

## Giochi della Chimica 2021

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. 0,125 g di palladio su carbone (1,5% m/m), nelle condizioni opportune di T e P, sono in grado di convertire 25,6 g di cicloesene in cicloesano in 1 ora e 45 minuti. La frequenza di turnover del catalizzatore (TOF) in queste condizioni è:

- A)  $0,0422 \text{ s}^{-1}$       B)  $2,81 \text{ s}^{-1}$       C)  $0,0422 \text{ mol s}^{-1}$       D)  $2,75 \text{ mol s}^{-1}$

#### 1. Soluzione

0,125 g di catalizzatore contengono:  $0,125 \cdot 0,015 = 1,875 \text{ mg}$  di palladio.

Le moli di palladio nel catalizzatore sono:  $1,875/106,42 = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ .

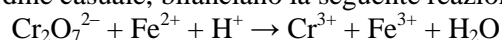
La massa molare del cicloesene  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  è:  $6 \cdot 12 + 10 = 82 \text{ g/mol}$ . Le moli di cicloesene sono:  $25,6/82 = 0,312 \text{ mol}$ .

Il tempo di reazione in secondi è:  $3600 + 45 \cdot 60 = 6300 \text{ s}$ .

Le moli di cicloesene che reagiscono in un secondo sono:  $n = 0,312/6300 = 4,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$ .

Le moli reagite al secondo per mole di Pd sono:  $4,95 \cdot 10^{-5}/1,76 \cdot 10^{-5} = 2,81 \text{ s}^{-1}$ . (Risposta B)

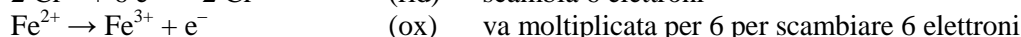
2. Indicare i coefficienti che, in ordine casuale, bilanciano la seguente reazione di ossidoriduzione:



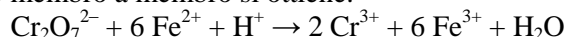
- A) 1, 2, 6, 1, 14, 6      B) 3, 1, 7, 3, 1, 3      C) 14, 1, 2, 6, 7, 6      D) 6, 1, 16, 8, 6, 2

#### 2. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 6 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



3. Una reazione del primo ordine ha un'energia di attivazione di  $130 \text{ kJ mol}^{-1}$  e un fattore preesponenziale pari a  $2,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ; a quale temperatura il tempo di dimezzamento sarà 25 minuti?

- A)  $52 \text{ }^\circ\text{C}$       B)  $520 \text{ }^\circ\text{C}$       C)  $430 \text{ K}$       D)  $520 \text{ K}$

#### 3. Soluzione

L'equazione della cinetica del 1° ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A)/t$

Il tempo  $t_{1/2}$  è:  $25 \cdot 60 = 1500 \text{ s}$ . Dopo un  $t_{1/2}$  si ha:  $(A_0/A) = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / 1500 = 4,62 \cdot 10^{-4}$

Dalla relazione di Arrhenius:  $k = A e^{-E/RT}$  si ricava:  $A/k = e^{E/RT}$  da cui:  $\ln(A/k) = E/RT$        $T = (E/R)/\ln(A/k)$

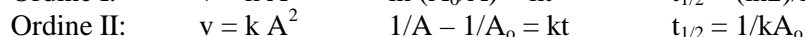
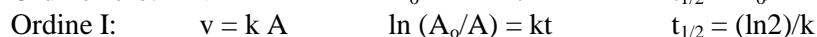
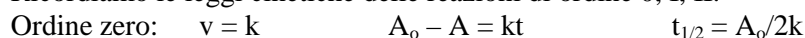
Sostituendo i dati:  $T = (130000/8,314)/\ln(2,9 \cdot 10^{12}/4,62 \cdot 10^{-4}) = 423 \text{ K}$ . (Risposta C)

4. Una reazione viene condotta in due esperimenti separati a partire da due concentrazioni iniziali diverse di reagente A. Tutti gli altri reagenti sono presenti in forte eccesso. Nel primo esperimento, la concentrazione iniziale di A è  $8,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , il tempo di dimezzamento è di 3 min e 25 s. Nel secondo, la concentrazione iniziale di A è  $5,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , il tempo di dimezzamento è di 5 min e 27 s. Indicare l'ordine di reazione rispetto ad A e il valore della costante cinetica.

- A) ordine zero;  $k = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 B) primo ordine;  $k = 5,3 \text{ s}^{-1}$   
 C) primo ordine;  $k = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$   
 D) secondo ordine;  $k = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

#### 4. Soluzione

Ricordiamo le leggi cinetiche delle reazioni di ordine 0, I, II.



Dato che nel problema il tempo di dimezzamento cambia al variare della concentrazione di  $A_0$ , la reazione non può essere del primo ordine nel quale  $t_{1/2}$  non dipende da  $A_0$ :  $t_{1/2} = (\ln 2)/k$  (B e C errate).

Nel problema,  $t_{1/2}$  è inversamente proporzionale ad  $A_0$ , quindi la reazione è del 2° ordine. (Risposta D)

5. Un sistema chiuso, costituito da un solo componente, viene mantenuto a temperatura e pressione costanti. La condizione di equilibrio termodinamico si verifica se:

- A) tutti i possibili processi a cui il sistema può sottostare prevedono una diminuzione di G  
 B) tutti i possibili processi a cui il sistema può sottostare prevedono un aumento di G  
 C) nessuno dei possibili processi a cui il sistema può sottostare prevede un aumento di G  
 D) alcuni dei possibili processi a cui può sottostare prevedono una diminuzione di G

### 5. Soluzione

A temperatura e pressione costanti, la condizione di equilibrio è  $\Delta G = 0$ . Ma l'equilibrio deve essere stabile, cioè non ci può essere nessuna trasformazione che faccia diminuire G altrimenti il sistema percorrerebbe quella via. Il sistema, quindi, deve trovarsi in un minimo di energia in modo che per qualsiasi trasformazione si abbia sempre un aumento di G (come una pallina sul fondo di una buca). (Risposta B)

6. Si desidera raffreddare una bevanda da 24 a 0 °C inizialmente contenuta in una lattina da 33 cL. Calcolare quanti cubetti di ghiaccio è sufficiente aggiungere alla bevanda (ogni cubetto ha una massa di 20 g ed è alla temperatura iniziale di 0 °C). Si assuma che la capacità termica specifica e la densità della bevanda siano uguali a quelle dell'acqua, e si trascurino le dispersioni. Il calore di fusione del ghiaccio è  $333 \text{ J g}^{-1}$ , capacità termica specifica dell'acqua:  $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

- A) tre cubetti      B) quattro cubetti      C) cinque cubetti      D) sei cubetti

### 6. Soluzione

Il calore ceduto dalla bevanda mentre si scalda da 24 a 0 °C è assorbito dal ghiaccio per fondersi:  $Q_{\text{bev}} = Q_{\text{ghi}}$   
 $Q_{\text{bev}} = c m \Delta T = 4,184 \cdot 330 \cdot 24 = 33137 \text{ J}$ ;  $Q_{\text{ghi}} = Q_{\text{Fus}} m = 333 m_{\text{ghi}}$ ; Quindi:  $333 m_{\text{ghi}} = 33137$  da cui:  
 $m_{\text{ghi}} = 33137/333 = 99,5 \text{ g}$ . Il n° di cubetti è:  $99,5/20 = 4,97$  cioè: 5 cubetti. (Risposta C)

7. In un esperimento la reazione di decomposizione dell'ammoniaca gassosa fu condotta in forte eccesso di reagente, a caldo, usando tungsteno come catalizzatore eterogeneo. La pressione parziale dell'ammoniaca diminuì da 35 kPa a 20 kPa in 17 min e 30 s. Calcolare il valore della costante cinetica della reazione ed il tempo necessario per la completa scomparsa dell'ammoniaca.

- A)  $k = 14,3 \text{ Pa s}^{-1}$ ; 40 min e 50 s  
 B)  $k = 7,3 \text{ Pa s}^{-1}$ ; 40 min e 50 s  
 C)  $k = 7,3 \text{ Pa s}^{-1}$ ; 50 min e 50 s  
 D)  $k = 14,3 \text{ Pa s}^{-1}$ ; 50 min e 50 s

### 7. 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:  $v = k A^2$        $1/A - 1/A_0 = kt$        $t_{1/2} = 1/kA_0$

Nei tre casi la k ha le dimensioni di:  $\text{Pa s}^{-1}$ ;  $\text{s}^{-1}$ ;  $\text{Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Tutte le risposte indicano una reazione di ordine zero.

L'equazione cinetica di ordine zero è:  $A_0 - A = kt$  da cui:  $k = (A_0 - A)/t$

La diminuzione di pressione è stata:  $35 - 20 = 15 \text{ kPa}$ . I secondi trascorsi sono:  $17 \cdot 60 + 30 = 1050 \text{ s}$ .

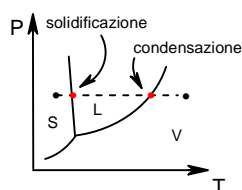
Sostituendo i dati si ottiene:  $k = 15000/1050 = 14,3 \text{ Pa s}^{-1}$  (B e C errate).

Il tempo per esaurire l'ammoniaca è:  $t = A_0/k = 35000/14,286 = 2450 \text{ s}$  (40 min e 50 s). (Risposta A)

8. Raffreddando un gas a volume costante e ad una pressione costante compresa tra quella del punto triplo e quella critica, quali transizioni di fase è possibile osservare?

- A) nell'ordine, condensazione e solidificazione      B) nell'ordine, ebollizione e fusione  
 C) solo solidificazione      D) solo condensazione

### 8. Soluzione



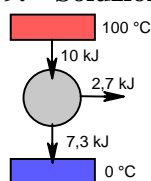
Se per una mole di gas si fissa sia il volume che la pressione non è possibile variare la temperatura ( $T = PV/R$ ) quindi il problema è senza soluzione. (Risposta X?)

Se, invece, si fissa solo la pressione P in modo che:  $P_{\text{punto triplo}} < P < P_{\text{critica}}$   
 al diminuire di T si ottiene prima la condensazione vapore-liquido e poi la solidificazione liquido-solido. (Risposta A)

9. Quanto lavoro può essere ottenuto da una macchina termica che opera, secondo processi reversibili, scambiando calore solo con un serbatoio di acqua bollente ed uno di ghiaccio fondente (entrambi a pressione atmosferica), prelevando 10 kJ dal primo?

- A) 5 kJ                      B) 10 kJ                      C) 2,7 kJ                      D) 7,3 kJ

### 9. Soluzione



Il rendimento di una macchina di Carnot che opera reversibilmente tra una sorgente calda (373 K) e una fredda (273 K) è:  $\eta = W_{\text{prodotto}}/Q_{\text{calda}}$        $\eta = (Q_c - Q_f)/Q_c$        $\eta = (T_c - T_f)/T_c$

In questo caso il rendimento massimo è:  $\eta = (373 - 273)/373 = 0,27$  (27%).

Quindi, il massimo lavoro che può essere prodotto è:  $10 \cdot 0,27 = 2,7$  kJ. (Risposta C)

10. Due soluzioni contenenti un complesso colorato del Fe(III),  $\text{FeL}^{3+}$  (con peso molecolare 595,8 u), aventi una concentrazione rispettivamente di 10,0 mg/L e 25,0 mg/L, mostrano a 510 nm un'assorbanza pari rispettivamente a 0,187 e 0,468 (in cella di 1 cm). Determinare il coefficiente di estinzione molare del complesso, in  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (utilizzando ambedue i valori di assorbanza e calcolando il valore medio).

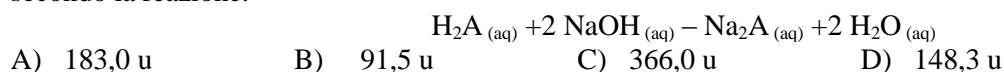
- A)  $5,47 \cdot 10^4$                       B)  $7,38 \cdot 10^4$                       C)  $3,21 \cdot 10^4$                       D)  $1,12 \cdot 10^4$

### 10. Soluzione

Le moli/L nella prima soluzione sono:  $10 \cdot 10^{-3}/595,8 = 1,678 \cdot 10^{-5}$  M. La legge di Beer è:  $A = \epsilon l c$

da cui:  $\epsilon = A / l c = 0,187 / (1 \cdot 1,678 \cdot 10^{-5}) = 11141 = 1,11 \cdot 10^4$  (Risposta D)

11. Calcolare il peso molecolare di un acido  $\text{H}_2\text{A}$  sapendo che 2,73 g reagiscono con 1,35 L di NaOH 0,0221 M, secondo la reazione:



### 11. Soluzione

Le moli di NaOH sono:  $n = M V = 0,0221 \cdot 1,35 = 29,8$  mmol. Le moli di  $\text{H}_2\text{A}$  sono la metà:  $29,8/2 = 14,9$  mmol. La massa molare di  $\text{H}_2\text{A}$  è:  $m/n = 2,73/14,9 \cdot 10^{-3} = 183,0$  g/mol. (Risposta A)

12. Una soluzione formata da 20,0 mL di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  viene titolata con 15,5 mL di NaOH 0,100 M, utilizzando il metilarancio come indicatore ( $\text{pH}_{\text{finale}} = 5,0$ ). Indicare la concentrazione della soluzione.

- A) 0,0388 M  
B) 0,0258 M  
C) 0,0775 M  
D) 0,0983 M

### 12. Soluzione

Le moli di NaOH sono:  $n = M V = 0,1 \cdot 15,5 = 1,55$  mmol. Queste coincidono con le moli di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se la titolazione si ferma a pH 5. La concentrazione della soluzione è:  $n/V = 1,55/20 = 0,0775$  M. (Risposta C)

13. Gli zuccheri riducenti reagiscono con il reattivo di Tollens, una soluzione ammoniacale di nitrato di argento blandamente ossidante, in grado di reagire specificamente con le aldeidi, trasformandosi in acidi aldonici. Quale delle seguenti affermazioni è esatta?

- A) il fruttosio non potrà essere ossidato perché è un chetoso, e la funzione chetonica non è ossidabile con il reattivo di Tollens.  
B) il fruttosio sarà ossidato perché nelle condizioni di reazione si instaura un equilibrio tautomerico che lo converte in aldoso.  
C) il fruttosio sarà comunque ossidato ai carboni alcolici primari.  
D) il fruttosio sarà ossidabile solo se appartenente alla serie sterica D.

### 13. Soluzione

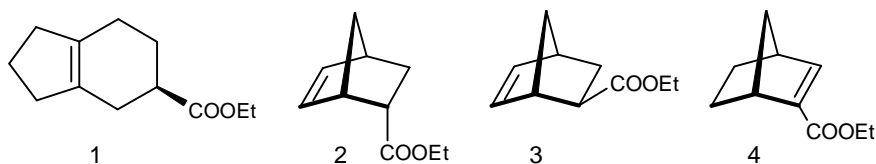
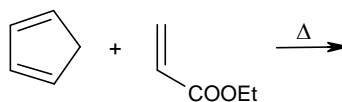
Il reattivo di Tollens è basico e favorisce, a caldo, l'isomerizzazione del fruttosio (via enediolo) in glucosio e mannosio. Questi due sono aldosi e vengono ossidati dal reattivo di Tollens (A errata, B ok).

Il gruppo alcolico primario non si ossida in queste condizioni (C errata).

I due enantiomeri D e L hanno la stessa reattività (D errata).

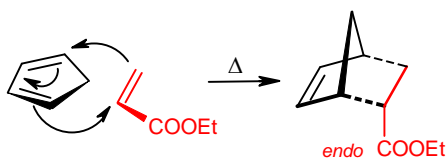
(Risposta B)

14. Indicare il prodotto della seguente reazione di Diels-Alder.



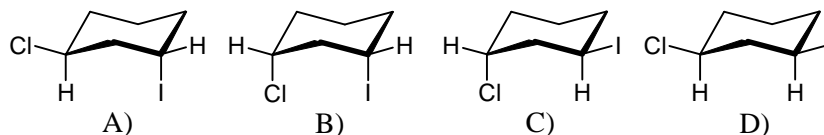
- A) 1  
 B) 4  
 C) 2 + 3 (con 2 come prodotto prevalente)  
 D) 2 + 3 (con 3 come prodotto prevalente)

14. Soluzione

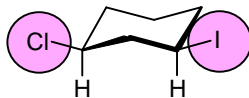


Si formano i prodotti 2 e 3, ma il prodotto *endo*, 2, prevale, cioè quello con il sostituito COOEt più vicino al nuovo doppio legame che si è formato nell'anello. (Risposta C)

15. Individuare la struttura del conformero più stabile per il *cis*-1-cloro-3-iodocicloesano.



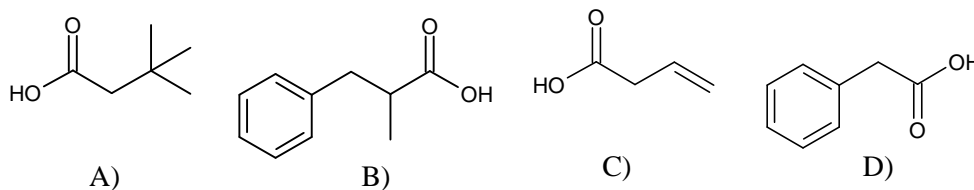
15. Soluzione



In A e in C i due sostituenti Cl e I sono in *trans*, da datti opposte, e non in *cis* come chiede il problema (A e C errate).

I sostituenti ingombranti sono più stabili in posizione equatoriale. (Risposta D)

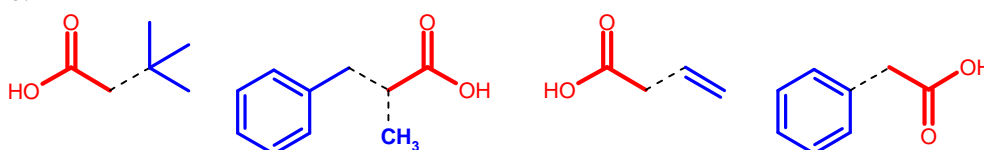
16. La procedura sintetica chiamata *sintesi malonica* permette di preparare acidi carbossilici con catene di qualsiasi lunghezza, utilizzando come reagente di partenza l'estere malonico (butandioato di etile) e sfruttandone, nella fase iniziale, la particolare acidità. Individuare quale dei seguenti acidi carbossilici può essere facilmente ottenuto mediante *sintesi malonica*.



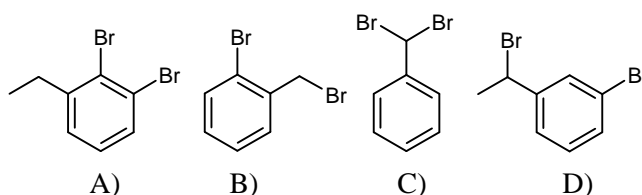
16. Soluzione

Il passaggio chiave della *sintesi malonica* è la reazione di sostituzione SN2 dell'anione dell'estere dell'acido malonico sull'alogenuro del gruppo R che vogliamo legare. Nel prodotto finale troviamo una molecola di acido acetico (rossa) legata col C-2, il carbonio alfa, al gruppo R (blu). Le reazioni SN2, però, non possono avvenire su alogenuri ingombrati terziari (A errata) e nemmeno su alogenuri fenilici o vinilici (D e C errate).

Lo molecola B si ottiene in due passaggi con una prima sostituzione sul cloruro di benzile e una seconda sul cloruro di metile. (Risposta B)



17. Un dibromuro perde solo un bromo quando reagisce con idrossido di sodio. Il dibromuro forma etilbenzene quando reagisce con magnesio in etere seguito da trattamento con acido diluito. Qual è la struttura più probabile del dibromuro tra le seguenti?



### 17. Soluzione

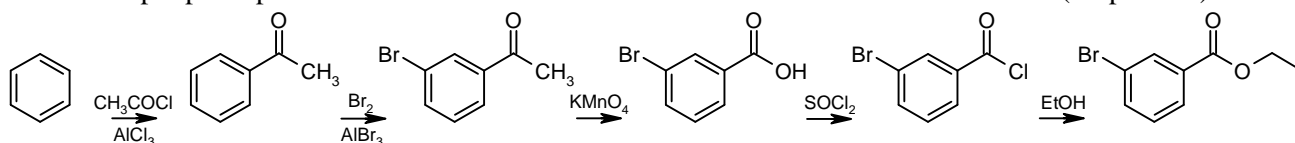
Gli alogenuri fenilici non perdono il bromo legato direttamente all'anello se trattati con NaOH (a meno che non si tratti di fusione alcalina). La molecola A non perde nessun bromo (A errata), la molecola C ne perde due e forma benzaldeide (C errata). Le molecole B e D perdono un solo bromo con NaOH. Con Mg/etere e poi H<sub>2</sub>O, la molecola B forma toluene (B errata), la molecola D forma etilbenzene. (Risposta D)

18. Scegliere la sequenza corretta di reazioni per la sintesi del 3-bromobenzoato di etile a partire dal benzene

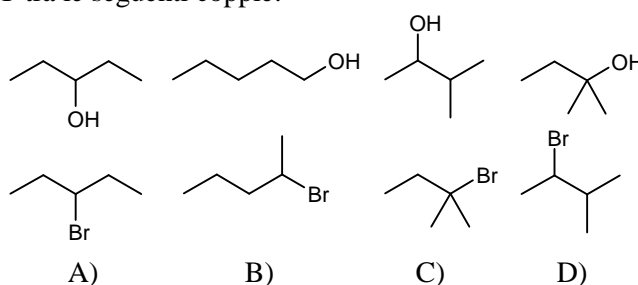
- A) bromurazione, alchilazione di Friedel-Crafts, ossidazione con KMnO<sub>4</sub>, SOCl<sub>2</sub>, etanolo  
 B) alchilazione di Friedel-Crafts, solfonazione, bromurazione, desolfonazione, ossidazione con KMnO<sub>4</sub>, SOCl<sub>2</sub>, etanolo  
 C) alchilazione di Friedel-Crafts, bromurazione, ossidazione con KMnO<sub>4</sub>, SOCl<sub>2</sub>, etanolo  
 D) acilazione di Friedel-Crafts, bromurazione, ossidazione con KMnO<sub>4</sub>, SOCl<sub>2</sub>, etanolo

### 18. Soluzione

La sintesi A è errata perchè il bromobenzene è orto-para orientante. Le sintesi B e C sono errate perchè l'alchilbenzene è orto-para orientante e non può essere corretto nemmeno con la solfonazione. Nella sintesi D, l'acilazione forma acetofenone, meta orientante. Questo, con la successiva bromurazione, forma 3-bromoacetofenone. L'ossidazione con permanganato trasforma il chetone aromatico in acido 3-bromobenzoico. La reazione poi passa per il cloruro acilico e il relativo estere. (Risposta D)

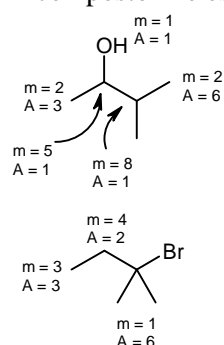


19. Quando il composto X (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O) è trattato con HBr, forma il composto Y (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br). Lo spettro <sup>1</sup>H NMR del composto X ha un singoletto (1), due doppietti (3,6) e due multipletti (1, 1) (i numeri in parentesi rappresentano le aree relative dei segnali). Lo spettro <sup>1</sup>H NMR del composto Y ha un singoletto (6), un tripletto (3) e un quartetto (2). Identifica i composti X e Y tra le seguenti coppie:



### 19. Soluzione

Il composto D è escluso perchè la reazione di un alcol terziario con HBr forma il bromuro terziario.



Lo spettro NMR di X si riferisce all'alcol C che ha:

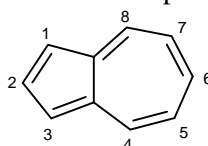
- un singoletto ( $m = 1$ ) di area 1 (OH),
- un doppietto ( $m = 2$ ) di area 3 (CH<sub>3</sub> a sinistra),
- un doppietto ( $m = 2$ ) di area 6 (i due CH<sub>3</sub> a destra),
- un multipletto ( $m = 5$ ) di area 1 (CH sotto l'OH),
- un multipletto ( $m = 8$ ) di area 1 (CH tra i due CH<sub>3</sub> a destra).

Lo spettro NMR di Y si riferisce al bromuro C che ha:

- un singoletto ( $m = 1$ ) di area 6 (i due CH<sub>3</sub> in basso),
- un tripletto ( $m = 3$ ) di area 3 (CH<sub>3</sub> a sinistra),
- un quartetto ( $m = 4$ ) di area 2 (CH<sub>2</sub> in alto).

(Risposta C)

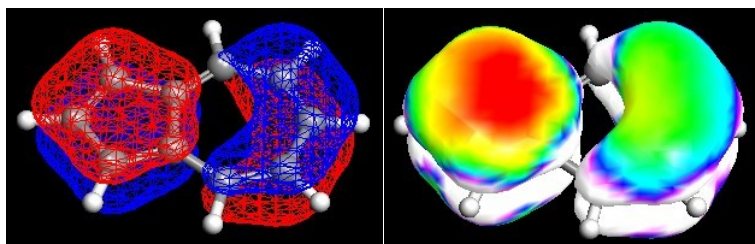
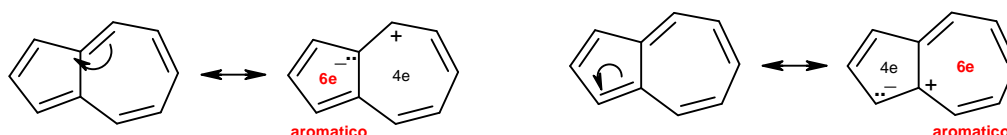
20. L'azulene è una molecola aromatica benzenoide formata da un ciclo a 5 termini fuso con un ciclo a sette termini. Negli alogeno-azuleni un atomo di alogeno sul C-6 può essere spostato dai nucleofili, mentre se è sul C-1 non è reattivo ai nucleofili. Quale delle seguenti affermazioni può spiegare questo comportamento?



- A) l'attacco del nucleofilo al C-6 dell'anello a 7 termini è favorito da fattori sterici.  
 B) l'azulene è una molecola polare, e la parte positiva del dipolo è localizzata sull'anello a 7 termini.  
 C) l'attacco del nucleofilo sull'anello a 5 termini è statisticamente sfavorito, essendo l'anello più piccolo.  
 D) i diversi angoli di legame nei due cicli influenzano la reattività, favorendo l'attacco dei nucleofili sull'anello a 7 termini.

## 20. Soluzione

L'azulene è un isomero del naftalene. Entrambe le molecole sono bicicliche con 10 elettroni  $\pi$  in un sistema di doppi legami coniugati, quindi obbediscono alla regola di Huckel ( $4n + 2$ ) e sono aromatiche. Il naftalene è simmetrico e apolare, mentre l'azulene è asimmetrico perchè è composto di un anello a 5 e uno a 7 termini. Per ottenere l'aromaticità in uno dei due anelli l'azulene deve creare una separazione di carica. Per rendere aromatico l'anello a 5 termini deve spostare un elettrone dall'anello a 7 termini verso quello a 5, ma così forma un dipolo con la carica positiva nell'anello a 7 termini. Per rendere aromatico l'anello a 7 termini, l'azulene deve allontanare un elettrone dall'anello a 7 termini verso quello a 5, ma così forma ancora un dipolo con la carica positiva nell'anello a 7 termini (teoria VB).



Qui a lato è mostrato l'orbitale  $\pi_2$  dell'azulene rappresentato, a sinistra, in modo classico, a destra colorato in base al potenziale elettrico per evidenziare la distribuzione asimmetrica della carica (il colore rosso è il più negativo). La coppia di elettroni è distribuita in modo uniforme su 9 legami, ma 5 legami sono nell'anello a sinistra, e 4 legami in quello a destra (teoria MO).

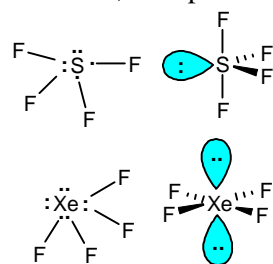
Queste osservazioni spiegano il forte dipolo dell'azulene nel quale affiora una carica positiva nell'anello a 7 termini che giustifica la relativa facilità della reazione  $S_N2$  sul C-6. (Risposta B)

21. La geometria molecolare di  $SF_4$ ,  $CF_4$  e  $XeF_4$ :

- A) è la stessa, con rispettivamente 2, 0 e 1 coppia solitaria di elettroni.  
 B) è la stessa, con rispettivamente 1, 1 e 1 coppia solitaria di elettroni.  
 C) è differente, con rispettivamente 0, 1 e 2 coppie solitarie di elettroni.  
 D) è differente, con rispettivamente 1, 0 e 2 coppie solitarie di elettroni.

## 21. Soluzione

$CF_4$  è tetraedrico come  $CH_4$  e non ha coppie di non legame. Dato che ha geometria diversa dalle altre due molecole, la risposta D è immediata. Per esercizio attribuiamo comunque la geometria a  $SF_4$  e  $XeF_4$ .



In  $SF_4$ , lo zolfo ha 6 elettroni di valenza, 4 servono per legare i 4 atomi di fluoro, restano due elettroni che formano una coppia di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno allo zolfo sono 5 (4 di legame e una di non legame) e quindi si dispongono a bipiramide trigonale. La coppia di non legame (ingombrante) occupa una delle posizioni nella base (angoli di  $120^\circ$ ). Nelle altre posizioni si legano i 4 atomi di fluoro.

La geometria della molecola è a cavalletto.

In  $XeF_4$ , lo xeno ha 8 elettroni di valenza, 4 servono per legare i 4 atomi di fluoro, restano quattro elettroni che formano due coppie di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno allo xeno sono 6 (4 di legame e due di non legame) e si dispongono ad

ottaedro regolare. Le coppie di non legame (ingombranti) occupano due posizioni assiali (lontane tra loro). Nelle altre posizioni si legano i 4 atomi di fluoro. La geometria della molecola è planare quadrata. (Risposta D)

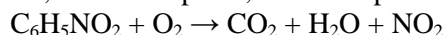
22. Fra le seguenti molecole: tetracloruro di carbonio, etanolo, ossido di carbonio, biossido di carbonio, quali possiedono momento di dipolo permanente nullo?

- A) tutte
- B) biossido di carbonio e tetracloruro di carbonio
- C) solo il tetracloruro di carbonio
- D) nessuna

### 22. Soluzione

$\text{CCl}_4$  (tetraedrica) e  $\text{CO}_2$  (lineare) anche se hanno legami polari sono molecole simmetriche e quindi i loro dipoli si annullano reciprocamente e hanno dipolo risultante zero.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{CO}$ , invece, hanno legami polari che non si annullano tra loro, queste due molecole non sono simmetriche, quindi sono polari. (Risposta B)

23. Indicare i coefficienti stechiometrici, in ordine sparso, necessari per bilanciare la seguente reazione.



- A) 2, 14, 2, 5, 7
- B) 29, 24, 4, 10, 4
- C) 4, 4, 10, 24, 10
- D) 3, 6, 8, 10, 15

### 23. Soluzione

Anche se la reazione è di ossidoriduzione, si può bilanciare direttamente.

Bilanciando i frammenti del nitrobenzene e l'acqua si ottiene:  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 12 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$

Completando il bilanciamento di  $\text{O}_2$  si ha:  $4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 29 \text{O}_2 \rightarrow 24 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NO}_2$ . (Risposta B)

24. L'acido ascorbico (vitamina C) contiene il 40,92% di C, 54,5% di O e 4,58% di H in peso. Indicate quale è la formula empirica:

- A)  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$
- B)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$
- C)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
- D)  $\text{C}_1\text{H}_{1,33}\text{O}_1$

### 24. Soluzione

In 100 g di vitamina, le moli di sono: (C)  $40,92/12 = 3,41$  mol; (O)  $54,5/16 = 3,41$  mol; (H)  $4,58/1,008 = 4,54$  mol. Dividendo per il valore più basso (3,41) le moli diventano: (C) 1 mol; (O) 1 mol; (H)  $4,54/3,41 = 1,33$  mol. La molecola è del tipo:  $\text{CH}_{1,33}\text{O}$ . Per ottenere numeri piccoli e interi moltiplico per 3:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ . (Risposta A)

25. Triplicando il volume di una soluzione di cloruro di calcio mediante l'aggiunta di acqua pura, il punto di congelamento della nuova soluzione:

- A) diminuisce
- B) non varia
- C) aumenta
- D) aumenta di  $3^\circ\text{C}$

### 25. Soluzione

Triplicando con acqua il volume di una soluzione di  $\text{CaCl}_2$ , la concentrazione diminuisce e diventa  $1/3$ , quindi l'abbassamento crioscopico diminuisce e diventa  $1/3$ :  $\Delta T = k m \rightarrow \Delta_1 T = k m/3 \quad \Delta_1 T = \Delta T/3$ .

La temperatura di congelamento si alza un po' avvicinandosi a  $0^\circ\text{C}$  (sarà  $-\Delta T/3$ ). (Risposta C)

26. Quale di questi composti, se sciolto in acqua, fornisce una soluzione con un pH neutro?

- A)  $\text{NaHCO}_3$
- B)  $\text{MgCl}_2$
- C)  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- D)  $\text{Na}_2\text{S}$

### 26. Soluzione

$\text{NaHCO}_3$  produce un pH circa 8  $(6,38 + 10,32)/2 = 8,3$  infatti è il sale di un acido debole  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (A errata).

Anche  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e  $\text{Na}_2\text{S}$  sono sali di acidi deboli  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{HS}^-$  quindi producono pH basici (C D errate)

$\text{MgCl}_2$ , invece è il sale di un acido forte  $\text{HCl}$  con una base forte  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e dà pH neutro. (Risposta B)

27. 3 moli del composto A non volatile vengono sciolte in un volume di solvente abbastanza grande da poter considerare la soluzione ideale. Come cambia la tensione di vapore della soluzione ottenuta se ad essa viene aggiunta 1 mole del composto B, non volatile, in grado di formare un complesso  $A_2B$ ? A, B e  $A_2B$  sono solubili nel solvente considerato e la formazione del complesso è energeticamente molto favorita.

- A) si forma un precipitato
- B) la tensione di vapore diminuisce
- C) la tensione di vapore aumenta
- D) la tensione di vapore rimane inalterata

### 27. Soluzione

Nella soluzione iniziale vi sono tre moli di A, poi avviene la reazione:  $3 A + B \rightarrow A + A_2B$

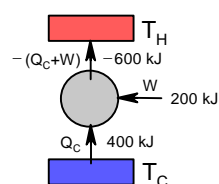
Nella soluzione finale vi è una mole di A e una mole di  $A_2B$ , in totale vi sono due moli. La tensione di vapore, quindi, aumenta perchè diminuisce il numero di moli sciolte nella soluzione. (Risposta C)

28. Una macchina frigorifera funziona scambiando calore esclusivamente con due serbatoi di calore a temperatura  $T_H$  e  $T_C$  (con  $T_{Hot} > T_{Cold}$ ). Dopo aver svolto un numero intero di cicli costituiti da trasformazioni reversibili, la macchina preleva calore per 400 kJ dal serbatoio di calore alla temperatura  $T_C$ , assorbendo 200 kJ di lavoro.

Qual è il calore scambiato dal sistema con il serbatoio a  $T_H$ ?

- A) -600 kJ
- B) 600 kJ
- C) 200 kJ
- D) -200 kJ

### 28. Soluzione



Per il primo principio, la conservazione dell'energia, la somma del calore e dell'energia scambiati deve essere zero:  $Q_C + W + Q_H = 0$  quindi il calore assorbito dal serbatoio freddo  $Q_{Cold}$  più il lavoro assorbito  $W$  devono essere uguali al calore ceduto al serbatoio caldo  $-Q_{Hot}$ :  
 $Q_C + W = -Q_H$  da cui  $Q_H = -(Q_C + W)$ .  
 $Q_H = -(400 + 200) = -600$  kJ. (Risposta A)

29. Una sostanza si decompone seguendo una cinetica del primo ordine con un tempo di dimezzamento di un minuto e 35 secondi. Quanto tempo è necessario per ridurre la concentrazione del reagente ad un terzo del suo valore iniziale?

- A) 180 s
- B) due minuti e mezzo
- C) due minuti
- D) 200 s

### 29. Soluzione

La legge cinetica del 1° ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui da cui:  $k = \ln(A_0/A) / t$

Dopo un tempo di dimezzamento si ha:  $A_0/A = 2$  quindi  $k = \ln 2 / t_{1/2}$   $k = \ln 2 / (60 + 35) = 7,3 \cdot 10^{-3}$

Quando  $A = A_0/3$  si ha  $A_0/A = 3$  ricavando  $t$  dall'equazione iniziale si ha:  $t = \ln(A_0/A) / k$

Sostituendo i dati si ottiene:  $t = \ln 3 / (7,3 \cdot 10^{-3})$   $t = 150$  s cioè 2 min e 30 s. (Risposta B)

30. La costante di una certa reazione non dipende dalla temperatura. Ciò significa che:

- A) la reazione non può avvenire
- B) è necessario un catalizzatore per favorire termodinamicamente la formazione di prodotti
- C) i reagenti ed i prodotti non sono in fase gassosa
- D) la reazione è atermica

### 30. Soluzione

Per il principio dell'equilibrio mobile, cambiando la temperatura di una reazione esotermica o endotermica all'equilibrio, questa si sposta nella direzione che contrasta la variazione di  $T$ . Se, variando la temperatura, la costante di equilibrio  $K$  non cambia, la reazione è atermica. (Risposta D)



31. Una miscela dei gas A e B è contenuta in un contenitore rigido. I gas reagiscono secondo la reazione:



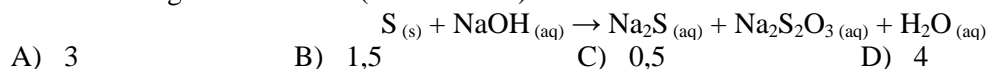
Anche C è gassoso. Assumendo che tutti i gas abbiano un comportamento ideale, che cosa si deve fare perchè la pressione finale sia uguale a quella iniziale?

- A) prelevare il prodotto C che si forma      B) inserire un catalizzatore  
C) diminuire la temperatura                      D) aumentare la temperatura

### 31. Soluzione

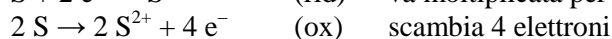
La reazione fa diminuire il numero di moli nel recipiente. Per la legge dei gas:  $P = nT(R/V)$ . Per mantenere la pressione uguale a quella iniziale, bisogna che la T finale aumenti per compensare n. (Risposta D)

32. Quante moli di tiosolfato di sodio si ottengono facendo reagire 3 moli di NaOH con zolfo in eccesso, secondo la seguente reazione (da bilanciare)?

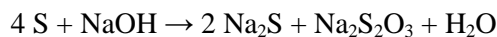


### 32. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 2 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



Le moli di  $Na_2S_2O_3$  sono 1/6 di quelle di NaOH: con 3 NaOH si ottengono 0,5 mol di  $Na_2S_2O_3$ . (Risposta C)

33. 11,4 g di un ossido metallico  $MO_x(s)$ , riscaldato in presenza di  $O_2$ , producono 12,7 g di un ossido  $MO_y(s)$ . Sempre 11,4 g di ossido  $MO_x(s)$  sono ridotti con  $H_{2(g)}$ , ottenendo 10,1 g di metallo  $M(s)$ . Determinare le formule minime dei due ossidi.

- A)  $x = 1; y = 2$       B)  $x = 2; y = 1$       C)  $x = 1; y = 1$       D)  $x = 1; y = 3$

### 33. Soluzione

La massa in più di ossigeno in  $MO_y$  (rispetto a  $MO_x$ ) è:  $12,7 - 11,4 = 1,3$  g.

La massa di ossigeno in  $MO_x$  è:  $11,4 - 10,1 = 1,3$  g. Quindi  $MO_y$  contiene il doppio di atomi di ossigeno di  $MO_x$ .

La sola opzione corretta è che i due ossidi siano rispettivamente  $MO$  e  $MO_2$ . (Risposta A)

34. Un gas ha una densità di 1,75 g/L a 273,15 K e  $1,013 \cdot 10^5$  Pa. Calcolare la massa molare del gas.

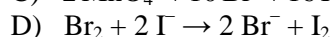
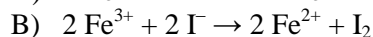
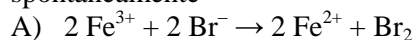
- A)  $39,2 \text{ g mol}^{-1}$       B)  $55,6 \text{ g mol}^{-1}$       C)  $44,2 \text{ g mol}^{-1}$       D)  $81,6 \text{ g mol}^{-1}$

### 34. Soluzione

Dalla legge dei gas, le moli in un litro sono:  $n = PV/RT$        $n = (1 \cdot 1)/(0,0821 \cdot 273) = 0,0446$  mol

La massa molare è:  $1,75/0,0446 = 39,2 \text{ g/mol}$ . (Risposta A)

35. Stabilire quale delle seguenti reazioni (assumendo concentrazioni unitarie di tutti i reagenti) non avviene spontaneamente



### 35. Soluzione

I potenziali sono:  $E^\circ(MnO_4^-) 1,51 \text{ V} > E^\circ(Br_2) 1,08 \text{ V} > E^\circ(Fe^{3+}) 0,77 \text{ V} > E^\circ(I_2) 1,08 \text{ V}$

La sola reazione errata è A nella quale  $Fe^{3+}$  non può ossidare  $Br^-$  perchè  $E^\circ(Br_2) > E^\circ(Fe^{3+})$ . (Risposta A)

36. Alla stessa pressione e temperatura, un serbatoio viene riempito dapprima con un gas  $X_{(g)}$ . La massa del gas risulta 14,2 g. Il serbatoio viene svuotato e riempito con aria. La massa di aria contenuta è di 5,78 g. Sapendo che il peso molecolare medio dell'aria è 28,9 u, calcolare il peso molecolare del gas  $X_{(g)}$ .

- A) 121,4 u      B) 45,5 u      C) 71,0 u      D) 98,3 u

**36. Soluzione**

Il serbatoio nelle stesse condizioni di P, V e T contiene lo stesso numero di moli. Quindi il rapporto tra le masse è uguale al rapporto tra le masse molecolari:  $14,2 : 5,78 = MM : 28,9$  da cui  $MM = 71,0$  u (Risposta C)

**37.** L'imidazolo ha costante acida  $K_a = 9,8 \cdot 10^{-8}$ . Calcolare i volumi (in  $\text{cm}^3$ ) di HCl 0,02 M e di imidazolo 0,02 M, rispettivamente, che occorre mescolare per avere  $100,0 \text{ cm}^3$  di tampone a  $\text{pH} = 7,00$ . (assumere i volumi additivi).

- A) 48,3; 51,7      B) 33,0; 67,0      C) 29,5; 70,5      D) 41,9; 58,1

**37. Soluzione**

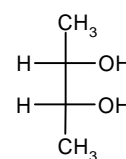
Il pH di una soluzione tampone è:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log[\text{HA}]/[\text{A}^-]$  da cui:  $\log[\text{HA}]/[\text{A}^-] = \text{p}K_a - \text{pH}$   
 $\text{p}K_a(\text{imidazolo}) = -\log(9,8 \cdot 10^{-8}) = 7,0$  quindi:  $\log[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 7,0 - 7,0 = 0$  da cui:  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$

Dato che le due soluzioni hanno la stessa concentrazione, se il volume di HCl da usare è x, il volume di imidazolo è 2x. Quindi:  $x + 2x = 100 \text{ mL}$  da cui:  $x = 33,3 \text{ mL (HCl)}$   $2x = 66,7 \text{ mL (im)}$ . (Risposta B)

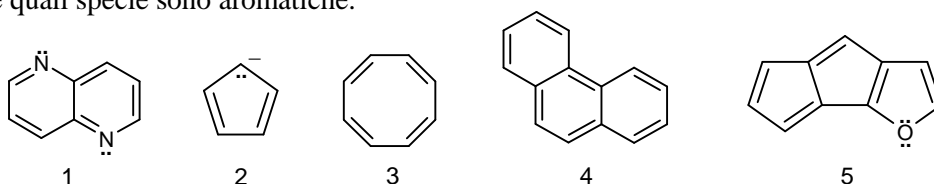
**38.** Indicare quale delle seguenti affermazioni è esatta.

- A) nelle forme meso è sempre presente un solo stereocentro  
 B) nelle forme meso non esiste un piano di simmetria  
 C) le forme meso sono molecole chirali  
 D) enantiomeri e diastereoisomeri coesistono con la forma meso

**38. Soluzione**


 Una molecola meso, come quella mostrata qui a lato, ha due o più centri stereogenici (A errata).  
 La molecola meso non è chirale (C errata) perchè ha un piano di simmetria (B errata).  
 Capovolgendo il primo stereocentro si ottiene una molecola chirale senza piano di simmetria, quindi lo stesso composto (in questo caso butan-2,3-diolo) può esistere come forma meso o come coppia di enantiomeri. (Risposta D)

**39.** Indicare quali specie sono aromatiche.



- A) tutte      B) 1 e 2      C) tutte tranne 4      D) tutte tranne 3 e 5

**39. Soluzione**

Una specie è aromatica se contiene un anello formato da atomi tutti ibridati  $\text{sp}^2$  e tutti coinvolti in un sistema di doppi legami coniugati che contiene  $4n+2$  elettroni, cioè che contiene 2, 6, 10, 14 ecc elettroni  $\pi$ .

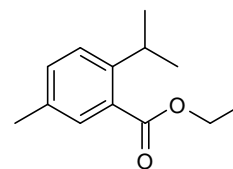
La molecola 1 contiene 10 elettroni  $\pi$ , quindi è aromatica. La molecola 2 contiene 6 elettroni  $\pi$ , è aromatica.

La molecola 3 contiene 8 elettroni  $\pi$ , non è aromatica. La molecola 4 ha 14 elettroni  $\pi$ , è aromatica.

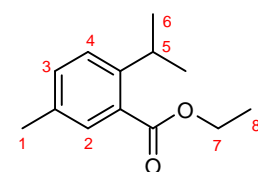
La molecola 5 contiene 12 elettroni  $\pi$ , non è aromatica. (Risposta D)

**40.** Sulla base delle caratteristiche strutturali del seguente composto, prevedere quanti segnali saranno presenti nel suo spettro  $^1\text{H-NMR}$ .

- A) 9      B) 8      C) 10      D) 7

**40. Soluzione**

I gruppi di atomi di idrogeno magneticamente distinguibili nella molecola sono 8 e danno 8 segnali HNMR. (Risposta B)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato