

Giochi della Chimica 2020

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Quale dei seguenti metalli presenta una configurazione elettronica con l'orbitale d completo?
- A) Fe
B) Cu
C) Ni
D) Co

1. Soluzione

L'orbitale d si completa con Zn ($4s^2 3d^{10}$), ma è completo anche un passo prima con Cu ($4s^1 3d^{10}$). Secondo il normale riempimento degli orbitali, il Cu dovrebbe essere ($4s^2 3d^9$), ma l'orbitale d completo è leggermente schermante e destabilizza l'orbitale $4s$, così il secondo elettrone $4s$ del Cu preferisce completare il $3d$ piuttosto che rimanere in $4s$. (Risposta B)

2. Il grado di dissociazione di un acido debole HA in una sua soluzione è il 20%. Di quante volte bisogna aumentare il volume di tale soluzione perchè il grado di dissociazione diventi 50%?
- A) 2 volte B) 4 volte C) 10 volte D) 3,5 volte

2. Soluzione

La reazione di dissociazione è: $HA \rightarrow H^+ + A^-$

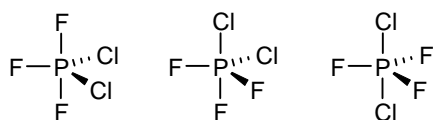
Moli iniziali C 0 0

Moli finali C(1- α) C α C α

$K = [H^+][A^-]/[HA] = C\alpha^2/(1-\alpha)$. Dato che K è costante, con le due soluzioni si ha: $C\alpha^2/(1-\alpha) = C_2\alpha_2^2/(1-\alpha_2)$
 $C \cdot 0,2^2/(1-0,2) = C_2 \cdot 0,5^2/(1-0,5)$ $C \cdot 0,04/0,8 = C_2 \cdot 0,25/0,5$ $0,05 C = 0,5 C_2$ $C = 10 C_2$. (Risposta C)

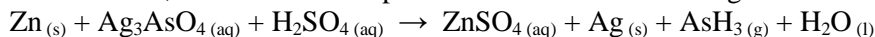
3. Stabilita la geometria della specie PF_3Cl_2 in base alla teoria VSEPR, prevedere il numero massimo di stereoisomeri che essa può presentare.
- A) 3
B) 2
C) 1
D) non si può stabilire

3. Soluzione



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

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



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

4. Soluzione

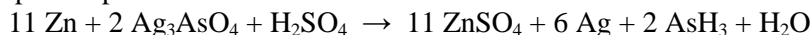
Le semireazioni sono:

$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$ (ox) va moltiplicata per 11 per scambiare 22 elettroni

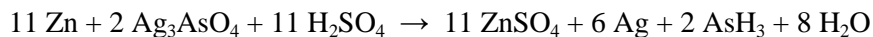
$3 Ag^+ + 3 e^- \rightarrow 3 Ag^0$ (rid) le riduzioni vanno moltiplicate per 2 per scambiare 22 elettroni

$As^{5+} + 8 e^- \rightarrow As^{3-}$ (rid)

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



Completando il bilanciamento si ottiene:



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

(Risposta D)

5. I lantanidi sono un insieme di:

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

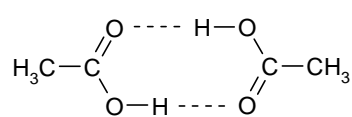
5. Soluzione

I lantanidi sono i 14 elementi che seguono il lantanio (dal 58 al 71) e in essi si ha il riempimento progressivo dei 7 orbitali 4f. (Risposta D)

6. A e B sono due soluzioni 10^{-3} M rispettivamente di acetato di etile e acido acetico in un solvente apolare aprotico. Quale delle seguenti affermazioni è vera?

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

6. Soluzione

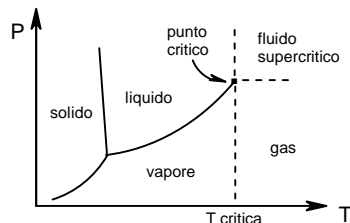


In un solvente apolare aprotico le molecole di acido acetico tendono ad associarsi formando dimeri legati da legami idrogeno, quindi la soluzione B risulta meno concentrata e ha proprietà colligative meno intense. La soluzione A ha una temperatura di congelamento minore di quella di B. (Risposta C)

7. La temperatura critica di una sostanza pura è:

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

7. Soluzione



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

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

8. Alla pressione di 100 kPa l'etanolo bolle con una variazione entalpica pari a 854 kJ kg^{-1} ed una variazione entropica pari a $2,430 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Qual è la temperatura di vaporizzazione dell'etanolo?

- A) 220 K B) 445 K C) 351 K D) 150 K

8. Soluzione

Al punto di ebollizione, le due fasi, liquida e vapore, sono in equilibrio ($\Delta G = 0$), quindi: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$
 Da cui: $\Delta H = T\Delta S$. La temperatura di ebollizione vale: $T = \Delta H/\Delta S = 854/2,43 = 351 \text{ K}$. (Risposta C)

9. Un recipiente contiene 21,0 g di una miscela gassosa alla pressione di 500 kPa e alla temperatura di 298 K. La miscela, costituita solo da idrogeno ed azoto, è stata ottenuta dalla decomposizione completa dell'ammoniaca. Il volume del recipiente è:

- A) $1,2 \text{ m}^3$ B) 120 dm^3 C) 12 m^3 D) 12 dm^3

9. Soluzione

La reazione che avviene è: $2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$

Moli iniziali

2 x 0 0

Moli finali

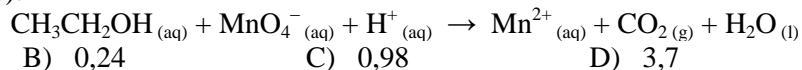
0 x 3x

Moli finali totali = $x + 3x = 4x$

La massa di N_2 è: $28 \cdot x$; la massa di H_2 è: $2 \cdot 3x = 6x$. La massa finale è: $28x + 6x = 34x$ quindi: $34x = 21,0$
 $x = 21/34 = 0,618 \text{ mol}$ di N_2 ; moli finali totali = $4x = 4 \cdot 0,618 = 2,47 \text{ mol}$. La P è: $5 \cdot 10^5/1,013 \cdot 10^5 = 4,94 \text{ atm}$.

Il volume si ottiene dalla legge dei gas: $V = nRT/P = (2,47 \cdot 0,0821 \cdot 298)/4,94 = 12,2 \text{ L}$. (Risposta D)

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



A) 5,7

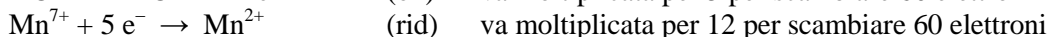
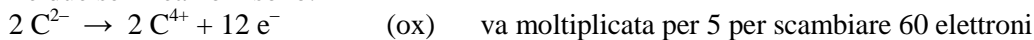
B) 0,24

C) 0,98

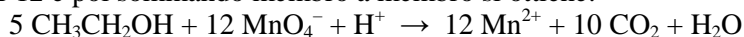
D) 3,7

10. Soluzione

Le due semireazioni sono:



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



Completando il bilanciamento si ottiene:



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

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

(Risposta B)

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

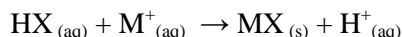
A) MA

B) MA_2 C) MA_3 D) MA_4

11. Soluzione

$19/5 = 3,8$. Provo con MA_3 che si dissocia così: $\text{MA}_3 \rightarrow \text{M}^{3+} + 3 \text{A}^-$ $K_{\text{ps}} = [\text{M}^{3+}] [\text{A}^-]^3 = s (3s)^3 = 27s^4$
 $s = (K_{\text{ps}}/27)^{1/4} = (2,7 \cdot 10^{-19}/27)^{1/4} = 1,0 \cdot 10^{-5}$. La solubilità è corretta, quindi la molecola è MA_3 . (Risposta C)

12. Un acido debole HX in soluzione acquosa reagisce con un catione M^+ , formando un composto poco solubile $\text{MX}_{(\text{s})}$ secondo la reazione:

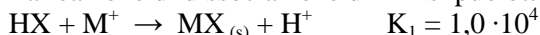


la cui costante di equilibrio vale $1,0 \cdot 10^4$. Sapendo che il composto $\text{MX}_{(\text{s})}$ ha una K_{ps} di $1,0 \cdot 10^{-12}$, calcolare la costante di ionizzazione di HX.

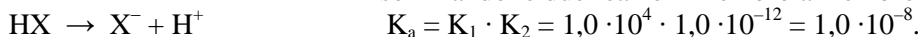
A) $1,0 \cdot 10^{-8}$ B) $3,4 \cdot 10^{-9}$ C) $2,9 \cdot 10^{-7}$ D) $7,0 \cdot 10^{-6}$

12. Soluzione

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



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



(Risposta A)

13. Un composto gassoso ha formula N_xH_y . 3,0 L del composto si decompongono totalmente producendo 1,0 L di N_2 e 4,0 L di NH_3 (a 341 K e $2,55 \cdot 10^5$ Pa). Determinare la formula del composto.

A) N_2H_3 B) N_2H_4 C) N_3H_6 D) N_2H_5

13. Soluzione

La reazione è: $3 \text{N}_x\text{H}_y \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{NH}_3$ che, bilanciata, diventa: $3 \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{NH}_3$ (Risposta B)

14. Introducendo 173 g di un composto non volatile in 2,00 kg di acqua si ottiene una soluzione ideale che ha una tensione di vapore pari a 3,09 kPa a 25 °C. Qual è la massa molare del composto? La tensione di vapore dell'acqua a 25 °C è 3,17 kPa.

A) 40 g mol^{-1} B) 50 g mol^{-1} C) 60 g mol^{-1} D) 45 g mol^{-1}

14. Soluzione

In 1,00 kg di acqua si introducono: $173/2 = 86,5$ g del composto. La tensione di vapore è: $p_A = x_A P_A$ da cui si può ricavare la frazione molare dell'acqua: $x_A = p_A/P_A = 3,09/3,17 = 0,9748$. La frazione molare del composto è la differenza all'unità: $1 - 0,9748 = 0,0252$. Se chiamiamo x la massa molare del composto, le moli totali sono: $(1000/18) + (86,5/x)$. Utilizzando questa espressione per scrivere la frazione molare dell'acqua si ottiene:

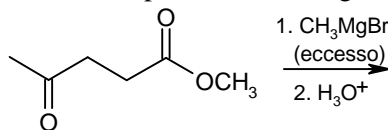
$$0,9748 = (1000/18)/[(1000/18) + (86,5/x)].$$

Risolvendo la x in questa equazione si trova $25,2 x = 1517,8$

Da cui si ricava: $x = 60,2 \text{ g/mol}$.

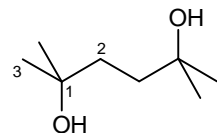
(Risposta C)

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



- A) 5 B) 6 C) 8 D) 3

15. Soluzione



La reazione forma 2,5-dimetilesan-2,5-diolo. Questo possiede 3 carboni diversi che producono 3 diversi segnali ^{13}C NMR. (Risposta D)

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

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

16. Soluzione

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

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

- 1) SH^- o OH^-
 2) NH_3 o PH_3
 3) I^- o Cl^-
 4) CH_3NH^- o CH_3NH_2
 A) 1: OH^- 2: PH_3 3: I^- 4: CH_3NH^-
 B) 1: SH^- 2: PH_3 3: Cl^- 4: CH_3NH^-
 C) 1: OH^- 2: NH_3 3: Cl^- 4: CH_3NH_2
 D) 1: SH^- 2: PH_3 3: I^- 4: CH_3NH^-

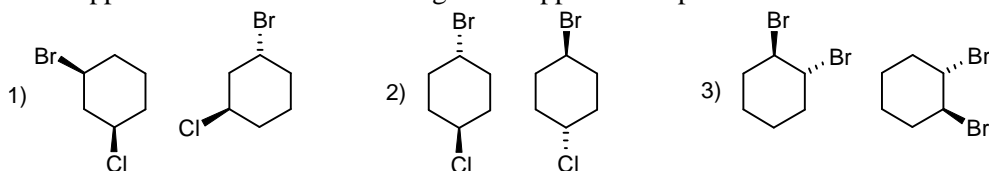
17. Soluzione

In uno stesso gruppo, gli elementi più pesanti sono più nucleofili (più grandi \rightarrow più deformabili \rightarrow più nucleofili), quindi: $\text{S} > \text{O}$, $\text{P} > \text{N}$, $\text{I} > \text{Cl}$.

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

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

18. Identificare il rapporto stereochimico nelle seguenti coppie di composti:



- A) 1: enantiomeri; 2: diastereoisomeri; 3: molecole uguali
 B) 1: diastereoisomeri; 2: molecole uguali; 3: enantiomeri
 C) 1: molecole uguali; 2: enantiomeri; 3: diastereoisomeri
 D) 1: diastereoisomeri; 2: enantiomeri; 3: enantiomeri

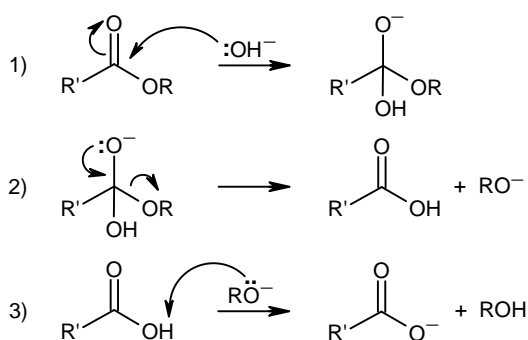
18. Soluzione

Nella coppia 1 il centro con il bromo si inverte, mentre quello col cloro no. Le molecole sono diastereoisomeri.

Nella coppia 2 le molecole si trasformano una nell'altra per semplice rotazione di 180° attorno all'asse verticale, quindi sono la stessa molecola. (Risposta B)

Nella coppia 3 le molecole sono speculari, quindi sono una coppia di enantiomeri. Confermata la risposta B.

19. La saponificazione degli esteri è una reazione di idrolisi promossa dalle basi che va a completezza. Il meccanismo della reazione è descritto in tre stadi. Quale/i di questi stadi trascina la reazione a destra rendendola irreversibile?

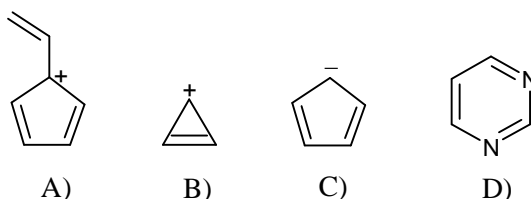


- A) i primi due stadi
 B) lo stadio 3
 C) gli stadi 2 e 3
 D) lo stadio 2

19. Soluzione

Il passaggio irreversibile è lo stadio 3 nel quale una base forte (l'alcolato) strappa un H^+ all'acido carbossilico. La differenza di acidità tra le due specie è enorme (l'alcol ha pK_a 17; l'acido ha pK_a 4,5), l'acido carbossilico è oltre 1000 miliardi (10^{12}) di volte più acido dell'alcol e questo rende la reazione irreversibile. (Risposta B)

20. Indicare quale tra le seguenti specie non è aromatica:



20. Soluzione

Una molecola aromatica possiede un anello formato da atomi che partecipano tutti ad un sistema coniugato di orbitali π che deve contenere $4n+2$ elettroni, cioè 2, 6, 10, 14, 18 elettroni π .

Oppure significa che l'anello deve avere un numero dispari di coppie di elettroni π coniugate.

La molecola B ha 2 elettroni π (1 coppia) in un sistema π coniugato di 3 atomi: è aromatica.

La molecola C ha 6 elettroni π (3 coppie) in un sistema π coniugato di 5 atomi: è aromatica.

La molecola D ha 6 elettroni π (3 coppie) in un sistema π coniugato di 6 atomi: è aromatica.

La molecola A non è aromatica: nell'anello di 5 atomi coniugati ha 4 elettroni π (2 coppie). (Risposta A)

21. Quanto bicarbonato di zinco si deve aggiungere a 0,504 g di carbonato di zinco affinché la percentuale in peso di zinco nella miscela risultante sia 63,2%?

- A) 0,504 g B) 0,318 g C) 0,185 g D) nessuna delle tre

21. Soluzione

La massa molare di $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ è: $65,38 + 122 = 187,38$ g/mol. La % di Zn è: $65,38/187,38 = 34,9\%$

La massa molare di ZnCO_3 è: $65,38 + 60 = 125,38$ g/mol. La % di Zn è: $65,38/125,38 = 52,1\%$

Una % di Zn del 63,2% non è realizzabile con questi sali: è maggiore della % di entrambi. (Risposta D)

22. Determinare la formula minima di una sostanza che all'analisi elementare ha dato un valore di composizione percentuale di potassio, in massa, pari al 55,26%:

- A) KH_2PO_4 B) K_2HPO_4 C) K_3PO_4 D) KH_2PO_3

22. Soluzione

Il potassio deve costituire più della metà della massa, cioè deve pesare più di tutti gli altri atomi messi insieme.

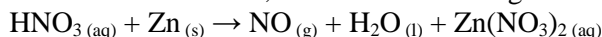
Scriviamo le masse di ogni atomo: KH_2PO_4 (39, 2, 31, 64): no!

K_2HPO_4 (78, 1, 31, 64): no!

K_3PO_4 (117, 31, 64): forse, verifichiamo: $117/212 = 55,2\%$ (ok).

(Risposta C)

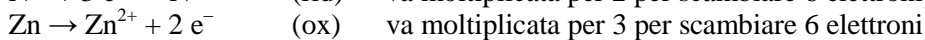
23. Indicare i coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilanciano la seguente reazione di ossidoriduzione:



- A) 2, 2, 1, 1, 1
 B) 6, 6, 2, 2, 1
 C) 8, 4, 3, 3, 2
 D) 9, 5, 4, 4, 2

23. Soluzione

Le due semireazioni sono:



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



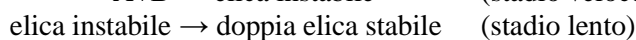
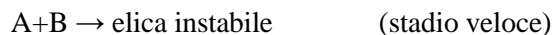
Completando il bilanciamento si ottiene:



I coefficienti sono quindi: 2, 3, 3, 4, 8.

(Risposta C)

24. La doppia elica del DNA si può rinaturare dai due filamenti (A e B). Per questo processo è stato proposto il meccanismo che segue:



La legge cinetica compatibile con questo meccanismo è:

- A) $v = k [\text{A}] [\text{B}]$
 B) $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]^2$
 C) $v = k [\text{A}]^{1/2} [\text{B}]^{1/2}$
 D) $v = k [\text{A}]^{-1} [\text{B}]^{-1}$

24. Soluzione

Dato che lo stadio veloce avviene prima di quello lento, la velocità di reazione è condizionata anche da questo.

La quantità di elica instabile dipende da A e B, quindi $v = k [\text{A}] [\text{B}]$.

(Risposta A)

25. Determinare la composizione della miscela ideale di benzene e toluene che a 293 K ha una tensione di vapore di $5,06 \cdot 10^3$ Pa. Alla temperatura di 293 K, il benzene e il toluene hanno rispettivamente una tensione di vapore pari a $1,01 \cdot 10^4$ Pa e $2,90 \cdot 10^3$ Pa.

- A) la frazione molare del benzene è 0,30
 B) la frazione molare del benzene è 0,25
 C) la frazione molare del benzene è 0,23
 D) la frazione molare del benzene è 0,27

25. Soluzione

Per la legge di Raoult, la tensione di vapore di una miscela di due liquidi è data da: $P = x_A P_A + x_B P_B$.

$$P = x_A P_A + (1-x_A) P_B = x_A P_A - x_A P_B + P_B \quad P - P_B = x_A (P_A - P_B) \quad \text{da cui: } x_A = (P - P_B)/(P_A - P_B)$$

$$x_A = (5060 - 2900)/(10100 - 2900) \quad x_A = 2160/7200 = 0,30.$$

(Risposta A)

26. Un grammo di carbone brucia fornendo circa 30 kJ. Quanti grammi di carbone sono necessari per far evaporare completamente 1 kg di acqua inizialmente a 25 °C?

La capacità termica specifica dell'acqua è $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ mentre il $\Delta H_{\text{eb}}^\circ$ è $2,317 \text{ kJ g}^{-1}$.

- A) 88 g
 B) 120 g
 C) 230 g
 D) 310 g

26. Soluzione

Il calore necessario è la somma di due contributi: Q_1 per portare l'acqua da 25 a 100 °C e Q_2 per farla evaporare per ebollizione. $Q_1 = c m \Delta T = 4,184 \cdot 1000 \cdot 75 = 313,8 \text{ kJ}$. $Q_2 = m \Delta H_{\text{eb}}^\circ = 1000 \cdot 2,317 = 2317 \text{ kJ}$

$Q_{\text{totale}} = Q_1 + Q_2 = 313,8 + 2317 = 2630,8 \text{ kJ}$. Il carbone necessario è: $2630,8/30 = 87,7 \text{ g}$. (Risposta A)

27. Per un sistema che subisce una transizione di fase reversibile la variazione di entropia è uguale a:

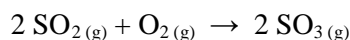
- A) la variazione di entalpia
- B) zero
- C) la variazione di energia di Gibbs
- D) la variazione di entalpia divisa per la temperatura

27. Soluzione

Durante la transizione di fase il sistema è all'equilibrio, quindi vale: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ da cui si ottiene:

$$\Delta H = T\Delta S \quad \text{e quindi: } \Delta S = \Delta H/T. \quad (\text{Risposta D})$$

28. Si consideri la reazione:



per la quale il ΔH° è negativo. Come è possibile spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti?

- A) non si può influire sull'equilibrio termodinamico di una reazione
- B) aggiungendo SO_3
- C) diminuendo la temperatura e/o aumentando la pressione
- D) aggiungendo un catalizzatore

28. Soluzione

La legge dell'equilibrio mobile dice che una reazione all'equilibrio reagisce ad una perturbazione cercando di contrastarla.

La reazione del problema produce calore ($\Delta H^\circ < 0$) e abbassa la pressione (3 molecole \rightarrow 2 molecole).

Per spingerla verso destra si può abbassare la temperatura (la reazione reagisce producendo più calore) o aumentare la pressione (la reazione reagisce diminuendo il numero di molecole). (Risposta C)

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

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

29. Soluzione

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

30. Un sistema isolato subisce un processo reversibile. Quale delle seguenti affermazioni è vera?

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

30. Soluzione

Un processo reversibile avviene ad entropia dell'universo costante. Se il sistema è isolato non scambia né calore, né lavoro con l'ambiente, quindi anche l'entropia dell'ambiente è costante e di conseguenza anche quella del sistema: $\Delta S_u = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} \quad 0 = \Delta S_{\text{sis}} + 0 \quad \text{quindi: } \Delta S_{\text{sis}} = 0.$ (Risposta C)

31. Calcolare la durezza di un'acqua in gradi francesi ($^\circ\text{F}$) (1°F corrisponde a 10 mg/L di CaCO_3) sapendo che contiene 85,70 mg/L di ioni Ca^{2+} e 13,25 mg/L di ioni Mg^{2+} .

- A) 30,61
- B) 18,75
- C) 26,84
- D) 11,29

31. Soluzione

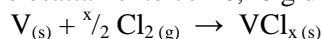
Nei gradi francesi, gli ioni calcio e magnesio si devono considerare tutti come carbonato di calcio.

Le mmoli di Ca^{2+} sono: $85,7/40,08 = 2,14$ mmol/L. Le mmoli di Mg^{2+} sono: $13,25/24,30 = 0,545$ mmol/L.

Le mmoli totali sono: $2,14 + 0,545 = 2,69$ mmol/L. La massa molare di CaCO_3 è: $40,08 + 60 = 100$ g/mol.

La massa di CaCO_3 è $2,69 \cdot 100 = 269$ mg/L. I gradi francesi sono $269/10 = 26,9$ $^\circ\text{F}$. (Risposta C)

32. 3,00 g di vanadio metallico reagiscono esattamente con 6,26 g di cloro molecolare secondo la reazione:



Determinare la formula del cloruro VCl_x .

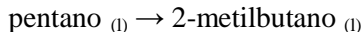
- A) VCl_2 B) VCl_3 C) VCl_4 D) VCl_5

32. Soluzione

Le masse molari sono: V (50,94 g/mol); Cl_2 ($2 \cdot 35,45 = 70,9$ g/mol).

Le moli sono: V ($3,0/50,94 = 59$ mmol); Cl_2 ($6,26/70,9 = 88,3$ mmol). Per portare a una le moli di vanadio, dividiamo per 59: V ($59/59 = 1$); Cl_2 ($88,3/59 = 1,5$). Se $\frac{x}{2} = 1,5$ $x = 3$, quindi: VCl_3 . (Risposta B)

33. In un reattore chiuso di 5,00 L sono contenute 1,40 mol di pentano e 3,50 mol di 2-metilbutano in equilibrio a 310 K secondo la reazione:



Se in questo sistema si aggiunge 1,00 mol di pentano, quale sarà la concentrazione di pentano nella nuova condizione di equilibrio?

- A) 0,15 M B) 0,88 M C) 0,34 M D) 0,79 M

33. Soluzione

Le moli iniziali in un litro sono: pentano ($1,4/5 = 0,28$ mol/L); metilbutano ($3,5/5 = 0,7$ mol/L);

L'aggiunta di pentano su litro è: $1,0/5 = 0,2$ mol/L. La nuova conc. di pentano è: $0,28 + 0,2 = 0,48$ mol/L

La reazione è: pen \rightarrow mbu

Moli iniziali 0,48 0,7

Moli finali 0,48-x 0,7+x

La K di equilibrio della reazione è: $K = [\text{mbu}]/[\text{pen}] = 0,7/0,28 = 2,5$.

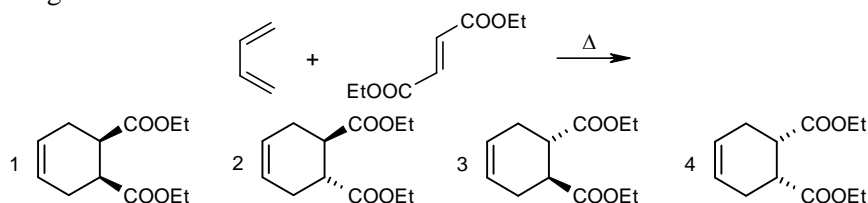
Dopo l'aggiunta si può scrivere: $[\text{mbu}] = K [\text{pen}]$ $(0,7 + x) = 2,5 (0,48 - x)$ $0,7 + x = 1,2 - 2,5x$

$3,5x = 0,5$ $x = 0,5/3,5 = 0,143$ mol/L.

La concentrazione finale di pentano è: $0,48 - x = 0,48 - 0,143 = 0,337$ M (0,34 M)

(Risposta C)

34. La reazione di cicloaddizione di Diels-Alder coinvolge due sistemi insaturi, un diene e un dienofilo, per dare vita a un anello a sei termini tramite la formazione di due nuovi legami σ a spese di due legami π . E' un esempio di addizione *sin*, con la stereochimica del dienofilo mantenuta nel prodotto di reazione. Prevedere quale sarà il prodotto della seguente reazione:

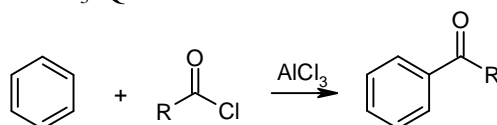


- A) una miscela dei composti 1 e 4
 B) una miscela dei composti 2 e 3
 C) solo il composto 3
 D) una miscela dei composti 2 e 3 come prodotti maggioritari e 1 e 4 come minoritari

34. Soluzione

Dato che l'alchene è in configurazione *trans*, nella molecola finale i due sostituenti devono essere ancora in posizione *trans*, uno sopra e l'altro sotto il piano dell'anello come nelle molecole 2 e 3. (Risposta B)

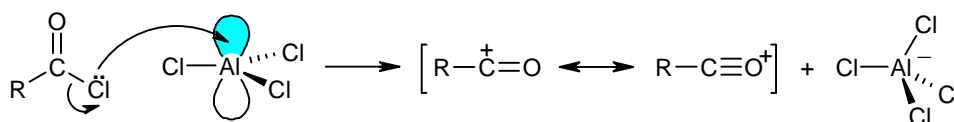
35. Nella reazione di acilazione di Friedel-Crafts il benzene viene fatto reagire con un alogenuro acilico in presenza di un acido di Lewis, come $AlCl_3$. Qual è la sua funzione?



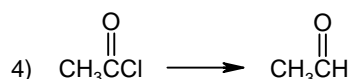
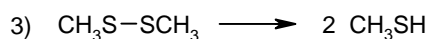
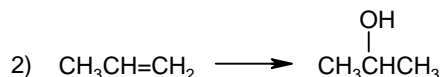
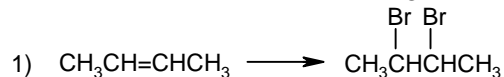
- A) coordinarsi al benzene per renderlo più reattivo verso l'alogenuro acilico.
 B) promuovere la scissione del legame carbonio-cloro dell'alogenuro acilico per generare l'elettrofilo della reazione con il benzene.
 C) promuovere la scissione del legame carbonio-cloro dell'alogenuro acilico per generare il nucleofilo della reazione con il benzene.
 D) proteggere il chetone aromatico prodotto durante reazione dall'HCl formato.

35. Soluzione

L'acido di Lewis AlCl_3 strappa Cl^- al cloruro acilico e forma il catione acilonio, stabilizzato per risonanza. E' questo l'elettrofilo che attacca l'anello aromatico. (Risposta B)



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

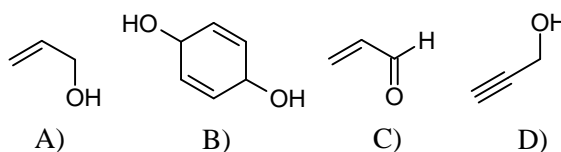


- A) 1 = ossidazione; 2 = ossidazione; 3 = riduzione; 4 = riduzione
 B) 1 = riduzione; 2 = ossidazione; 3 = riduzione; 4 = nessuna delle due
 C) 1 = ossidazione; 2 = nessuna delle due; 3 = riduzione; 4 = riduzione
 D) 1 = nessuna delle due; 2 = ossidazione; 3 = riduzione; 4 = riduzione

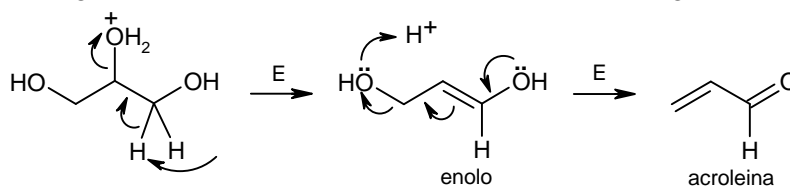
36. Soluzione

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

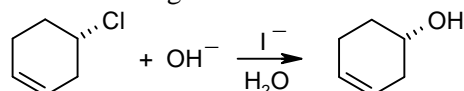
37. Quale dei seguenti prodotti si ottiene per trattamento del glicerolo con acido solforico a caldo?

**37. Soluzione**

Il glicerolo subisce una prima disidratazione che forma un enolo instabile. L'enolo può subire una seconda disidratazione formando un'aldeide alfa beta insatura, prop-2-enale o acroleina, una molecola tossica che si crea anche per disidratazione del glicerolo a caldo durante la frittura o nel fumo di sigaretta. (Risposta C)



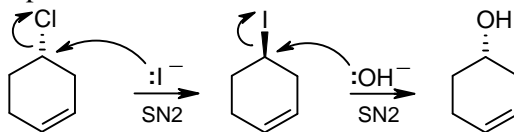
38. La seguente reazione di sostituzione è un esempio di catalisi nucleofila, in cui lo ione ioduro aumenta la velocità di trasformazione del cloruro in alcol. Perché, contrariamente alla reazione non catalizzata, questa reazione genera un prodotto con ritenzione di configurazione?



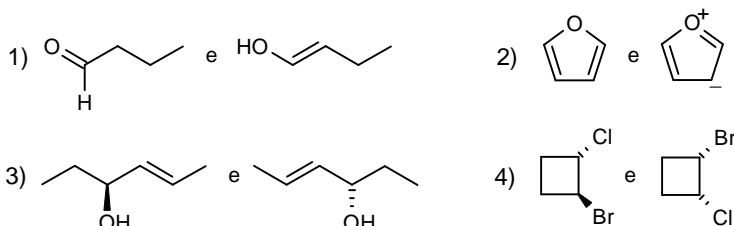
- A) lo ioduro promuove l'attacco dell' OH^- dalla stessa parte del gruppo uscente
 B) la reazione si verifica in due successivi passaggi $\text{S}_{\text{N}}2$, il primo mediato dallo I^- e il secondo dallo ione OH^-
 C) lo ioduro promuove la formazione di un intermedio carbocationico che reagisce in maniera stereospecifica con OH^-
 D) l'andamento stereochimico della reazione è dovuto agli effetti sterici dello ioduro

38. Soluzione

La reazione sfrutta la doppia natura dello ione ioduro che è più nucleofilo di OH^- (cioè reagisce nelle $\text{S}_{\text{N}}2$ più velocemente di OH^-), ma è anche un miglior gruppo uscente di Cl^- perché l'acido iodidrico è più acido del cloridrico e quindi l'attacco dell' OH^- è più facile sullo ioduro. La reazione avviene in due passaggi successivi $\text{S}_{\text{N}}2$. Nel primo, lo ioduro attacca il cloruro iniziale producendo un'inversione di configurazione, nel secondo lo ione OH^- sostituisce lo ioduro, miglior gruppo uscente, producendo una seconda inversione di configurazione e formando l'alcol finale, la molecola più stabile. (Risposta B)



39. Individuare il rapporto esistente tra le specie delle seguenti coppie:



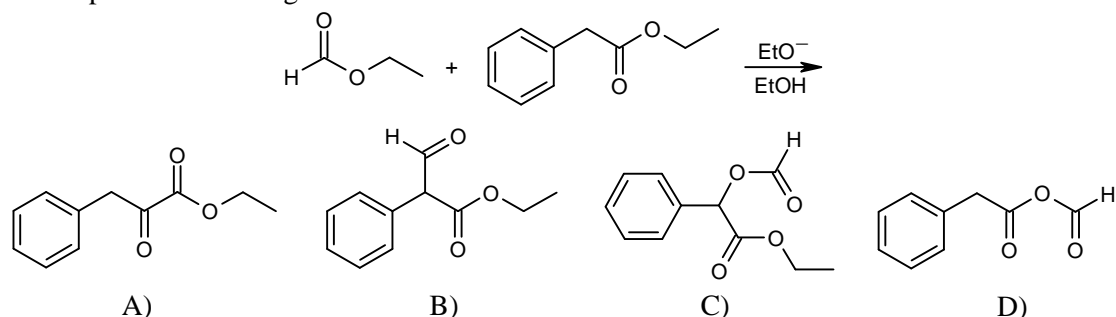
- A) 1: specie ossidata e ridotta; 2; strutture di risonanza; 3: enantiomeri; 4: diastereoisomeri
 B) 1: tautomeri; 2; strutture di risonanza; 3: stessa molecola; 4: conformeri
 C) 1: tautomeri; 2: strutture di risonanza; 3: stessa molecola; 4: diastereoisomeri
 D) 1: specie ossidata e ridotta; 2: tautomeri; 3: enantiomeri; 4: diastereoisomeri

39. Soluzione

In 1 vi sono due tautomeri: un'aldeide e il suo enolo. In 2 vi sono due forme limite di risonanza del furano.

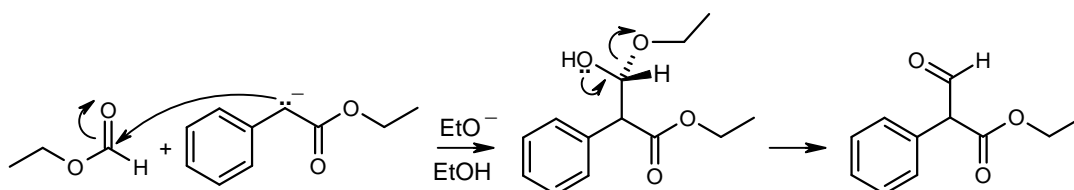
In 3 è mostrata la stessa molecola ruotata orizzontalmente. In 4 vi sono due diastereoisomeri dato che solo il cloro ha invertito la configurazione. (Risposta C)

40. Indicare il prodotto della seguente reazione di condensazione di Claisen incrociata:

**40. Soluzione**

La prima molecola, formiato di etile, contiene un'aldeide che può essere attaccata, ma non ha alfa idrogeni, quindi non può attaccare un'altra aldeide. La seconda molecola è un estere che ha alfa idrogeni benilici, quindi può attaccare, ma subisce un attacco al carbonile molto più lentamente di un'aldeide.

La reazione favorita è quella in cui l'estere, col carbonio in alfa, attacca l'aldeide. L'attacco trasforma l'aldeide in un semiacetale che subito perde l'alcol e ritorna aldeide. (Risposta B)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato