$ $[\text{H}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$
 Quindi $\text{pH} = \text{pKa} - \log[\text{HA}]/[\text{A}^-]$. Sostituendo i dati si ottiene: $7,0 = 7,2 - \log(0,1/x)$ $\log x = -0,2 + \log 0,1$
 $\log x = -1,2$ $x = 0,063$ mol/L quindi in 500 mL 0,032 mol. (Risposta C)

- 43.** Ad una soluzione di Na₂SO₃ vengono aggiunti 23,0 mL di una soluzione acquosa di HCl 0,150 M. Il pH della soluzione finale è 4,5. Calcolare le moli di solfito nella soluzione.
- A) 0,00775 mol
 B) 0,00694 mol
 C) 0,00433 mol
 D) 0,00345 mol

43. Soluzione

Le moli di HCl sono: $n = M V = 0,15 \cdot 0,023 = 3,45 \cdot 10^{-3}$ mol. Hanno formato $3,45 \cdot 10^{-3}$ mol di NaHSO₃.
 NaHSO₃ ha $K_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$ e $\text{pKa} = 7,2$. Il pH di una soluzione tampone è: $\text{pH} = \text{pKa} - \log[\text{HA}]/[\text{A}^-]$
 Si ricava: $\log[\text{HA}]/[\text{A}^-] = \text{pKa} - \text{pH} = 7,2 - 4,5 = 2,7$ $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 501$ $[\text{A}^-] = [\text{HA}]/501 = 3,45 \cdot 10^{-3}/501$
 $[\text{A}^-] = 6,89 \cdot 10^{-6}$ (moli finali). Le moli iniziali sono $(3,45 + 0,00689) \cdot 10^{-3} \approx 3,45 \cdot 10^{-3}$ mol. (Risposta D)
 HCl ha trasformato quasi del tutto il solfito in bisolfito NaHSO₃.

- 44.** Calcolare il potenziale elettrodico (rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno) che assume un elettrodo di Cu_(s) immerso in una soluzione satura di CuCO₃ a 25 °C.
- A) 0,223 V
 B) 0,188 V
 C) 0,213 V
 D) 0,195 V

44. Soluzione

La concentrazione di Cu^{2+} si ricava dalla Kps di CuCO_3 ($2,5 \cdot 10^{-10}$) nella reazione: $\text{CuCO}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
 $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}]^2$ da cui si ricava: $[\text{Cu}^{2+}] = K_{ps}^{1/2} = (2,5 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,58 \cdot 10^{-5}$.
 $E = E^\circ + (0,059/2) \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,337 + (0,059/2) \log(1,58 \cdot 10^{-5}) = 0,195 \text{ V}$. (Risposta D)

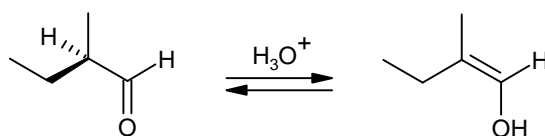
45. Una soluzione satura di un composto del calcio, CaX_2 (s), contiene X^- in concentrazione $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Calcolare il prodotto di solubilità di CaX_2 (s).

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

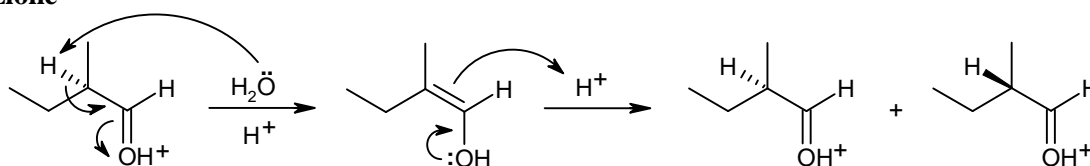
45. Soluzione

La reazione di dissociazione è: $\text{CaX}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{X}^-$ $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{X}^-]^2$ $K_{ps} = 1/2 [\text{X}^-] [\text{X}^-]^2 = 1/2 [\text{X}^-]^3$
 $K_{ps} = 1/2 (2,5 \cdot 10^{-3})^3 = 7,8 \cdot 10^{-9}$. (Risposta A)

46. La seguente aldeide chirale subisce enolizzazione in soluzione acida. Quale sarà il risultato in termini di stereochimica?

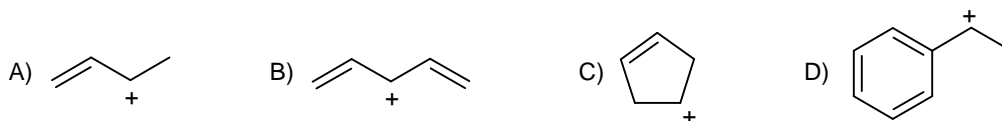


- A) inversione di configurazione dell'aldeide
 B) ritenzione di configurazione dell'aldeide
 C) formazione di un composto meso
 D) racemizzazione dell'aldeide

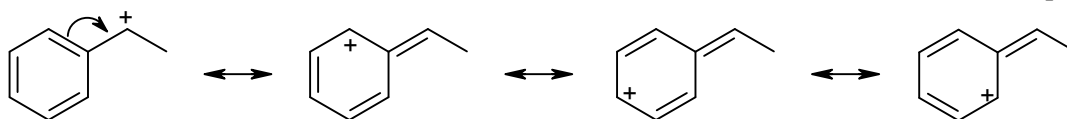
46. Soluzione

L'aldeide, con la tautomeria chetoenolica, forma un enolo che ha perso attività ottica. Quando questo torna alla forma di aldeide, può legare l' H^+ sopra o sotto il piano dell'alchene formando entrambi gli enantiomeri in uguale quantità. Si dice che l'aldeide è racemizzata. (Risposta D)

47. Indicare quale dei seguenti carbocationi è più stabile.

**47. Soluzione**

Sono tutti carbocationi secondari. C è il peggiore perché non è stabilizzato dal doppio legame, troppo distante. A, B e C sono carbocationi allilici e benilici con la carica positiva coniugata al doppio legame. A è il meno stabile dei tre perché è semplicemente allilico, stabilizzato da due forme di risonanza. B è doppiamente allilico ed è stabilizzato da tre forme di risonanza. D è il più stabile perché è un carbocatione benilico stabilizzato da 4 forme di risonanza. (Risposta D)



48. In quali condizioni è possibile trasformare il disaccaride maltosio in glucosio?

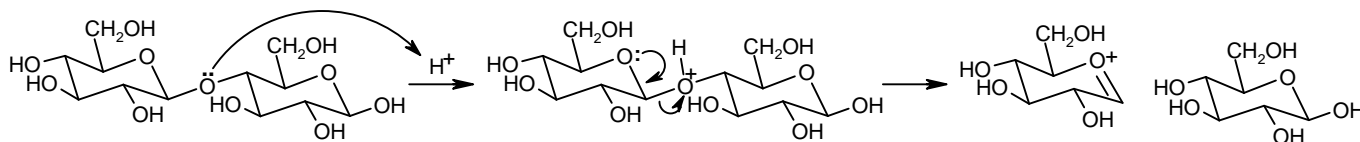
- A) in presenza di basi
 B) in presenza di acidi
 C) con un agente riducente
 D) per trattamento con l'enzima β -glucosidasi

48. Soluzione

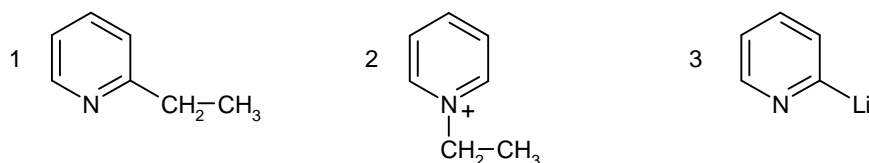
Il maltosio è un disaccaride formato da due molecole di glucosio legate da un legame acetalico alfa-1,4.

Gli acetali sono stabili alle basi e labili agli acidi. Le basi non li rompono perché, sugli ossigeni dell'acetal, non trovano un H^+ da strappare e non sanno iniziare la reazione. Gli acidi, invece, protonano l'ossigeno dell'acetal, lo trasformano in un miglior gruppo uscente e così catalizzano la reazione.

L'enzima che rompe il maltosio è chiamato maltasi, mentre la β -glucosidasi rompe il legame beta-1,4 terminale tra molecole di glucosio, per esempio nella cellulosa. (Risposta C)



49. Prevedere il prodotto di reazione della piridina con il composto organometallico etililicio.

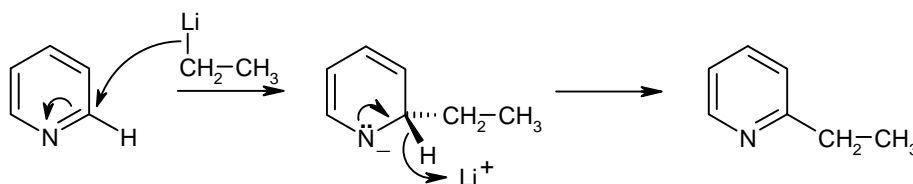


- A) 1
 B) non avviene alcuna reazione
 C) 2
 D) 3

49. Soluzione

La posizione 2 dell'anello della piridina è la più povera di elettroni per l'effetto induttivo dell'azoto. I composti organometallici attaccano questa posizione mentre l'azoto assume una carica negativa.

Dall'intermedio negativo viene poi espulso uno ione idruro. (Risposta A)

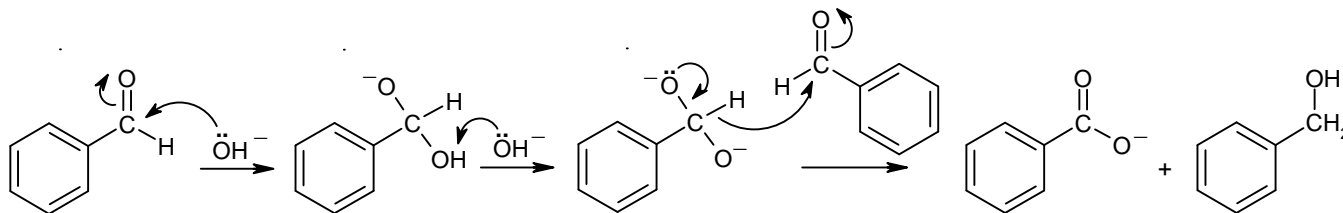


50. Trattando la benzaldeide con idrossido di sodio, si isolano come prodotti l'alcol benzilico e il benzoato di sodio. Che tipo di reazione è avvenuta?

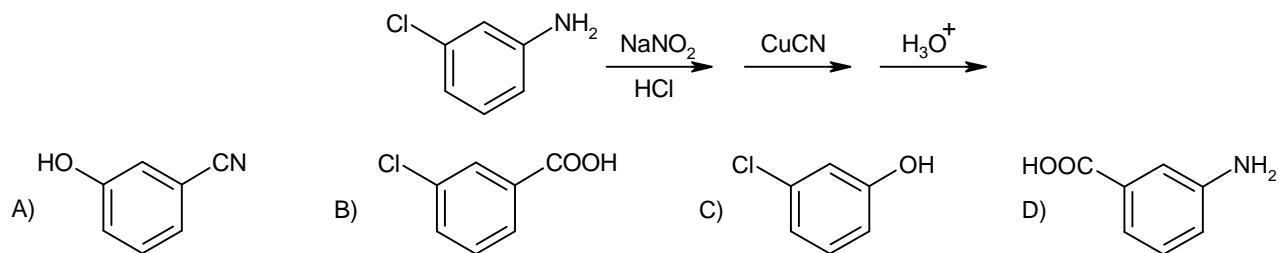
- A) un'ossidazione-riduzione
 B) una condensazione aldolica
 C) una reazione acido-base
 D) una sostituzione nucleofila

50. Soluzione

Avviene un'ossidazione-riduzione interna, chiamata reazione di Cannizzaro. Nella benzaldeide non vi sono idrogeni in posizione alfa e quindi non avviene la condensazione aldolica. (Risposta A)

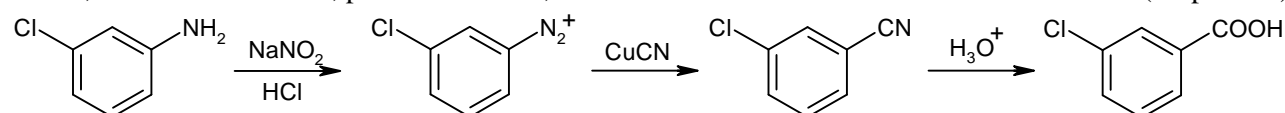


51. Indicare il prodotto finale della seguente serie di reazioni:

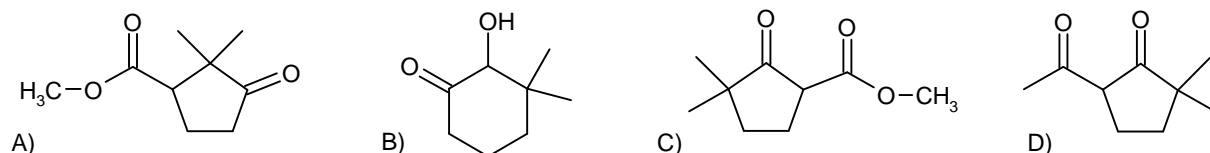


51. Soluzione

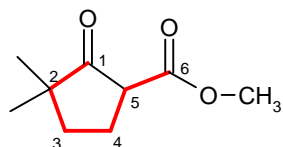
La prima reazione, una diazotazione, trasforma il gruppo amminico in un sale di diazonio. Questo, reagendo con CuCN, forma un nitrile che, per idrolisi acida, forma l'acido carbossilico B. (Risposta B)



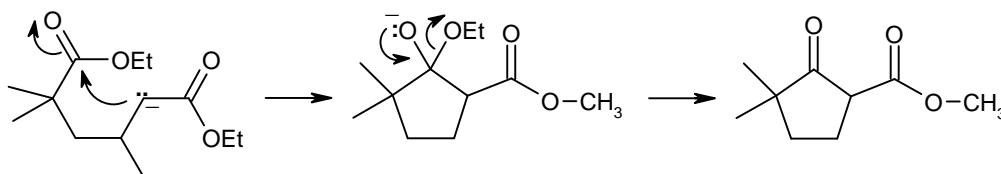
52. Quale dei seguenti prodotti può essere ottenuto per condensazione di Claisen intramolecolare del 2,2-dimetilestanoato di metile?



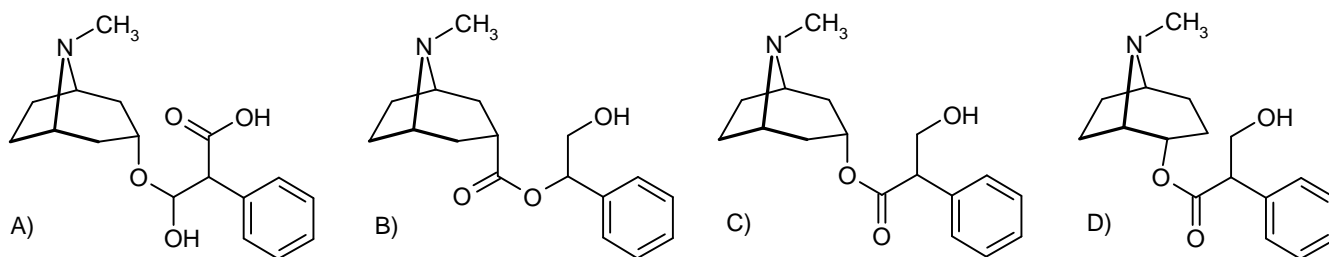
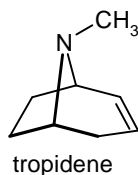
52. Soluzione



Nella condensazione di Claisen, viene strappato un idrogeno nella posizione alfa (5) del carbonile di un estere e questo attacca il carbonile (1) di un altro estere in una reazione di condensazione che ricorda la condensazione aldolica. La sola molecola compatibile con questa reazione è la C. (Risposta C)



53. A seguito di idrolisi basica l'atropina, $C_{17}H_{23}NO_3$, produce acido tropico, $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$, e tropina, $C_8H_{15}NO$. La tropina è un alcol otticamente inattivo che dà, per disidratazione con H_2SO_4 , il tropidene. Individuare la struttura dell'atropina.



53. Soluzione

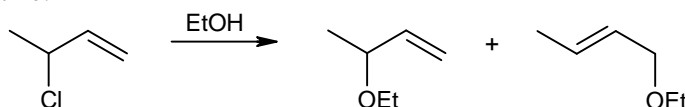
Solo in C e D la tropina è un alcol che forma un estere con l'acido tropico nel quale vi è una ramificazione CH_2OH . Solo in C il gruppo OH della tropina è nella posizione adatta a dare, per disidratazione, il doppio legame nella posizione che si osserva nel tropidene. (Risposta C)

54. Il 3-cloro-1-butene reagisce con etanolo per dare una miscela di 3-etossi-1-butene e 1-etossi-2-butene. Individuare la causa più plausibile di questa evidenza tra le seguenti opzioni.

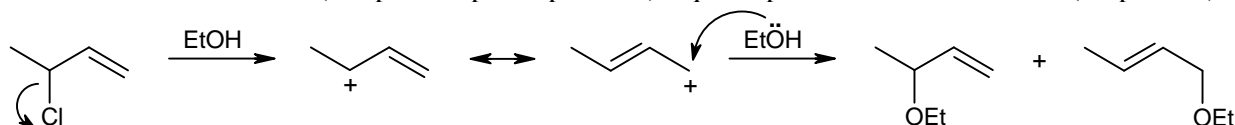
- A) la reazione prevede un'addizione temporanea dell'etanolo al doppio legame con successiva isomerizzazione
 B) la reazione prevede la formazione di un carbocatione allilico stabilizzato per risonanza
 C) la reazione prevede la formazione di una specie carbanionica intermedia
 D) la reazione prevede la formazione di uno ione cloronio ciclico intermedio che promuove l'isomerizzazione del doppio legame

54. Soluzione

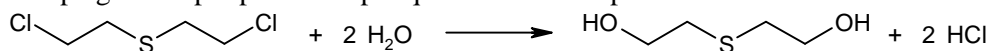
Disegniamo la reazione in esame:



Le proposte A, C, D sono prive di significato. La proposta B è quella giusta. Probabilmente il prodotto che si forma in maggior quantità è il secondo nel quale l'attacco al carbocatione è più libero da ingombro sterico anche se il carbocatione allilico secondario (che porta al primo prodotto) è quello più stabile. (Risposta B)



55. Il bis(2-cloroetil)solfuro è un esempio di gas mostarda. Reagisce rapidamente con l'umidità delle mucose liberando HCl, con un fortissimo effetto vescicante. Una peculiarità della reazione di idrolisi è la sua cinetica del I ordine, con la velocità dipendente solo dalla concentrazione del gas mostarda e non da quella del nucleofilo esterno. Indicare la spiegazione più plausibile per questa evidenza sperimentale.



- A) la reazione segue un meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ con formazione di un carbocatione intermedio
 B) il meccanismo prevede la formazione di uno ione cloronio ciclico a sei termini intermedio
 C) il meccanismo prevede la partecipazione dello zolfo nella scissione del legame carbonio-cloro per dare uno ione solfonio ciclico intermedio
 D) il meccanismo prevede la formazione di oligomeri della mostarda attivati alla sostituzione

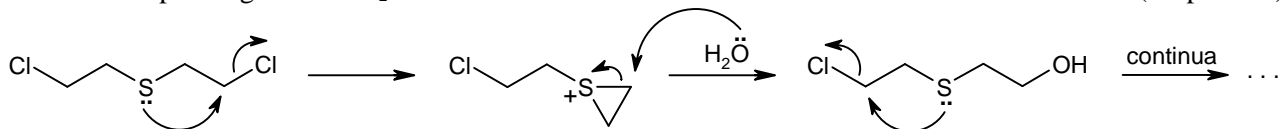
55. Soluzione

La proposta A non è ragionevole perché si dovrebbero formare carbocationi primari.

La proposta B non è accettabile perché il cloro non è un buon nucleofilo.

La proposta D è priva di significato.

Resta la proposta C. Lo zolfo è abbastanza nucleofilo da dare la reazione $\text{S}_{\text{N}}2$ formando un intermedio ciclico instabile che poi reagisce con H_2O . (Risposta C)

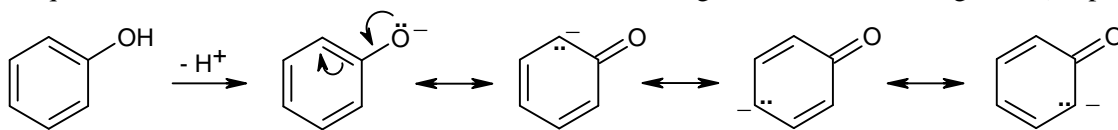


56. I fenoli sono molto più acidi degli alcoli: la K_{a} del fenolo è $1,1 \cdot 10^{-11}$; la K_{a} dell'etanolo è $1,3 \cdot 10^{-16}$. Qual è la spiegazione più plausibile?

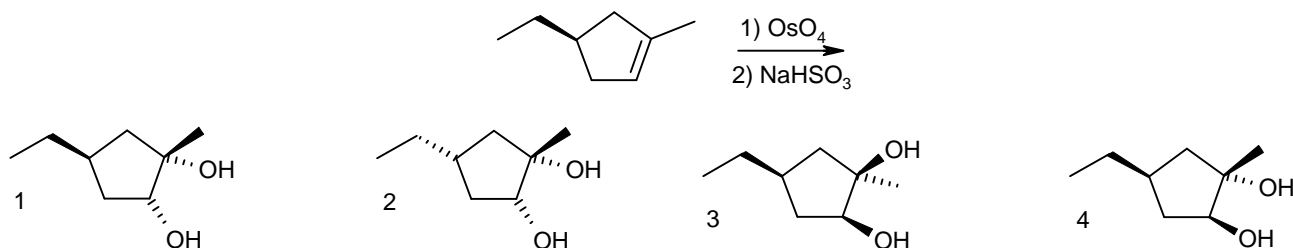
- A) la planarità dell'anello aromatico favorisce stericamente l'accesso della base all'ossidrilico
 B) una minore repulsione elettronica dell'anello aromatico all'avvicinarsi della base, rispetto a quella del gruppo alchilico
 C) la maggior stabilità dello ione fenossido rispetto a quella dello ione alcossido
 D) la maggior stabilità dello ione alcossido rispetto a quella dello ione fenossido

56. Soluzione

Un acido è tanto più forte quanto più stabile è l'anione che si forma quando perde H^+ . Il fenolo è un acido più forte dell'etanolo perché lo ione fenossido è stabilizzato per risonanza dall'anello benzenico e la carica negativa è distribuita su quattro atomi diversi. Nell'etossido, invece, la carica negativa è tutta sull'ossigeno. (Risposta C)



57. La reazione di ossidazione degli alcheni con OsO_4 è *sin* stereoselettiva, prevedere quali prodotti si formano dalla seguente reazione.



- A) una miscela racemica dei composti 2 e 3
 B) una miscela contenente quantità uguali (o molto simili) dei composti 1 e 3
 C) solo il composto 4
 D) una miscela contenente i composti 1 e 2 in quantità maggiore del composto 3

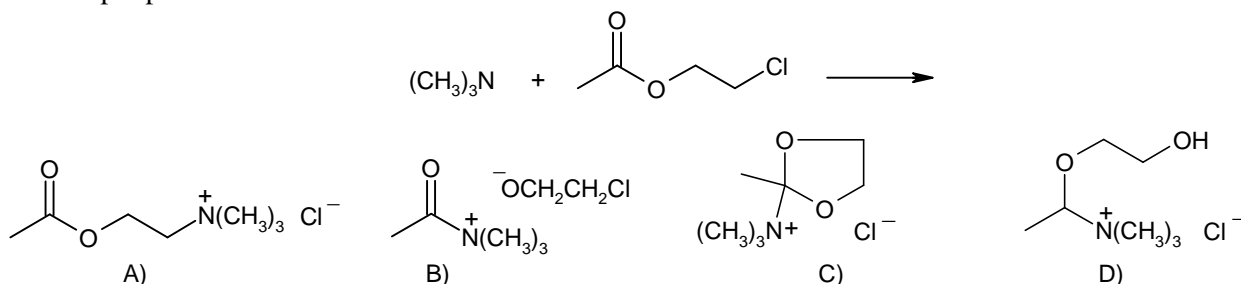
57. Soluzione

Se OsO_4 attacca il doppio legame da sotto, si ottiene il composto 1.

Se OsO_4 attacca il doppio legame da sopra, si ottiene il composto 3.

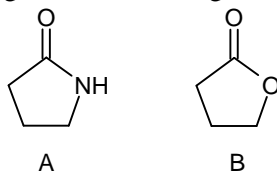
(Risposta B)

58. La reazione tra trimetilammina e acetato di 2-cloroetile produce il cloruro di acetilcolina. Individuarne la struttura più probabile.

**58. Soluzione**

Un'ammina terziaria non può idrolizzare un estere perché l'azoto non ha H^+ da perdere e verrebbe espulso dall'intermedio tetraedrico. L'ammina terziaria può attaccare il cloruro con una SN_2 formando un sale di ammonio quaternario. Quindi il prodotto che si forma è A. (Risposta A)

59. Quale affermazione, riguardante i due seguenti derivati degli acidi carbossilici, è vera?



- A) entrambe le molecole vengono idrolizzate con velocità simili
 B) entrambe le molecole sono idrolizzabili, ma B più velocemente di A
 C) solo la molecola A può essere idrolizzata
 D) entrambe le molecole sono idrolizzabili, ma A più velocemente di B

59. Soluzione

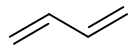
Gli esteri subiscono idrolisi, seppur lentamente, anche in acqua pura, mentre le ammidi sono molto più stabili e si idrolizzano solo con catalisi acida o, ancora più velocemente, con catalisi basica.

Entrambe le molecole A e B si idrolizzano, ma l'estere B più velocemente dell'ammide A. (Risposta B)

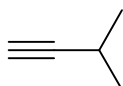
60. Un composto incognito reagisce con due equivalenti di H_2 in presenza di Ni come catalizzatore. Inoltre genera 5 equivalenti di CO_2 e 4 equivalenti di H_2O in una reazione di combustione. Individuare il composto incognito.



A)



B)



C)



D)

60. Soluzione

La molecola reagisce con due equivalenti di H_2 , quindi ha due doppi legami o un triplo legame: D è esclusa.

La molecola produce 5 equivalenti di CO_2 in una combustione, quindi ha 5 carboni: B è esclusa. (Restano A e C).

La molecola produce 4 equivalenti di H_2O in una combustione, quindi ha 8 idrogeni. A è esclusa perché ne ha 6.

C ha 8 idrogeni ed è la molecola cercata.

(Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato