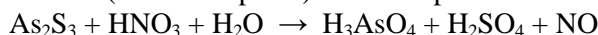


Giochi della Chimica 2019

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

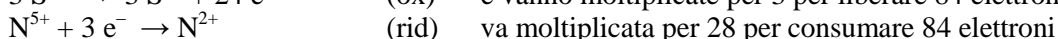
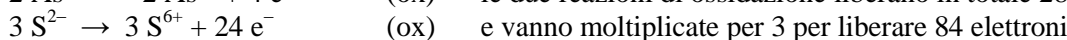
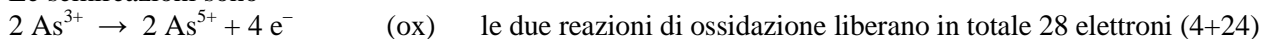
1. Indicare i coefficienti stechiometrici (in ordine sparso) necessari per bilanciare la seguente reazione:



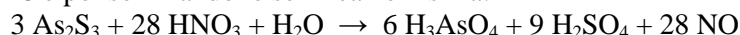
- A) 1, 2, 3, 8, 10, 16
 B) 3, 4, 6, 9, 28, 28
 C) 3, 6, 6, 9, 16, 18
 D) 3, 6, 9, 16, 32, 32

1. Soluzione

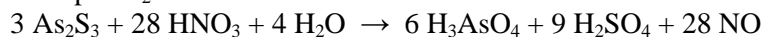
Le semireazioni sono



Moltiplicando per 3 e per 28 e poi sommando le semireazioni si ha:



Completando il bilanciamento per H_2O si ottiene:



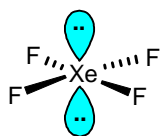
I coefficienti sono: 3, 4, 6, 9, 28, 28.

(Risposta B)

2. Individuare la terna di molecole che NON hanno una geometria planare secondo la teoria VSEPR:

- A) HCN, NH_3 , PCl_5
 B) O_3 , SF_6 , PCl_5
 C) SO_3 , XeF_4 , SF_6
 D) nessuna delle precedenti opzioni è corretta

2. Soluzione



Il problema chiede di individuare la terna di molecole in cui nessuna delle tre è planare.

In A: HCN è lineare, NH_3 è piramidale, PCl_5 è a bipiramide trigonale. Nessuna delle tre molecole è planare (A esatta).

In B: O_3 è angolata (come H_2O) quindi è planare (B errata).

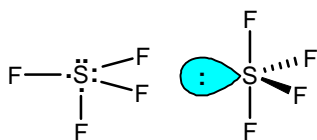
In C: SO_3 è trigonale planare e XeF_4 è planare quadrata (C errata).

(Risposta A?)

3. Secondo la teoria VSEPR, la geometria del tetrafluoruro di zolfo è:

- A) ad altalena
 B) tetraedrica
 C) planare quadrata
 D) a bipiramide trigonale

3. Soluzione



Lo zolfo (come l'ossigeno) ha sei elettroni di valenza. Quattro elettroni servono per legare i 4 atomi di fluoro. I due elettroni rimasti formano una coppia di non legame.

Lo zolfo deve alloggiare 5 coppie di elettroni (4 di legame e una di non legame), e le dispone a bipiramide trigonale. La coppia di non legame (più ingombrante) occupa uno dei vertici di base (angoli di 120°), quindi la geometria della molecola è ad altalena.

(Risposta A)

4. Un campione sottoposto ad analisi elementare risulta composto da: 28,32% di K; 34,77% di O; 36,90% di V in massa. Indicare la formula compatibile con tale analisi:

- A) KVO_3 B) $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ C) K_3VO_4 D) $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$

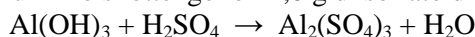
4. Soluzione

In 100 g, le moli di K sono: $28,32/39,1 = 0,724$ mol; le moli di O sono: $34,77/16 = 2,17$ mol; le moli di V sono: $36,90/50,94 = 0,724$ mol. Le moli di K e V sono uguali (B, C, D errate), la sola formula compatibile è KVO_3 .

Per puro esercizio continuiamo dividendo le moli per il valore più piccolo per ottenere numeri piccoli e interi.

K ($0,724/0,724 = 1$), O ($2,17/0,724 = 3$), V ($0,724/0,724 = 1$). La molecola cercata è KVO_3 . (Risposta A)

5. Partendo da 34,0 g di idrossido di alluminio si ottengono 41,8 g di solfato di alluminio secondo la reazione (da bilanciare):



Indicare la resa teorica del solfato e la resa percentuale della reazione.

- A) 74,6 g; 56,0%
 B) 74,6 g; 28,0%
 C) 149 g; 28,0%
 D) 149 g; 56,0%

5. Soluzione

La reazione si bilancia velocemente:

	$2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$	
coefficienti	2	1
moli (mol)	0,436	0,218
MM (g/mol)	77,98	342,14
massa (g)	34	74,59

Il rapporto in moli tra idrossido e solfato di alluminio è 2:1.

Masse molari: $\text{Al}(\text{OH})_3$: $26,98 + 48 + 3 = 77,98$ g/mol; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: $2 \cdot 26,98 + 3 \cdot 32,06 + 12 \cdot 16 = 342,14$ g/mol.

Le moli di $\text{Al}(\text{OH})_3$ sono $34/77,98 = 0,436$ mol.

Le moli teoriche di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sono la metà di queste: $0,436/2 = 0,218$ mol.

La resa teorica in massa è: $0,218 \cdot 342,14 = 74,6$ g e la resa percentuale è: $41,8/74,6 = 56,0\%$. (Risposta A)

6. Due sostanze hanno formula rispettivamente Cu_5FeS_4 e Cu_2S . Indicare quale tra queste affermazioni è corretta.

- A) le due sostanze contengono la stessa percentuale in massa di rame
 B) la percentuale in massa di rame è maggiore in Cu_5FeS_4
 C) la percentuale in massa di rame è maggiore in Cu_2S
 D) la percentuale in massa di rame in Cu_5FeS_4 è 2,5 volte quella di Cu_2S

6. Soluzione

Masse molari: Cu_5FeS_4 ($5 \cdot 63,55 + 55,85 + 4 \cdot 32,06 = 501,84$ g/mol) e Cu_2S ($2 \cdot 63,55 + 32,06 = 159,16$ g/mol)

Le percentuali in massa di rame sono: in Cu_5FeS_4 : $5 \cdot 63,55/501,84 = 63,3\%$

in Cu_2S : $2 \cdot 63,55/159,16 = 79,9\%$ (Risposta C)

7. Dovendo preparare 0,50 L di una soluzione di cloruro di sodio isotonica rispetto al sangue, quante moli di cloruro di sodio bisogna utilizzare? La pressione osmotica del sangue è $7,75 \cdot 10^5$ Pa.

- A) 0,075 mol B) 0,20 mol C) 0,15 mol D) 0,30 mol

7. Soluzione

La pressione in atmosfere è $7,75 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5 = 7,65$ atm. La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas, quindi le moli di ioni nel sangue sono: $n = PV/RT = 7,65 \cdot 0,5/0,0821 \cdot 293 = 0,159$ moli di ioni.

Le moli di NaCl sono la metà: $0,159/2 = 0,079$ mol. (Risposta A)

8. Un gas monoatomico ideale, contenuto in un recipiente adiabatico delimitato da una parete scorrevole, viene compresso irreversibilmente da $2,0 \text{ m}^3$ a $1,5 \text{ m}^3$ contro una pressione esterna costante di $1,00 \cdot 10^5$ Pa. Durante il processo, il gas si riscalda di 50 K. Quante sono, circa, le moli di gas contenute nel recipiente?

- A) 100 B) 30 C) 80 D) 10

8. Soluzione

In una trasformazione adiabatica non vi è scambio di calore ($Q = 0$) quindi, per il primo principio ($U = Q + W$) (calore assorbito + lavoro subito), si può scrivere $\Delta U = W$. Il lavoro subito (W) corrisponde all'aumento di energia interna (ΔU). Dato che U è una funzione di stato, l'aumento di U è indipendente dal tipo di trasformazione eseguita. La più semplice trasformazione è quella a volume costante, nella quale vale: $\Delta U = n c_v \Delta T$.

La capacità termica a volume costante c_v di un gas monoatomico è legata ai gradi di libertà delle sue molecole.

Queste si possono muovere lungo gli assi x , y , z e quindi hanno 3 gradi di libertà. Dato che ognuno di questi assorbe un'energia pari a $\frac{1}{2} R$ (dalla teoria cinetica dei gas), si ha: $c_v = 3/2 R = 1,5 \cdot 8,31 = 12,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Il lavoro W subito dal gas è: $-P\Delta V = -(1,00 \cdot 10^5)(1,5 - 2) = 0,5 \cdot 10^5 \text{ J}$. Quindi $\Delta U = W = 0,5 \cdot 10^5 \text{ J}$

Dalla $\Delta U = n c_v \Delta T$ si ricava $n = \Delta U/c_v \Delta T$ $n = 0,5 \cdot 10^5 / 12,5 \cdot 50$ $n = 80$ mol. (Risposta C)

9. Si consideri la reazione in cui il composto AB_2 reagisce per formare AB e B_2 . In determinate condizioni, la velocità con cui si produce AB è $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. La velocità con cui si produce B_2 è:

- A) $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ B) $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
 C) $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ D) $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

9. Soluzione

La reazione bilanciata è $2 AB_2 \rightarrow 2 AB + B_2$. Data la stechiometria della reazione, ogni due moli di AB si forma una sola mole di B_2 , quindi: $v_{(B_2)} = v_{(AB)}/2 = 9,0 \cdot 10^{-3}/2 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$ (Risposta B)

10. Studiando una reazione del tipo $A \rightarrow \text{Prodotti}$ si osserva sperimentalmente che il tempo di dimezzamento della concentrazione di A si riduce della metà se la concentrazione iniziale di A raddoppia. Qual è l'ordine di tale reazione?

- A) secondo ordine B) ordine zero
 C) primo ordine D) nessuna delle precedenti opzioni è corretta

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

Nelle cinetiche di II ordine, il tempo di dimezzamento diventa la metà se A_0 raddoppia. (Risposta A)

11. L'equilibrio di una reazione chimica si sposta a sinistra (verso i reagenti) se la temperatura diminuisce. Si può, quindi, concludere che:

- A) la reazione ha un ΔH minore di zero
 B) la reazione è endotermica
 C) la reazione è esotermica
 D) non si può trarre alcuna conclusione in assenza di altri dati

11. Soluzione

Una reazione all'equilibrio reagisce alle perturbazioni cercando di contrastarle (principio di Le Chatelier).

Quando una reazione all'equilibrio viene raffreddata, si sposta nella direzione in cui libera calore. Se si sposta a sinistra significa che verso sinistra libera calore, quindi verso destra assorbe calore: è endotermica. (Risposta B)

12. Calcolare il pH di una soluzione di HF $0,1 \text{ M}$ a cui si aggiungono $4,0 \text{ g}$ di $NaOH$ solido per litro di soluzione.

- A) 13,0 B) 9,8 C) 8,1 D) 7,5

12. Soluzione

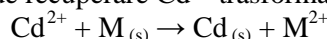
La massa molare di $NaOH$ è 40 g mol^{-1} . Le moli di $NaOH$ sono $4/40 = 0,1 \text{ mol}$. Quindi si aggiungono $0,1 \text{ mol}$ di $NaOH$ a $0,1 \text{ mol}$ di HF . Questo basta per completare la reazione: $HF + NaOH \rightarrow NaF + H_2O$

La soluzione finale, quindi, contiene il sale NaF $0,1 \text{ M}$ che libera lo ione F^- , la base coniugata di HF , un acido di media forza con $K_a = 7,2 \cdot 10^{-4}$. In soluzione si instaura l'equilibrio: $F^- + H_2O \rightarrow HF + OH^-$

La soluzione è quindi leggermente basica. $K_b = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C}$ da cui: $[OH^-] = \sqrt{K_b C}$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{7,2 \cdot 10^{-4}}} = 1,9 \cdot 10^{-6} \quad pOH = -\log(1,9 \cdot 10^{-6}) = 5,72 \quad pH = 8,28 \quad (\text{Risposta C})$$

13. Una soluzione contiene $Cd(NO_3)_2$ $0,1 \text{ M}$. Si intende recuperare Cd^{2+} trasformandolo in $Cd_{(s)}$, mediante reazione con una lamina di un metallo M :



Considerando la tabella dei potenziali redox, quale metallo deve essere immerso nella soluzione?

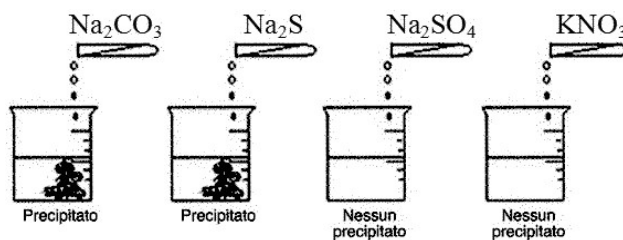
- A) Zn B) Sn C) Cu D) Co

13. Soluzione

Per ridurre il Cd^{2+} , si deve usare un metallo M con un potenziale di riduzione minore di quello del cadmio:

$E^\circ(Cd^{2+}/Cd) = -0,403 \text{ V}$. Solo lo zinco ha un potenziale minore: $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$. (Risposta A)

14. Una soluzione incognita contenente un catione è posta in quattro becher. Si effettuano le seguenti aggiunte:



Considerando la tabella delle costanti di solubilità, indicare il catione presente nella soluzione.

- A) Ca^{2+} B) Zn^{2+} C) Ba^{2+} D) Sr^{2+}

14. Soluzione

	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}
CO_3^{2-}	*	*	*	*
S^{2-}		*		
SO_4^{2-}	*		*	*
NO_3^-				

Nella tabella i sali poco solubili sono indicati con un asterisco.

Solo lo zinco precipita sia come carbonato sia come solfuro.

Gli altri tre precipitano come carbonati e come solfati.

(Risposta B)

15. 52,3 g di un minerale contenente $\text{CeO}_2(\text{s})$, riscaldati a 1500 K, formano 0,014 moli di $\text{O}_2(\text{g})$ secondo la reazione (da bilanciare):



Calcolare la % in massa di Ce nel minerale.

- A) 15,0%
B) 21,7%
C) 38,9%
D) 41,8%

15. Soluzione

La reazione bilanciata è: $4 \text{CeO}_2 \rightarrow 2 \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$

Il rapporto in moli CeO_2/O_2 è 4:1 quindi le moli di CeO_2 nel campione sono $4 \cdot 0,014 = 0,056$ mol.

Dato che la massa atomica di Ce è: $140,12 \text{ g mol}^{-1}$, la massa di Ce nel campione è: $140,12 \cdot 0,056 = 7,85$ g.

La percentuale in massa è: $7,85/52,3 = 15,0\%$.

(Risposta A)

16. Determinare la costante di ionizzazione di un acido debole HA sapendo che, aggiungendo 50 mL di una soluzione 0,1 M di NaOH a 50 mL di una soluzione 0,2 M di HA, si ottiene una soluzione con pH 4,5.

- A) $6,8 \cdot 10^{-7}$ B) $3,2 \cdot 10^{-5}$ C) $8,4 \cdot 10^{-3}$ D) $5,2 \cdot 10^{-8}$

16. Soluzione

Le moli di NaOH reagiscono con metà delle moli di HA trasformandolo in A^- .

Si ottiene una soluzione tampone in cui vi sono HA e A^- in uguale concentrazione.

Applicando la relazione $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{HA}/\text{A}^-$ se $\text{HA} = \text{A}^-$ si ha: $\log \text{HA}/\text{A}^- = 0$ e quindi: $\text{pH} = \text{pK}_a$

Quindi: $\text{pK}_a = 4,5$ $\text{K}_a = 10^{-\text{pK}_a} = 10^{-4,5} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ (Risposta B)

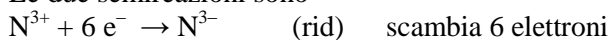
17. Determinare quante moli di $\text{Fe}(\text{s})$ sono necessarie per ridurre 2 moli di nitrobenzene, secondo la reazione (da bilanciare):



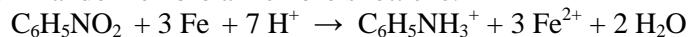
- A) 4,87 B) 3,21 C) 6,00 D) 9,11

17. Soluzione

Le due semireazioni sono



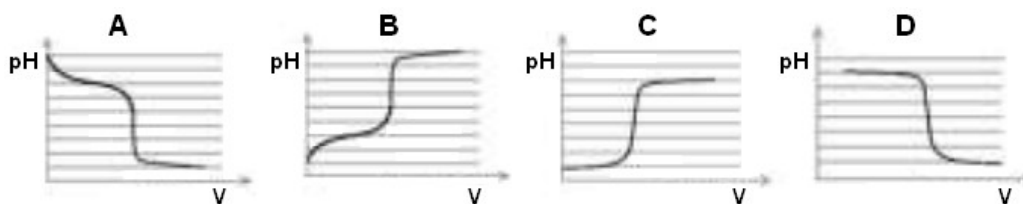
Moltiplicando per 3 e poi sommando membro a membro si ottiene:



Dato che il rapporto in moli Fe/nitrobenzene è 3:1, le moli di Fe devono essere $3 \cdot 2 = 6$ mol.

(Risposta C)

18. Quale andamento del pH in funzione del volume di titolante si verifica nella titolazione di una soluzione di $\text{NH}_3(\text{aq})$ con HCl ?



18. Soluzione

Il pH iniziale della soluzione di NH_3 è basico (B e C errati).

A metà della titolazione si forma un tampone che arresta il pH attorno al pK_a dello ione ammonio (9,3).

Nel grafico A, il pH iniziale è basico, poi scende per l'aggiunta di HCl , la discesa si arresta a pH 9, poi il pH scende bruscamente al punto equivalente quando in soluzione comincia ad accumularsi HCl . (Risposta A)

19. I bromo-alcossidi di formula generale $\text{Br}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ possono reagire secondo un meccanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ dando una reazione intermolecolare o intramolecolare. La resa delle due reazioni in competizione è dipendente dalla concentrazione del reagente bifunzionale e dalle dimensioni del ciclo che si può formare. Individuare quale delle seguenti affermazioni è vera:

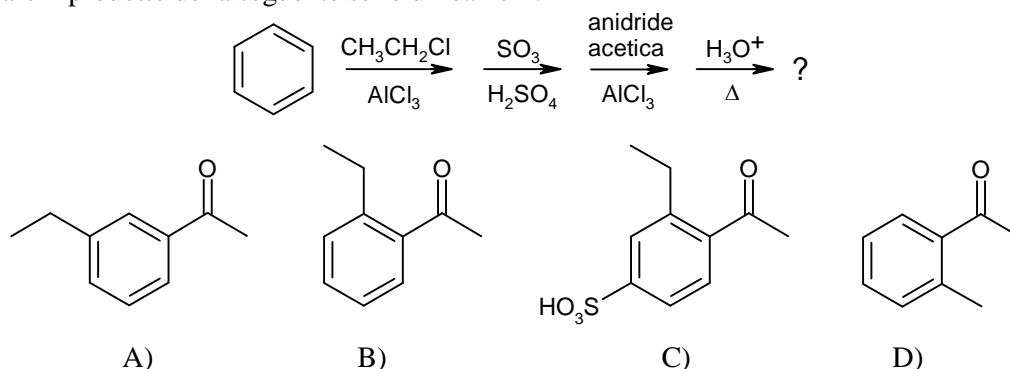
- A) una bassa concentrazione di reagente favorisce la reazione intramolecolare
- B) un'alta concentrazione del reagente inibisce la reazione intermolecolare
- C) la formazione di cicli a sei termini favorisce la reazione intermolecolare
- D) la formazione di cicli a quattro termini favorisce la reazione intramolecolare

19. Soluzione

La chiusura dell'anello è favorita in soluzioni diluite perché si abbassa la probabilità di incontrare altre molecole, mentre il reattivo sull'altro capo della stessa catena è sempre presente. (Risposta A)

La chiusura di un anello a quattro termini è meno facile di quella di un anello a sei termini.

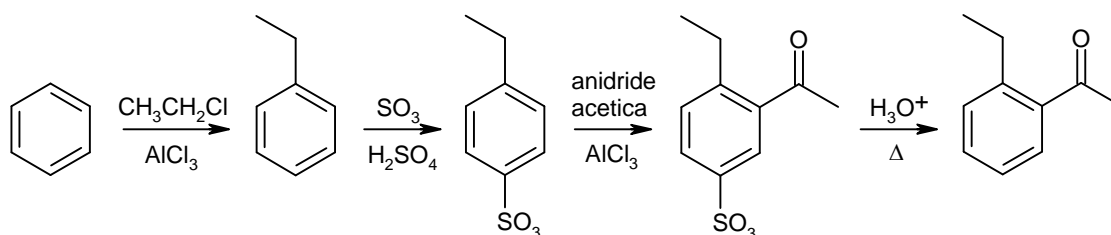
20. Individuare il prodotto della seguente serie di reazioni:



20. Soluzione

La prima reazione è un'alchilazione di Friedel-Crafts e forma etilbenzene. Questo è orto-para orientante, ma per questioni di ingombro sterico, orienta solo in para la reazione di solfonazione. La successiva acilazione va nella posizione orto rispetto al sostituente etilico dato che la posizione para è occupata.

L'ultima reazione è una desolfonazione e fornisce 2-etil-1-acetilbenzene. (Risposta B)



21. In un recipiente termostato, una soluzione di quattro gas ha la seguente composizione percentuale in massa: H₂O (40,00%), SO₂ (30,00%), O₂ (20,00%), CO₂ (10,00%). Calcolare la composizione percentuale in volume.

- A) H₂O = 32,70%; SO₂ = 23,23%; O₂ = 27,65%; CO₂ = 16,42%
 B) H₂O = 62,70%; SO₂ = 13,23%; O₂ = 17,65%; CO₂ = 6,42%
 C) H₂O = 22,70%; SO₂ = 33,23%; O₂ = 27,65%; CO₂ = 16,42%
 D) H₂O = 12,70%; SO₂ = 33,23%; O₂ = 37,65%; CO₂ = 16,42%

21. Soluzione

La composizione percentuale in volume per i gas coincide con quella in moli. Calcoliamo quindi le moli di ogni componente su 100 grammi di gas: H₂O (40/18 = 2,22 mol); SO₂ (30/64,06 = 0,468 mol); O₂ (20/32 = 0,625 mol); CO₂ (10/44 = 0,227 mol). Le moli totali sono: 2,22 + 0,468 + 0,625 + 0,227 = 3,54 mol

La percentuale in moli è: H₂O (2,22/3,54 = 62,7%); SO₂ (0,468/3,54 = 13,22%); O₂ (0,625/3,54 = 17,65%); CO₂ (0,227/3,54 = 6,41%). (Risposta B)

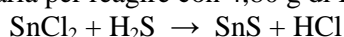
22. Un campione sottoposto ad analisi elementare risulta essere composto da: 18,84% di K; 34,16% di Cl in massa. Indicare la formula compatibile con tale analisi:

- A) KAuCl₄
 B) K₂PdCl₄
 C) K₂PtCl₄
 D) K₂PtCl₆

22. Soluzione

Date le masse atomiche di K(39,10), Au(196,97), Pd(106,42), Pt(195,08), Cl(35,45), calcoliamo le masse molari in g/mol: KAuCl₄ (377,87); K₂PdCl₄ (326,42); K₂PtCl₄ (415,08); K₂PtCl₆ (485,98). La % di K è: KAuCl₄ (39,1/377,87 = 10,3%); K₂PdCl₄ (78,2/326,42 = 24%); K₂PtCl₄ (78,2/415,08 = 18,8%); K₂PtCl₆ (78,2/485,98 = 16,09%). (Risposta C)

23. Calcolare la quantità di SnCl₂ necessaria per reagire con 4,80 g di H₂S secondo la reazione, da bilanciare:



- A) 64,5 g
 B) 34,5 g
 C) 32,0 g
 D) 26,8 g

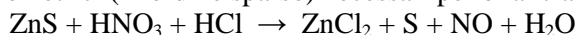
23. Soluzione

La reazione bilanciata è: $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS} + 2 \text{HCl}$

SnCl₂ e H₂S reagiscono con un rapporto in moli 1:1. Le moli H₂S sono 4,8/34,06 = 0,141 mol e richiedono 0,141 mol di SnCl₂. La massa molare di SnCl₂ è: 118,71 + 2 · 35,45 = 189,6 g/mol.

La massa di SnCl₂ è: 0,141 · 189,6 = 26,7 g. (Risposta D)

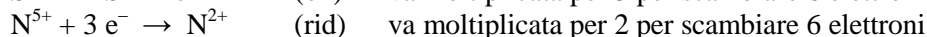
24. Indicare i coefficienti stechiometrici (in ordine sparso) necessari per bilanciare la seguente reazione:



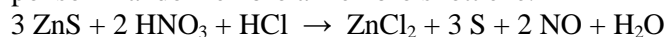
- A) 1, 1, 2, 2, 2, 3, 5
 B) 2, 2, 3, 3, 3, 4, 6
 C) 2, 3, 3, 3, 4, 4, 6
 D) 3, 3, 4, 4, 6, 16, 18

24. Soluzione

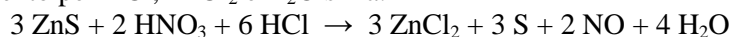
Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 3 e per 2 e poi sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento per HCl, ZnCl₂ e H₂O si ha:



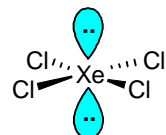
I coefficienti sono 2, 2, 3, 3, 3, 4, 6.

(Risposta B)

25. Indicare l'affermazione ERRATA:

- A) una molecola è polare se la somma vettoriale dei momenti di dipolo in essa contenuti è diversa da zero
- B) condizione necessaria ma non sufficiente affinché una molecola sia polare è la presenza in essa di legami covalenti polari
- C) una molecola AB_n è sempre polare se l'atomo centrale A presenta coppie solitarie
- D) se in una molecola sono presenti solo legami covalenti apolari, la molecola è sicuramente apolare

25. Soluzione



Le affermazioni sono tutte corrette fuorchè la C. Infatti, una struttura ottaedrica, se possiede due coppie solitarie come $XeCl_4$, ha 4 legami simmetrici nella base planare quadrata e due coppie solitarie simmetriche dirette verso i vertici in alto e in basso. La molecola, quindi, è simmetrica e apolare. (Risposta C)

26. Utilizzando un campione di polivinilpirrolidone con massa molare media di 6 kg mol^{-1} si vuole preparare una soluzione acquosa con pressione osmotica di 2,00 kPa alla temperatura di 25,0 °C. Quale massa di polimero deve essere sciolta per preparare 200 mL di soluzione?

- A) 0,097 g
- B) 3,1 g
- C) 0,31 g
- D) 0,97 g

26. Soluzione

La pressione osmotica è regolata dalla legge dei gas PV = nRT da cui si possono ricavare la moli che, in 200 mL di acqua, producono quella pressione: $n = PV/RT$ $n = (2 \cdot 10^3 / 1,013 \cdot 10^5) \cdot 0,2 / (0,0821 \cdot 298) = 1,614 \cdot 10^{-4}$ mol. La massa di polimero è quindi $1,614 \cdot 10^{-4} \cdot 6000 = 0,97$ g. (Risposta D)

27. Per una certa reazione il ΔH° è di 12 kJ mentre il ΔS° è di 15 J K^{-1} ; valori che possono essere considerati indipendenti dalla temperatura. A quale temperatura la costante di equilibrio è unitaria?

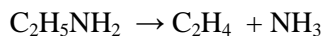
- A) 1200 K
- B) 800 K
- C) 400 K
- D) non è possibile che sia unitaria

27. Soluzione

Conoscendo la costante di equilibrio, si può ricavare ΔG° usando la relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.

Se $K = 1$ allora $\ln K = 0$ e $\Delta G^\circ = 0$, cioè siamo all'equilibrio. Per ricavare la temperatura a cui la reazione in condizioni standard è all'equilibrio si usa la relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Se $\Delta G^\circ = 0$ si ottiene $T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ$ da cui $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$. Quindi: $T = 12000 / 15 = 800$ K. (Risposta B)

28. La costante cinetica della decomposizione termica dell'etilammina a 500 °C, secondo la reazione



è: $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. In un esperimento a volume costante la pressione iniziale dell'etilammina era 4,7 kPa. Quale pressione, circa, fu raggiunta nel recipiente dopo 30 minuti?

- A) 4,5 kPa
- B) 2,2 kPa
- C) 9,0 kPa
- D) 18 kPa

28. Soluzione

Nella reazione $C_2H_5NH_2 \rightarrow C_2H_4 + NH_3$ (a V e T costanti, la P è proporzionale alle moli) le pressioni sono:

inizio P_o 0 0

fine p $P_o - p$ $P_o - p$ la pressione finale è: $P_f = p + P_o - p + P_o - p = 2 P_o - p$

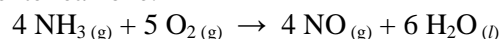
La cinetica è del primo ordine per cui si può scrivere $\ln P_o/p = kt$ cioè $P_o/p = e^{kt}$

In questo caso $kt = (1,57 \cdot 10^{-3})(30 \cdot 60) = 2,826$ quindi: $P_o/p = e^{kt} = e^{2,826} = 16,88$ $p = P_o/16,88$

$p = 4700/16,88 = 278$ Pa (pressione parziale residua di metilammina).

La pressione finale è: $P_f = 2 P_o - p = 2 \cdot 4700 - 278 = 9122$ Pa = 9,1 kPa. (Risposta C)

29. Determinare il ΔH° della seguente reazione:



sapendo che le entalpie molari standard di formazione di acqua, monossido di azoto ed ammoniaca sono rispettivamente: $-285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, $90,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-46,11 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- A) -1170 kJ
 B) -1559 kJ
 C) -197 kJ
 D) 1559 kJ

29. Soluzione

Dato che l'entalpia è una funzione di stato, il ΔH° di una reazione si può calcolare con la legge di Hess:

$$\Delta H^\circ_{(\text{reazione})} = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{prodotti}} - \Sigma \Delta H^\circ_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta H^\circ_{(\text{reazione})} = 4 \Delta H^\circ_{\text{NO}} + 6 \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 4 \Delta H^\circ_{\text{NH}_3}$$

$$\Delta H^\circ_{(\text{reazione})} = 4(90,25) + 6(-285,83) - 4(-46,11) = -1170 \text{ kJ.} \quad (\text{Risposta A})$$

30. La pressione parziale di A nella reazione $A \rightarrow \text{Prodotti}$ mostra la dipendenza riportata di seguito.

t (sec)	5	7	11	15	21	24
p_A (kPa)	3,3	2,0	0,69	0,23	0,045	0,020

Determinare l'ordine della reazione e la pressione di A all'inizio della reazione.

- A) primo ordine; $p_A^\circ = 13 \text{ kPa}$
 B) secondo ordine; $p_A^\circ = 13 \text{ kPa}$
 C) primo ordine; $p_A^\circ = 8,2 \text{ kPa}$
 D) secondo ordine; $p_A^\circ = 8,2 \text{ kPa}$

30. Soluzione

In una reazione del primo ordine vale la relazione $\ln P_0/P = k(t - t_0)$ che si può scrivere così: $\frac{\ln P_1 - \ln P_2}{t_2 - t_1} = k$

Per verificare se la reazione è del primo ordine, si deve ottenere la stessa k per ogni coppia di valori di P e t.

$$\frac{\ln(3,3) - \ln(0,69)}{11 - 5} = 0,26 \quad \frac{\ln(2,0) - \ln(0,02)}{24 - 7} = 0,27 \quad \text{quindi la reazione del primo ordine è confermata.}$$

$$\text{Dalla stessa relazione si ricava } P_0: \frac{\ln P_0 - \ln(0,02)}{24 - 0} = 0,27 \quad \ln P_0 = 2,568 \quad P_0 = 13 \text{ kPa} \quad (\text{Risposta A})$$

31. Quale affermazione sulla dissoluzione di un solido in un liquido è corretta?

- A) il volume della soluzione risultante è uguale a quello del liquido iniziale più quello del solido
 B) il volume della soluzione risultante è uguale a quello del liquido iniziale
 C) il volume della soluzione risultante è sempre maggiore di quello del liquido iniziale
 D) nessuna delle precedenti opzioni è corretta

31. Soluzione

Il volume della soluzione risultante può essere maggiore, uguale o minore a seconda dell'intensità dei legami reciproci tra le molecole di soluto e solvente. Per questo, quando si prepara una soluzione in un matraccio, il soluto va sciolto in un volume minore di quello finale e solo dopo si porta a volume con precisione. (Risposta D)

32. Una macchina termica di Carnot svolge, ad ogni ciclo, un lavoro di 2 kJ assorbendo 5,7 kJ dal serbatoio caldo. Il serbatoio freddo ha una temperatura di 25°C . Qual è la temperatura del serbatoio caldo? Assumere che tutti i processi siano reversibili.

- A) 186°C B) 200°C C) 459°C D) 630 K

32. Soluzione

$$\text{Il rendimento del ciclo di Carnot è: } \eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad \text{quindi si ha: } \frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{W}{Q_c}$$

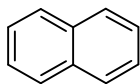
dove W è il lavoro prodotto, Q_c è il calore assorbito dal serbatoio caldo, T_c e T_f sono le temperature dei serbatoi caldo e freddo. Da questa relazione si può ricavare T_c . $Q_c T_c - Q_c T_f = W T_c$ $T_c (Q_c - W) = Q_c T_f$
 $T_c = Q_c T_f / (Q_c - W)$ $T_c = (5700 \cdot 298) / (5700 - 2000) = 459 \text{ K}$ $459 - 273 = 186^\circ\text{C}$ (Risposta A)

33. Un campione di 5,317 g di naftalene è sciolto in 100,0 cm³ di benzene alla temperatura di 21 °C, il volume finale della soluzione è 101,3 cm³. Calcolare la molarità e la molalità della soluzione. La densità del benzene puro a questa temperatura è 876 kg m⁻³.

- A) 0,321 mol dm⁻³; 0,329 mol kg⁻¹
 B) 0,409 mol dm⁻³; 0,473 mol kg⁻¹
 C) 0,329 mol dm⁻³; 0,322 mol kg⁻¹
 D) 0,409 mol dm⁻³; 0,403 mol kg⁻¹

33. Soluzione

Il naftalene C₁₀H₈ ha massa molare 128 g/mol. Le moli sciolte sono: $n = 5,317/128 = 4,15 \cdot 10^{-2}$ mol.



La molarità è: $M = n/V = 0,0415/0,1013 = 0,410$ mol L⁻¹ (A e C errate)

Se un litro di benzene pesa 0,876 kg, 100 mL pesano 0,0876 kg.

La molalità è: $m = \text{mol/kg di solvente} = 0,0415/0,0876 = 0,474$ mol/kg

(Risposta B)

34. Il teorema degli stati corrispondenti asserisce che sostanze diverse hanno uguale comportamento in condizioni di:

- A) coordinate critiche uguali
 B) uguale fattore di compressibilità
 C) coordinate ridotte uguali
 D) uguale temperatura critica

34. Soluzione

Il fattore di compressibilità è il rapporto tra il volume di un gas e quello del gas ideale nelle stesse condizioni. Poiché gas diversi mostrano andamenti diversi di questo parametro, risulta difficile prevedere il comportamento di un gas generico. Se però si riportano nel grafico le temperature ridotte e le pressioni ridotte ($T_{\text{ridotta}} = T/T_{\text{critica}}$) ($P_{\text{ridotta}} = P/P_{\text{critica}}$) allora gas diversi mostrano lo stesso andamento del fattore di compressibilità. Questo è noto come teorema degli stati corrispondenti. (Risposta C)

35. Un corpo di piombo inizialmente a 75,00 °C, viene immerso in un contenitore termicamente isolato che contiene 8,00 kg di acqua a 22,00 °C. Raggiunto l'equilibrio termico, un termometro ad alcool con il bulbo immerso nell'acqua segna 25,00 °C. Qual è la massa del corpo? La capacità termica del piombo è 0,128 J K⁻¹ g⁻¹ mentre quella dell'acqua è 4,184 J K⁻¹ g⁻¹.

- A) 15,7 kg B) 8 kg C) 22,3 kg D) 22,3 g

35. Soluzione

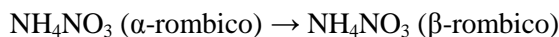
Il calore ceduto dal piombo per raffreddarsi fino a 25°C deve essere uguale al calore assorbito dall'acqua per scaldarsi fino a 25 °C. Deve valere: $Q_{\text{pb}} = Q_{\text{aq}}$ dove $Q = c m \Delta T$ $\Delta T_{\text{pb}} = 50$ °C e $\Delta T_{\text{aq}} = 3$ °C

$$Q_{\text{pb}} = Q_{\text{aq}} \quad (0,128 \cdot m \cdot 50) = (4,184 \cdot 8000 \cdot 3) \quad m = 100416/6,4$$

Si ottiene: $m = 15690$ g = 15,7 kg.

(Risposta A)

36. Per la transizione



Findlay ha determinato i seguenti stati di equilibrio:

p (kPa)	9,8	1960	3920
T (°C)	32,0	38,5	45,4

È inoltre noto che il ΔV è 0,220 cm³ g⁻¹. Calcolare l'entalpia della transizione di fase.

- A) 160 kJ mol⁻¹ B) 32000 J mol⁻¹ C) 320 J mol⁻¹ D) 1600 J mol⁻¹

36. Soluzione

Per trasformare ΔV da (cm³/g) a (m³/kg) si deve moltiplicare per $(10^{-6}/10^{-3}) = 10^{-3}$. $\Delta V = 0,22 \cdot 10^{-3}$ m³/kg.

Il lavoro PΔV compiuto sul sistema è il ΔG della reazione.

Calcoliamo il ΔG nei due casi estremi: 32 °C (305 K) e 45,4 °C (318,4 K).

$$\Delta G_{(305)} = P\Delta V = 9,8 \cdot 10^3 \cdot 2,2 \cdot 10^{-4} = 2,156 \text{ J/kg}$$

$$\Delta G_{(318,4)} = P\Delta V = 3920 \cdot 10^3 \cdot 2,2 \cdot 10^{-4} = 862,4 \text{ J/kg}$$

Dalla relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ si ricava $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ e, dato che ΔS e ΔH sono costanti, si ha:

$$(\Delta H - \Delta G_1)/T_1 = (\Delta H - \Delta G_2)/T_2 \quad \text{da cui si ottiene} \quad \Delta H = (\Delta G_1 T_2 - \Delta G_2 T_1)/\Delta T \quad \text{sostituendo i valori si ha:}$$

$$\Delta H = (2,156 \cdot 318,4 - 862,4 \cdot 305)/13,4 = 19578 \text{ J/kg}$$

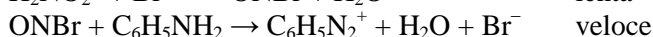
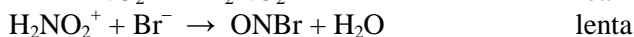
$$\text{dato che } MM_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 80 \text{ g mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{molare}} = 19578 \cdot 80/1000 = 1566 \text{ J mol}^{-1}.$$

(Risposta D)

37. In soluzione acquosa la reazione



È catalizzata dagli ioni bromuro. Per questa reazione è stato proposto il meccanismo:



Con quale legge cinetica, determinabile sperimentalmente, il meccanismo proposto è compatibile?

La velocità v è definita come $d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]/dt$.

- A) $v = k [\text{H}^+] [\text{ONBr}] [\text{Br}^-]$
 B) $v = k [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{Br}^-]$
 C) $v = k [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$
 D) $v = k [\text{HNO}_2] [\text{Br}^-]$

37. Soluzione

La velocità di una reazione è quella del passaggio lento. La velocità, quindi, è: $v = k [\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$

Dato che non conosciamo $[\text{H}_2\text{NO}_2^+]$, la ricaviamo dalla K della prima reazione: $K = [\text{H}^+][\text{HNO}_2]/[\text{H}_2\text{NO}_2^+]$

da cui: $[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = [\text{H}^+][\text{HNO}_2]/K$. Sostituendo si ha: $v = k [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]/K$

Riunendo le due costanti si ottiene: $v = k [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$

(Risposta B)

38. I due composti A e B formano una soluzione ideale. La tensione di vapore di A è 420 Pa. Qual è la tensione di vapore di B se una soluzione contenente 5 moli di A e 9 moli di B bolle a 510 Pa? La temperatura dei due liquidi puri e della miscela è uguale e costante.

- A) 580 Pa
 B) 610 Pa
 C) 560 Pa
 D) 540 Pa

38. Soluzione

La soluzione bolle quando la sua tensione di vapore ($x_A P_A + x_B P_B$) uguaglia la pressione applicata P.

$$P = 510 \text{ Pa} \quad P_A = 420 \text{ Pa} \quad x_A = n_A/(n_A+n_B) = 5/14 = 0,357 \quad x_B = n_B/(n_A+n_B) = 9/14 = 0,643$$

$$x_A P_A + x_B P_B = 510 \quad P_B = (510 - x_A P_A)/x_B \quad P_B = (510 - 0,357 \cdot 420)/0,643 = 560 \text{ Pa}$$

(Risposta C)

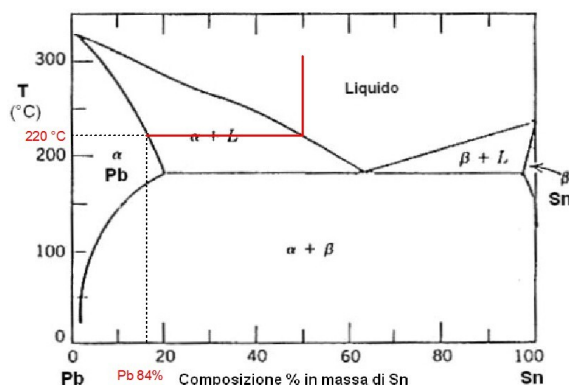
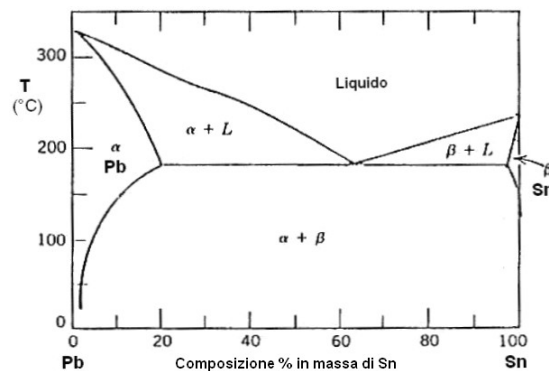
39. La lega per saldature Pb/Sn contiene una percentuale in massa approssimativamente uguale dei due metalli.

Raffreddando la lega fusa, a quale temperatura (circa) si inizia ad osservare la formazione di solido e qual è la sua composizione? Si riporta di seguito il diagramma di fase delle miscele Pb/Sn.

- A) 180 °C; 35 % in massa di piombo
 B) 180 °C; 50 % in massa di piombo
 C) 320 °C; piombo quasi puro
 D) 210 °C; 85 % in massa di piombo

39. Soluzione

Raffreddando una soluzione Pb/Sn al 50%, a circa 220° C comincia a separarsi un solido con la struttura del Pb alfa che contiene l'84% di Pb e il 16% di Sn.



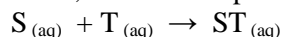
40. A pressione atmosferica, un campione di esano bolle a 69 °C, con una variazione entalpica di 34,46 kJ mol⁻¹. Qual è l'entropia di ebollizione dell'esano a questa temperatura?

- A) 100 cal mol⁻¹ K⁻¹ B) 100 J mol⁻¹ K⁻¹ C) 500 J mol⁻¹ K⁻¹ D) 500 J g⁻¹ K⁻¹

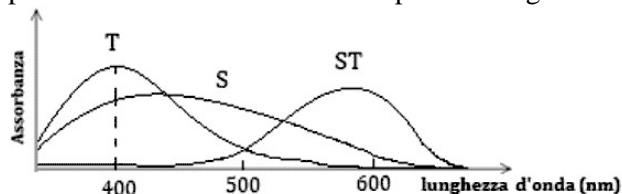
40. Soluzione

Mentre è all'ebollizione, il sistema è all'equilibrio ($\Delta G = 0$) quindi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ da cui si ricava $\Delta S = \Delta H/T$ $\Delta S = 34460/(69+273) = 100,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. (Risposta B)

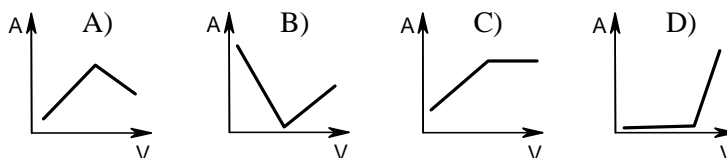
41. Una sostanza S viene titolata con il reagente T, formando il prodotto ST secondo la reazione:



Le specie S, T e ST hanno gli spettri di assorbimento UV-VIS riportati in figura:



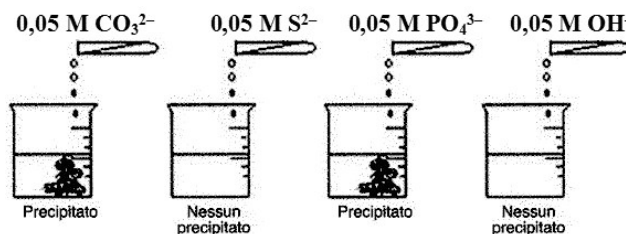
Indicare la variazione dell'assorbanza misurata a 400 nm in funzione del volume di titolante T aggiunto (si trascuri la variazione di volume della soluzione)



41. Soluzione

Durante la titolazione, S scompare (che assorbe a 400 nm) e si forma ST (che non assorbe a 400 nm) quindi l'assorbanza, durante la titolazione diminuisce (A, C, D errati). Dopo il punto di equivalenza, si accumula T (che assorbe a 400 nm) e l'assorbanza riprende a salire. (Risposta B)

42. Ad una soluzione incognita, posta in quattro becher, si aggiungono le seguenti soluzioni:



Indicare il catione presente nella soluzione incognita.

- A) Ag⁺ B) Fe³⁺ C) Ba²⁺ D) Cd²⁺

42. Soluzione

	Ag ⁺	Fe ³⁺	Ba ²⁺	Cd ²⁺
CO ₃ ²⁻	*		*	*
S ²⁻	*	*		*
PO ₄ ³⁻	*		*	
OH ⁻	*	*		*

Consultando le tabelle delle K_{ps} si può compilare una tabella come quella qui a lato che mostra con un asterisco i sali poco solubili. Il catione che precipita solo nella prima e nella terza soluzione è Ba²⁺. (Risposta C)

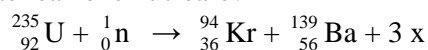
43. L'acido urico ha una solubilità in acqua di 3,57 · 10⁻⁵ M ed una costante acida K_a = 4,0 · 10⁻⁶. Calcolare il pH di una soluzione satura di acido urico (si trascurino altri equilibri).

- A) 4,9 B) 5,8 C) 4,2 D) 8,4

43. Soluzione

Applicando la relazione degli acidi deboli $H^+ = \sqrt{K_a C}$ si ha: $H^+ = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-6} \cdot 3,57 \cdot 10^{-5}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
 $\text{pH} = -\log(12 \cdot 10^{-6}) = 4,9$. (Risposta A)

44. Qual è la particella x nella seguente reazione nucleare?



- A) elettrone B) protone C) neutrone D) fotone

44. Soluzione

La massa complessiva a sinistra è $235 + 1 = 236$, mentre a destra è $94 + 139 = 233$, quindi mancano tre nucleoni. I protoni a sinistra sono 92 come a destra $36 + 56 = 92$. Quindi i tre nucleoni x sono neutroni. (Risposta C)

45. Una soluzione contiene sia SO_4^{2-} sia S^{2-} , entrambi a concentrazione 0,005 M. Indicare quale catione potrebbe essere utilizzato per separare SO_4^{2-} e S^{2-} , mediante precipitazione.

- A) Sr^{2+} B) Pb^{2+} C) Na^+ D) Mg^{2+}

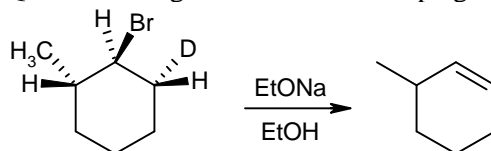
45. Soluzione

	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Na^+	Mg^{2+}
SO_4^{2-}	*	*		
S^{2-}		*		

Consultando le tabelle delle K_{ps} si può compilare una tabella come quella qui a lato che mostra con un asterisco i sali poco solubili.

Il catione che fa precipitare uno solo dei due anioni è Sr^{2+} . (Risposta A)

46. Il composto marcato con deuterio riportato sotto subisce deidroalogenazione con etossido di sodio formando il 3-metilcicloesene non deuterato. Quale delle seguenti affermazioni spiega correttamente questo risultato?



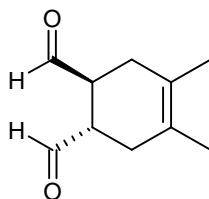
- A) l'eliminazione di DBr è dovuta, per effetto isotopico, alla maggiore acidità del deuterio rispetto all'idrogeno.
 B) l'eliminazione di DBr è in accordo con i requisiti del meccanismo E_2 , essendo la disposizione dei legami C-D e C-Br anti-coplanare.
 C) l'eliminazione di DBr consente di formare l'alchene più stabile.
 D) l'eliminazione di DBr è in accordo con i requisiti del meccanismo E_1 , procedendo con la formazione del carbocatione più stabile.

46. Soluzione

L'eliminazione E_2 di HBr avviene facilmente solo se H e Br si trovano in posizione anti.

Per la regola di Zaitsev, l'eliminazione favorita è quella che forma il doppio legame più sostituito, in questo caso si dovrebbe formare il doppio legame a ridosso del sostituente CH_3 . Sulla sinistra del bromo, però, non ci sono idrogeni in posizione anti, quindi l'eliminazione avviene dal lato opposto (verso destra) dove D e Br si trovano in posizione anti. (Risposta B)

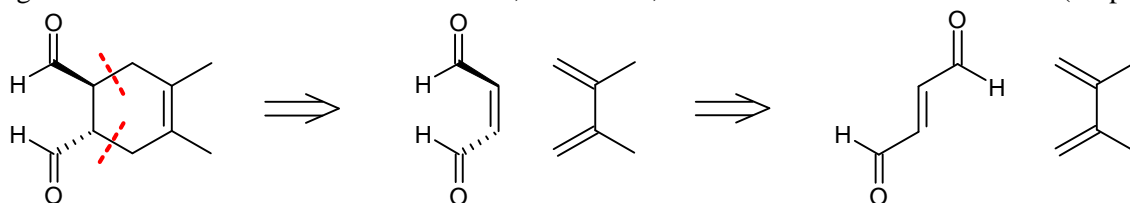
47. Quale diene e dienofilo si devono utilizzare nella sintesi di Diels-Alder del seguente composto?



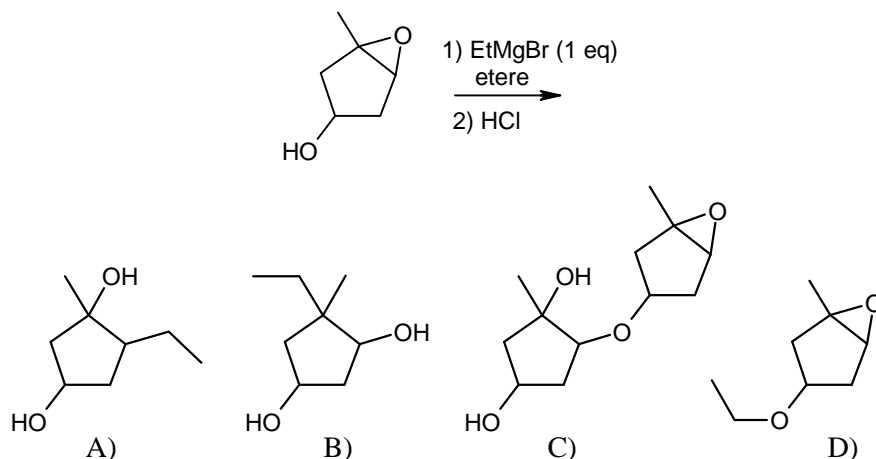
- A) 2,3-dimetil-1,3-butadiene e *cis*-butendiale B) 2,3-dimetil-1,3-butadiene e *trans*-butendiale
 C) 5,6-dimetil-1,3-cicloesadiene e *trans*-butendiale D) 2-butino e *trans*-butendiale

47. Soluzione

Immaginiamo di tagliare la molecola ottenuta dalla cicloaddizione di Diels Alder, per separare le due molecole che hanno reagito. Otteniamo *trans* but-2-endiale e 2,3-dimetil-1,3-butadiene. (Risposta B)



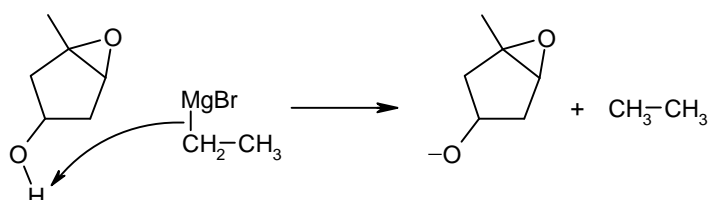
48. Quale dei seguenti prodotti si può ottenere per reazione di 3,4-epossi-3-metilciclopentanololo con un solo equivalente di etilmagnesio bromuro, seguita da acidificazione?



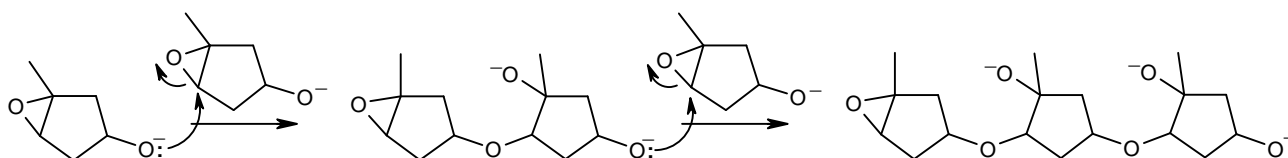
48. Soluzione

Il problema è stato annullato. Proviamo comunque a ragionarci. La molecola di partenza contiene due gruppi funzionali: un epossido e un gruppo alcolico. Il reattivo di Grignard (bromuro di etilmagnesio) è sia nucleofilo (può attaccare l'eossido aprendone l'anello), sia basico (può staccare l' H^+ dall'alcol).

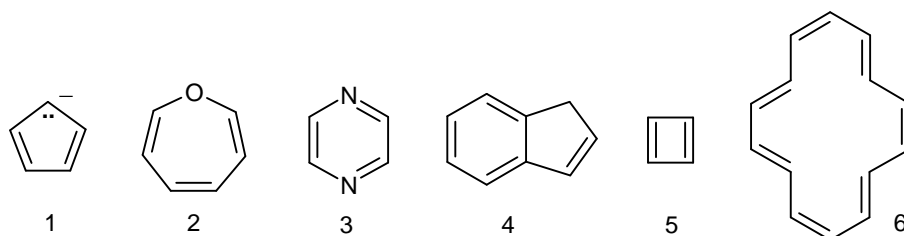
Dato che le reazioni acido base sono molto veloci, il bromuro di etilmagnesio strappa immediatamente l' H^+ all'alcol, formando etano e alcossido. Questo esaurisce il reattivo di Grignard disponibile.



L'alcossido che si è formato è nucleofilo e può reagire con l'anello epossidico di un'altra molecola formando un dimero che contiene un etere e un nuovo alcossido. Questo, dopo neutralizzazione con HCl, dovrebbe produrre la molecola C, ma i gruppi alcossido non aspettano l'aggiunta di HCl: la reazione non si ferma dopo la formazione del dimero perché questo può attaccare altri epossidi e portare alla formazione di oligomeri in una reazione di polimerizzazione come è mostrato qui sotto.



49. Tenendo conto dei requisiti di planarità e della regola di Hückel ($4n+2$ elettroni π), quali delle seguenti molecole è aromatica?



- A) 2, 4, 5
 B) 1, 3, 6
 C) 2, 3, 4
 D) 3, 4, 6

49. Soluzione

Un anello aromatico è planare e tutti gli atomi dell'anello partecipano ad un sistema coniugato di orbitali π che deve contenere $4n+2$ elettroni. Questo significa che gli elettroni π dell'anello possono essere 2, 6, 10, 14, 18, ... e quindi l'anello deve contenere un numero dispari di coppie di elettroni π .

La molecola 1 ha 6 elettroni π (3 coppie) → **aromatica**

La molecola 2 ha 8 elettroni π (4 coppie: 3 doppi legami + una coppia su O) → non aromatica

La molecola 3 ha 6 elettroni π (3 coppie) → **aromatica**

La molecola 4 ha un atomo sp^3 → non aromatica (ma è aromatico il suo anello di sinistra)

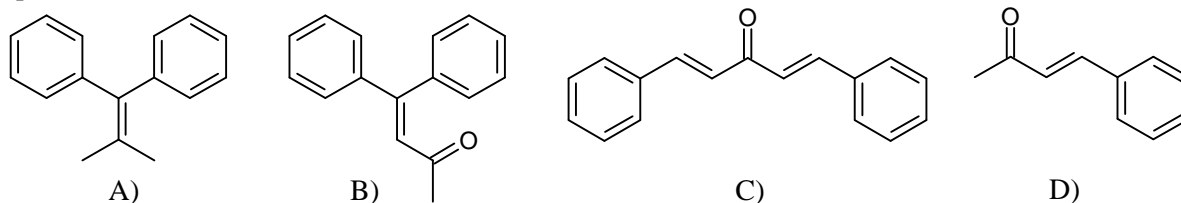
La molecola 5 ha 4 elettroni π (2 coppie) → non aromatica

La molecola 6 ha 14 elettroni π (7 coppie) → **aromatica**

Le molecole aromatiche sono: 1, 3 e 6.

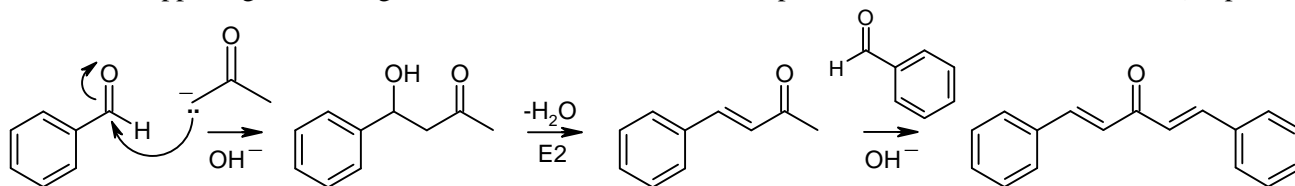
(Risposta B)

50. Quale tra i seguenti composti è il prodotto della reazione di condensazione aldolica incrociata tra acetone e 2 equivalenti di benzaldeide in soluzione etanolica di NaOH?

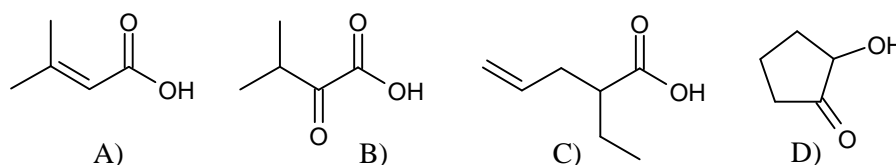
**50. Soluzione**

L'acetone, in ambiente basico, può attaccare un'altra aldeide, ma non può condensare con sé stesso perché i carbonili dei chetoni sono poco reattivi. La benzaldeide può essere attaccata dall'acetone, ma non può attaccare un'altra aldeide perché non ha idrogeni in posizione alfa.

La sola reazione possibile, quindi, è la condensazione aldolica incrociata. L'aldolo appena formato si disidrata per formare un doppio legame coniugato con l'anello. La reazione si ripete sull'altro lato dell'acetone. (Risposta C)



51. La procedura sintetica denominata “*sintesi malonica*” permette di preparare acidi acetici sostituiti, utilizzando come reagente di partenza l'estere malonico (propandioato dietilico) e sfruttandone, nella fase iniziale, la particolare acidità. Individuare quale delle seguenti molecole può essere facilmente ottenuta mediante “*sintesi malonica*”.

**51. Soluzione**

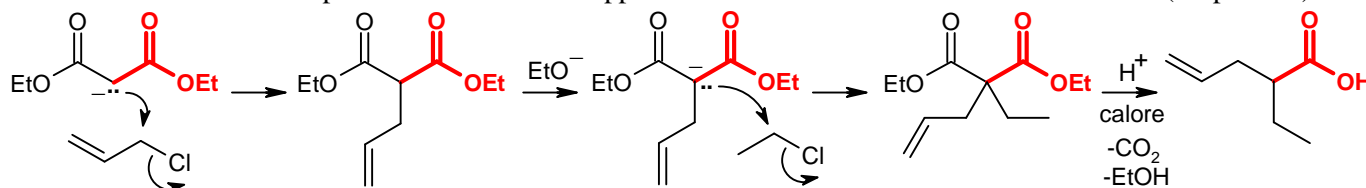
Nella molecola A, l'acido acetico è legato al resto della molecola con un doppio legame che non può essere prodotto dalla sintesi malonica.

Nella molecola B, sul carbonio 2 dell'acido acetico vi è un carbonile che non può essere prodotto dalla sintesi malonica.

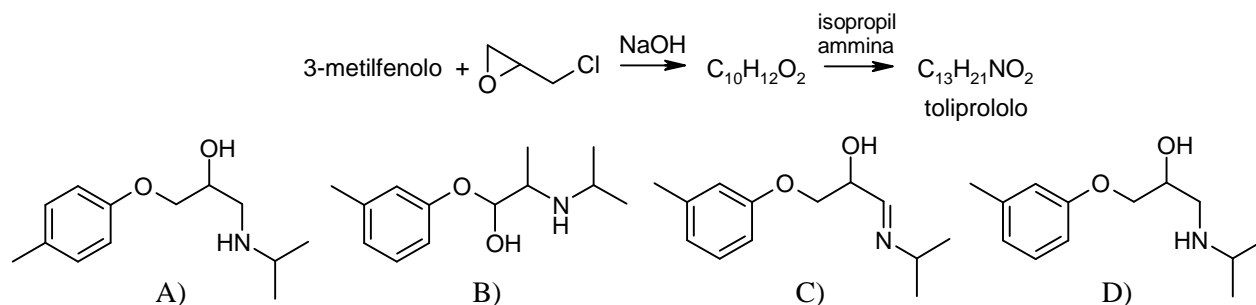
La molecola D non possiede un frammento di acido acetico.

Resta la molecola C che si può ottenere con una doppia alchilazione con la sintesi malonica.

(Risposta C)

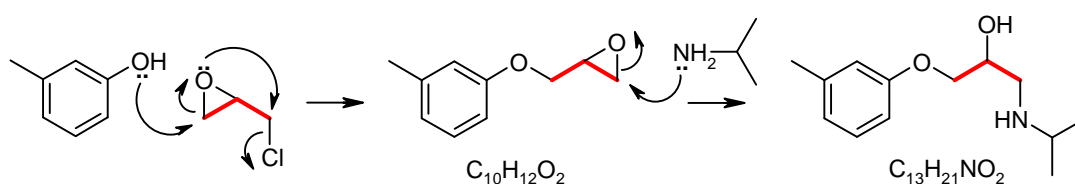


52. La sintesi del toliprololo è mostrata nel seguente schema. Individuare la struttura del toliprololo tra quelle proposte:

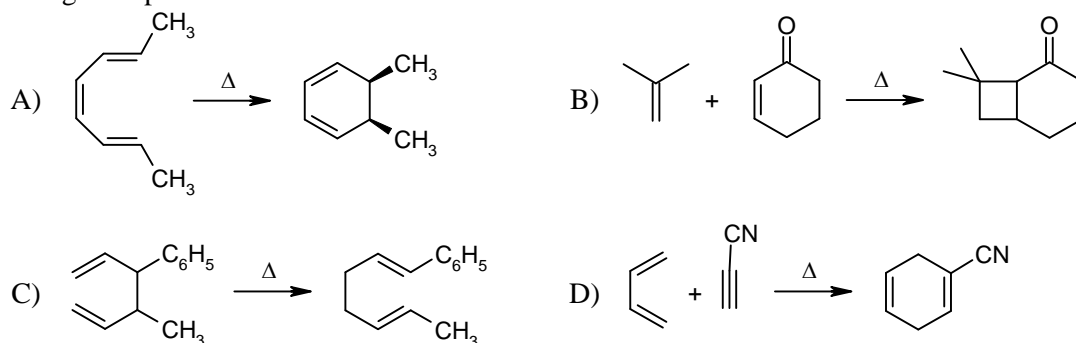


52. Soluzione

Cerchiamo di riprodurre i passaggi della sintesi proposta. Nel primo passaggio il 3-metilfenolo attacca l'epicloridrina formando un nuovo epossido terminale. La 2-propanammina attacca poi l'eossido sul carbonio meno sostituito formando la molecola D, che quindi è il toliprololo. (Risposta D)



53. Una trasposizione sigmatropica è una reazione intramolecolare in cui si rompe un legame σ nel reagente, si forma un nuovo legame σ nel prodotto e gli elettroni π subiscono un riarrangiamento. Il legame σ che si rompe può essere un legame C-H, C-C, oppure C-O, C-S, C-N. Individuare quale tra le seguenti reazioni è una trasposizione sigmatropica:

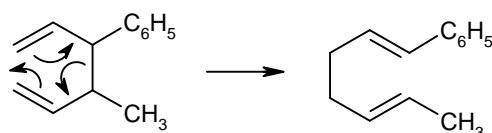


53. Soluzione

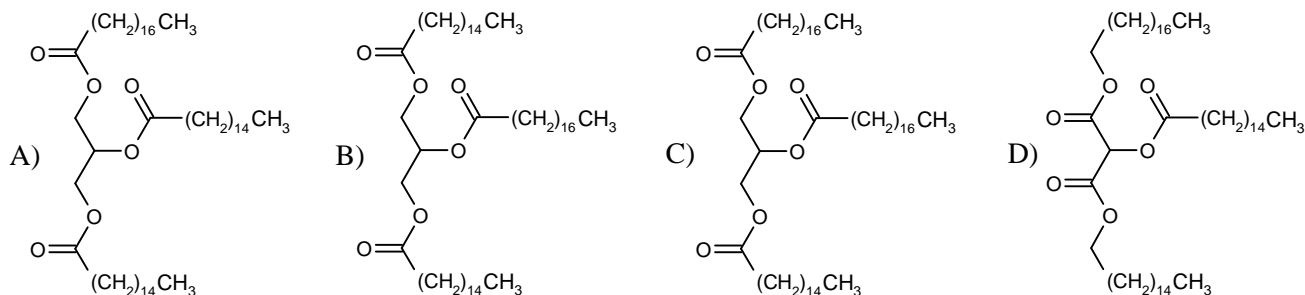
Nella reazione A si forma un nuovo legame sigma, ma non se ne rompe un altro.

Le reazioni B e D sono cicloaddizioni dove si formano due nuovi legami sigma.

Solo nella reazione C un legame sigma sulla destra si rompe, se ne forma uno sulla sinistra e i doppi legami si riarrangiano. (Risposta C)



54. L'idrolisi totale di un grasso otticamente attivo produce acido palmitico (C16) in quantità doppia rispetto all'acido stearico (C18). Individuare la struttura del grasso:



54. Soluzione

La struttura D è errata per la posizione di due carbonili che non sono negli acidi, ma nella glicerina. Nella molecola C gli acidi grassi sono C18, C18, C16 invece di C18, C16, C16 come chiede il problema. Le molecole A e B hanno entrambe due acidi C16 e uno C18. Il problema, però, dice che l'acido grasso deve essere otticamente attivo. La molecola B non può esserlo perché è simmetrica. La molecola A ha sia la giusta composizione, sia la chiralità. (Risposta A)

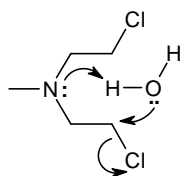
55. Confrontando le velocità delle due reazioni di sostituzione nucleofila mostrate sotto, si verifica che la reazione 1 è molto più veloce della 2. Quale tra le seguenti affermazioni spiega tale comportamento?



- A) l'azoto esercita un effetto coniugativo elettron-attrattore che rende più elettrofilo il carbonio legato al cloro, facilitando la sostituzione.
 B) la maggiore velocità della reazione 1 dipende da una più favorevole disposizione spaziale del reagente contenente l'azoto.
 C) il meccanismo comporta la formazione di un intermedio in cui l'azoto agisce da catalizzatore nucleofilo, facilitando la sostituzione.
 D) la basicità dell'azoto fa aumentare in soluzione la concentrazione degli ioni OH^- , facilitando così la sostituzione.

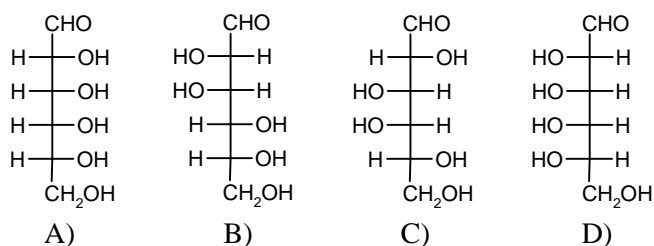
55. Soluzione

La risposta A fa riferimento all'elettronegatività dell'azoto che potrebbe rendere più positivo il carbonio che regge il cloro e facilitare l'attacco di OH^- . In realtà questa spiegazione è errata perché non dice effetto induttivo, ma effetto coniugativo che qui manca perché non c'è risonanza in un sistema di elettroni pigraco.



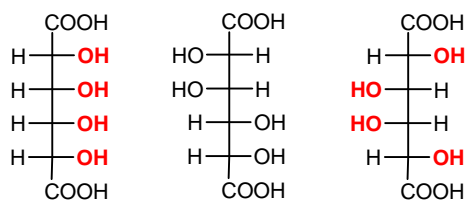
La risposta B è chiaramente errata perché le due molecole hanno la stessa geometria. Anche la risposta D è priva di significato perché un'ammina è un milione di volte meno basica di OH^- . Resta solo la risposta C che attribuisce all'azoto la capacità di aiutare la reazione come un catalizzatore, cioè partecipando allo stadio lento della reazione. Questa non solo è l'unica ipotesi rimasta, ma è anche sensata perché l'azoto si trova nella giusta posizione per strappare un H^+ alla molecola di H_2O che fa l'attacco nucleofilo. (Risposta C)

56. Quando il D-aldoesoso X è trattato con HNO_3 si ottiene un acido aldarico otticamente inattivo. La degradazione di Ruff dell'aldoesoso X produce un aldopentoso, che, ossidato con HNO_3 fornisce un acido aldarico otticamente inattivo. Individuate la struttura dell'aldoesoso X.



56. Soluzione

L'aldoesoso X è della serie D quindi escludiamo il quarto zucchero (D) che appartiene alla serie L.



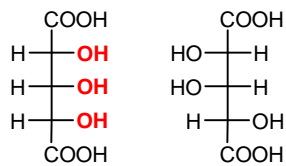
(A) inattivo

(B) attivo

(C) inattivo

Ossidando con HNO_3 i tre zuccheri A, B e C si ottengono i tre diacidi mostrati qui a fianco.

Solo da A e C si ottiene un diacido otticamente inattivo, perché A e C hanno una struttura simmetrica dei quattro OH su C-2, C-3, C-4, C-5.



(A) inattivo

(C) attivo

La degradazione di Ruff accorcia gli zuccheri togliendo il carbonio 1, quindi da A e C produce due aldopentosi che, ossidati, danno i due diacidi mostrati qui a fianco.

Solo da A si ottiene un aldopentoso con gli OH simmetrici che, per ossidazione, dà un diacido otticamente inattivo. Lo zucchero A, infatti, ha una disposizione simmetrica dei tre OH sui carboni C-3, C-4, C-5. (Risposta A)

57. Un composto incognito, contenente solo C, H e O, mostra, nello spettro IR, una banda larga di assorbimento tra $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Reagisce con bromuro di metilmagnesio liberando metano. Lo spettro di massa EI mostra una ionizzazione molecolare poco intensa a 116 m/z e il picco di un frammento a 98 m/z . Cosa rivelano queste informazioni?

- A) la presenza di un gruppo alcolico
- B) la presenza di una funzione eterea
- C) la presenza di un carbonile chetonico
- D) la presenza di un gruppo amminico

57. Soluzione

La banda larga di assorbimento tra $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ è dovuta allo stiramento del legame OH degli alcoli (è larga a causa dei legami idrogeno che le varie molecole realizzano in misura diversa).

Dato che il bromuro di metilmagnesio (un reattivo di Grignard) è estremamente basico, reagisce con gli alcoli strappando l' H^+ dell'alcol e forma un alcossido liberando metano.

La spettrometria di massa ad impatto di elettroni provoca la frammentazione della molecola nei punti di maggiore fragilità. Se la massa molecolare è 116 e un picco ha massa 98, significa che la frammentazione ha tolto acqua all'alcol ($116 - 98 = 18$). La molecola incognita è un alcol con $98/14 = 7$ carboni. (Risposta A)

58. I valori di chemical shift dell'idrogeno legato al C-4 negli spettri ^1H NMR di nitrobenzene (1), toluene (2) e anilina (3) sono (in ordine sparso) 6,52, 7,06 e 7,65 ppm. Sulla base di considerazioni elettroniche attribuisce a ciascun composto il corrispondente valore di chemical shift.

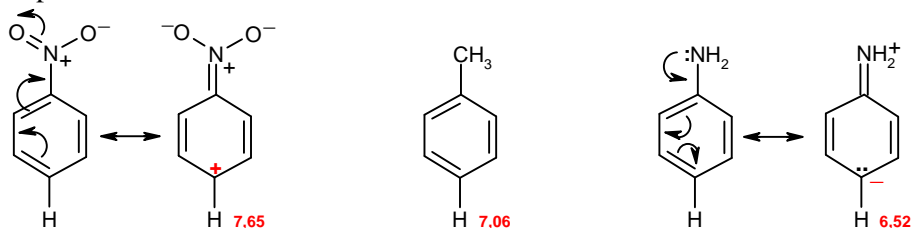
- A) 6,52 (1) 7,06 (2) 7,65 (3)
- B) 7,65 (1) 7,06 (2) 6,52 (3)
- C) 7,06 (1) 6,52 (2) 7,65 (3)
- D) 7,65 (1) 6,52 (2) 7,06 (3)

58. Soluzione

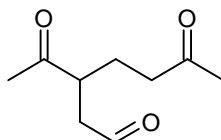
Il nitrogruppo e il gruppo amminico, per risonanza, fanno emergere, nella posizione para dell'anello, una parziale carica positiva il primo e una parziale carica negativa il secondo.

La parziale carica positiva in para nel nitrobenzene rende il carbonio C-4 più elettronegativo, così l'idrogeno sul C-4 è impoverito di elettroni, deschermato, e sente con più forza il campo magnetico applicato, quindi risona a frequenze maggiori (7,65 ppm) rispetto al toluene (7,06 ppm).

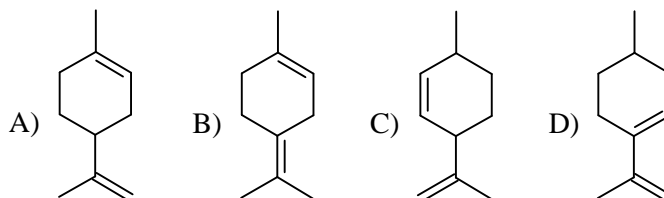
La parziale carica negativa in para nell'anilina rende il carbonio C-4 meno elettronegativo, così l'idrogeno sul C-4 è più ricco di elettroni, più schermato, sente con meno forza il campo magnetico applicato e risona a frequenze minori (6,52 ppm) rispetto al toluene. (Risposta B)



59. L'idrogenazione catalitica del limonene produce l'1-isopropil-4-metilcicloesano. Trattando il limonene con ozono e poi con zinco in acido acetico, si isolano formaldeide e il seguente composto.



Identificare la struttura del limonene.



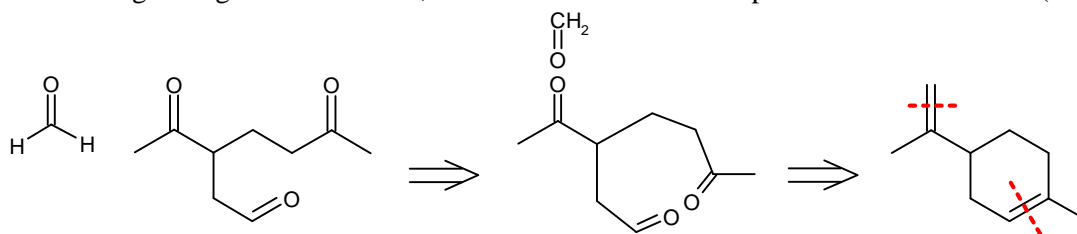
59. Soluzione

Tutte le strutture sono in accordo con il primo dato.

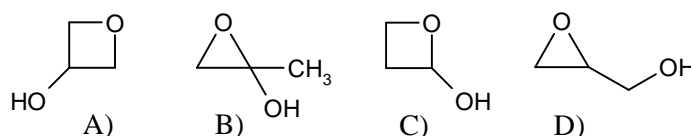
La molecola incognita va trovata deducendone la struttura a partire dai prodotti dell'ozonolisi.

Avvicinando tra loro gli ossigeni dei carbonili, si individua la molecola di partenza: A.

(Risposta A)



60. Un composto incognito ha formula molecolare $C_3H_6O_2$. Ha un unico gruppo funzionale che assorbe all'IR tra $3200-3500\text{ cm}^{-1}$, e nella sua struttura nessun carbonio lega più di un atomo di ossigeno. Inoltre può esistere in due sole forme stereoisomeriche. Individuare la struttura del composto incognito.



60. Soluzione

Tutte le molecole soddisfano i primi due requisiti perché tutte hanno la formula bruta $C_3H_6O_2$ e possiedono un gruppo OH che all'IR assorbe a $3200-3500\text{ cm}^{-1}$.

Il terzo requisito esclude le molecole B e C che hanno un carbonio che lega 2 ossigeni (sono semiacetali).

Per scegliere tra le molecole A e D dobbiamo individuare quella che può esistere in due stereoisomeri.

La molecola A è simmetrica, non possiede carboni stereogenici, quindi è da escludere, mentre la molecola D dà luogo a due composti distinti, due enantiomeri, se il sostituente dell'anello è sopra o sotto il piano. (Risposta D)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato