

Giochi della Chimica 2021

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Il sistema acqua-ghiaccio è:

- A) chimicamente omogeneo e fisicamente omogeneo
- B) chimicamente eterogeneo e fisicamente eterogeneo
- C) chimicamente eterogeneo e fisicamente omogeneo
- D) chimicamente omogeneo e fisicamente eterogeneo

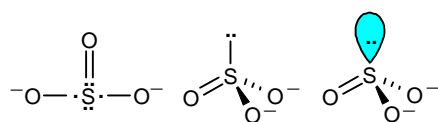
1. Soluzione

Il sistema acqua-ghiaccio è chimicamente omogeneo perchè in ogni punto contiene la stessa specie chimica, acqua, ma è fisicamente eterogeneo perchè in alcuni punti vi è un liquido e in altri vi è un solido. (Risposta D)

2. Secondo la teoria VSEPR la geometria molecolare dell'anione SO_3^{2-} è:

- A) trigonale planare
- B) tetraedrica
- C) piramidale trigonale
- D) ottaedrica

2. Soluzione



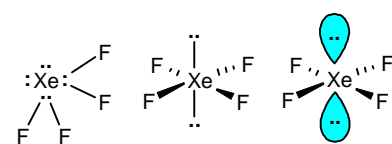
Lo zolfo ha 6 elettroni di valenza, 4 elettroni li usa per legare i tre atomi di ossigeno (un ossigeno con un doppio legame e gli altri due, quelli negativi, con un legame singolo). Restano due elettroni che costituiscono una coppia di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno allo zolfo sono 4

(3+1) (nel doppio legame si considera una sola coppia) e si dispongono a tetraedro. Una posizione è occupata dalla coppia di non legame e quindi la molecola è a piramide trigonale. (Risposta C)

3. Indicare in base alla teoria VSEPR quali di questi composti ha una geometria molecolare planare quadrata:

- A) BrF_5
- B) SF_4
- C) ClF_3
- D) XeF_4

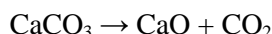
3. Soluzione



BrF_5 e ClF_3 vanno scartate perchè non hanno 4 legandi. La struttura planare quadrata deriva da quella ottaedrica con due coppie di non legame ai vertici assiali, quindi l'atomo centrale deve disporre di $4 + (2 \cdot 2) = 8$ elettroni.

Solo Xe ha 8 elettroni esterni, 4 li usa per legare i quattro atomi di fluoro, e i 4 elettroni restanti formano due coppie di non legame. Le coppie di elettroni attorno a Xe sono 6 (4 coppie di legame e 2 di non legame) e si dispongono ad ottaedro regolare. La prima coppia di non legame occupa una posizione a caso (sono tutte equivalenti), la seconda coppia di non legame deve occupare la posizione opposta (per questioni di ingombro sterico). Per le 4 coppie di legame restano le quattro posizioni nel piano e la struttura della molecola è planare quadrata. (Risposta D)

4. Un operaio edile sta preparando della calce viva (CaO). Per far questo pone 1 kg di carbonato di calcio (CaCO_3) puro in un forno. Indicare la massa di calce viva che otterrà sapendo che la reazione di produzione di CaO è la seguente:



- A) 560 g
- B) 1 kg
- C) 200 g
- D) 2 kg

4. Soluzione

La massa molare di CaCO_3 è: $40 + 12 + 48 = 100$ g/mol. Le moli di CaCO_3 sono: $1000/100 = 10$ mol.

La massa molare di CaO è: $40 + 16 = 56$ g/mol. Se l'operaio si è ricordato di accendere il forno, la massa molare di CaO che ottiene è: $56 \cdot 10 = 560$ g. (Risposta A)

5. La distillazione è un metodo per separare due o più sostanze liquide presenti in una miscela che si basa su:

- A) differente densità dei liquidi
- B) differente peso specifico dei liquidi
- C) differente punto di ebollizione dei liquidi
- D) differente energia cinetica delle molecole dei liquidi

5. Soluzione

La distillazione sfrutta il differente punto di ebollizione dei liquidi nella soluzione.

(Risposta C)

6. La vitamina E è un antiossidante che gioca un ruolo molto importante nella protezione delle strutture cellulari. La combustione di un campione di 0,430 g di vitamina E ha prodotto 1,28 g di diossido di carbonio e 0,450 g di acqua. Determinare la formula empirica della vitamina E.

- A) $C_{29}H_{50}O_2$
- B) $C_{12}H_{24}O$
- C) $C_{28}H_{28}O_2$
- D) nessuna delle precedenti

6. Soluzione

La massa molare della CO_2 è: $12 + 32 = 44$ g/mol. Le moli di CO_2 sono: $1,28/44 = 29,09$ mmol.

La massa molare dell' H_2O è: $2 + 16 = 18$ g/mol. Le moli di H_2O sono: $0,450/18 = 25$ mmol.

Nella combustione gli atomi di carbonio della vitamina E diventano CO_2 , mentre gli atomi di idrogeno formano H_2O , quindi la formula bruta della vitamina E deve avere 29 atomi di C e 50 atomi di H.

La massa di $C_{29}H_{50}O_2$ è: $29 \cdot 12 + 50 + 32 = 430$ g.

(Risposta A)

7. Un contenitore è diviso in due parti da un setto rigido e permeabile solo alle molecole di acqua. I due settori possono essere riempiti indipendentemente mediante dei colli che rimangono aperti. In uno dei due settori (indicato con A) è contenuta una soluzione acquosa di un disaccaride, mentre l'altro (indicato con B) contiene solo acqua. Entrambi i settori non sono completamente pieni. Il disaccaride si dissocia progressivamente nei monosaccaridi che lo compongono. Le soluzioni acquose del disaccaride e dei monosaccaridi hanno comportamento ideale. Cosa si osserverà?

- A) non si osserverà nulla
- B) il volume della soluzione contenuta in A aumenterà
- C) il volume di acqua contenuta in B aumenterà
- D) la pressione sul pelo libero della soluzione aumenterà.

7. Soluzione

Nel contenitore A il disaccaride si dissocia e la concentrazione di molecole contenute nella soluzione aumenta.

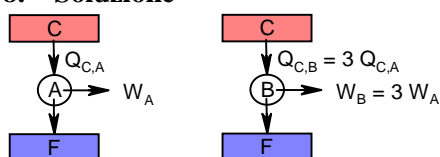
Anche se la dissociazione non avvenisse, la concentrazione delle due soluzioni è comunque diversa e le molecole di acqua tenderanno a passare dalla soluzione B di acqua pura alla soluzione A per equilibrare le concentrazioni e quindi il volume di A aumenterà fino a quando il dislivello tra le due soluzioni non bilancia la differenza di pressione osmotica.

(Risposta B)

8. Due macchine termiche (denominate A e B) lavorano scambiando calore esclusivamente con gli stessi due serbatoi di calore a temperatura T_C e a temperatura T_F (con $T_{Calda} > T_{Fredda}$). Dopo aver svolto un numero intero di cicli costituiti da trasformazioni reversibili, la macchina A ha prelevato una quantità di calore $Q_{C,A}$ dal serbatoio di calore alla temperatura T_C , svolgendo il lavoro W_A . Dopo aver svolto un numero doppio di cicli, la macchina B ha invece prelevato dal serbatoio di calore alla temperatura T_C una quantità di calore $Q_{C,B}$ pari a tre volte $Q_{C,A}$. Quanto lavoro ha svolto la macchina B?

- A) $W_B = 3 W_A$
- B) $W_B = 2 W_A$
- C) $W_B = 3/2 W_A$
- D) $W_B = 2/3 W_A$

8. Soluzione



Indipendentemente dal numero di cicli, se le due macchine operano trasformazioni reversibili, hanno lo stesso rendimento (W/Q_C), quindi il rapporto tra lavoro prodotto e calore prelevato dalla sorgente calda è lo stesso nelle due macchine. Prelevando un calore triplo, la macchina B svolge un lavoro triplo.

(Risposta A)

9. In una reazione autocatalitica il catalizzatore è:

- A) uno dei reagenti
- B) uno dei prodotti
- C) un inerte
- D) nessuna delle precedenti

9. Soluzione

Una reazione autocatalitica è catalizzata dal prodotto stesso della reazione come accade nella reazione del permanganato con l'ossalato che è catalizzata dal Mn^{2+} . (Risposta B)

10. La cinetica delle reazioni di isomerizzazione è, in genere:

- A) enzimatica
- B) del secondo ordine
- C) del primo ordine
- D) di ordine zero

10. Soluzione

In una isomerizzazione, una molecola si trasforma in un'altra più stabile. La reazione può essere catalizzata dagli acidi o dalle basi, ma la sua cinetica dipende solo dalla concentrazione della molecola coinvolta. La stessa cosa accade per il decadimento radioattivo e anche questo segue una cinetica del primo ordine. (Risposta C)

11. Si consideri una reazione esotermica, la cui energia di attivazione è talmente alta da poter assumere che essa non avvenga in assenza di catalizzatori.

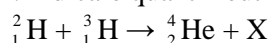
In determinate condizioni, il valore del quoziente di reazione Q è uguale al valore della costante di equilibrio K . Cosa accadrebbe se si diminuisse la temperatura, in assenza di catalizzatori?

- A) K e Q aumenterebbero
- B) K aumenterebbe e Q rimarrebbe uguale
- C) K diminuirebbe e Q aumenterebbe
- D) K aumenterebbe e Q diminuirebbe

11. Soluzione

Diminuendo la temperatura, una reazione esotermica all'equilibrio si sposta a destra (per annullare la perturbazione), quindi la K aumenta, mentre il quoziente di reazione Q (le concentrazioni presenti in quel momento) resta lo stesso, cambierà in seguito con il procedere della reazione. (Risposta B)

12. La fusione nucleare è una reazione tra due nuclei leggeri che porta alla produzione di almeno una specie chimica nucleare più pesante dei nuclei iniziali. Indicare quanti neutroni X si producono nella fusione:



- A) 1
- B) 2
- C) 3
- D) 4

12. Soluzione

Nel nucleo finale ${}^4_2\text{He}$ troviamo tutti e due i protoni dei nuclei iniziali, ma vi è un neutrone in meno, quindi, nella reazione, $X = 1$ protone. (Risposta A)

13. Un filo di un metallo $M_{(s)}$ puro non si solubilizza in HCl 1M. In base ai potenziali redox, indicare qual è il metallo.

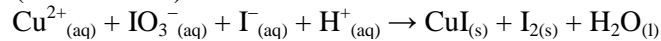
- A) Ni
- B) Cu
- C) Tl
- D) Cr

13. Soluzione

Il metallo con il potenziale più alto è Cu (+0,34 V) che non può essere ossidato da H^+ 1 M ($E = 0$ V).

Ni, Tl e Cr hanno potenziali negativi e si possono ossidare. (Risposta B)

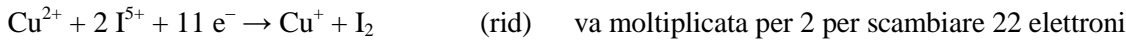
14. 0,004 moli di $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ sono sciolte in 1,00 L di acqua e trattate con un eccesso di KI. Calcolare le moli di I_2 che si formano nella reazione (da bilanciare):



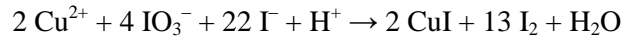
- A) 0,032 mol B) 0,056 mol C) 0,026 mol D) 0,043 mol

14. Soluzione

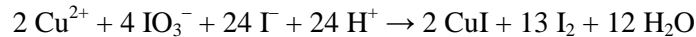
Le semireazioni sono:



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



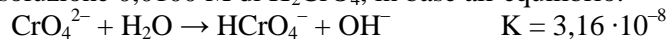
Completando il bilanciamento si ottiene:



Le moli di I_2 sono $13/2 = 6,5$ volte quelle di $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$: $0,004 \cdot 6,5 = 0,026$ mol.

(Risposta C)

15. Calcolare il pH di una soluzione 0,0100 M di K_2CrO_4 , in base all'equilibrio:



- A) 9,25 B) 8,63 C) 10,05 D) 7,91

15. Soluzione

La K di reazione vale: $K = [\text{HCrO}_4^{-}] [\text{OH}^{-}] / [\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{OH}^{-}]^2 / C$ da cui: $[\text{OH}^{-}] = \sqrt{K C} = \sqrt{3,16 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01}$

$[\text{OH}^{-}] = 1,78 \cdot 10^{-5}$ M. $\text{pOH} = -\log(1,78 \cdot 10^{-5}) = 4,75$. $\text{pH} = 14 - 4,75 = 9,25$. (Risposta A)

16. La precipitazione di un idrossido dell'elemento M, di formula $\text{M}(\text{OH})_2$, da una soluzione di MSO_4 0,100 M, inizia a pH 4,84. Calcolare la K di solubilità di $\text{M}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

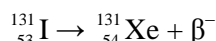
- A) $8,11 \cdot 10^{-15}$
B) $2,36 \cdot 10^{-11}$
C) $4,79 \cdot 10^{-20}$
D) $1,19 \cdot 10^{-14}$

16. Soluzione

$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 4,84 = 9,16$ $[\text{OH}^{-}] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-9,16} = 6,92 \cdot 10^{-10}$ M

La reazione è: $\text{M}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{M}^{2+} + 2 \text{OH}^{-}$ $K_{\text{ps}} = [\text{M}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = 0,1 \cdot (6,92 \cdot 10^{-10})^2 = 4,79 \cdot 10^{-20}$ (Risposta C)

17. L'elemento ^{131}I decade secondo la reazione:



In 1,00 L di una soluzione contenente il radionuclide ^{131}I si verificano in totale $3,5 \cdot 10^{10}$ decadimenti, nel periodo necessario per esaurire tutto lo iodio. Qual era la concentrazione iniziale in mg/L di ^{131}I ?

(la massa atomica di ^{131}I è 130,91 u)

- A) $1,8 \cdot 10^{-6}$ mg/L
B) $5,3 \cdot 10^{-7}$ mg/L
C) $7,6 \cdot 10^{-9}$ mg/L
D) $3,4 \cdot 10^{-10}$ mg/L

17. Soluzione

Ogni decadimento corrisponde ad un atomo di ^{131}I . Le moli di ^{131}I sono: $3,5 \cdot 10^{10} / 6,022 \cdot 10^{23} = 5,8 \cdot 10^{-14}$ mol.

La massa in un litro è: $5,8 \cdot 10^{-14} \cdot 130,9 = 7,6 \cdot 10^{-9}$ mg/L.

(Risposta C)

18. Durante la cottura della pasta, l'ebollizione dell'acqua porta alla formazione di un residuo solido bianco, costituito da vari composti. Indicane uno.

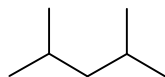
- A) CaO
B) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
C) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
D) CaCO_3

18. Soluzione

Il bicarbonato $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, con l'ebollizione, perde CO_2 e precipita come CaCO_3 .

(Risposta D)

19. Quanti prodotti di monoclorurazione (compresi tutti i possibili stereoisomeri) dà il 2,4-dimetilpentano quando viene riscaldato in presenza di Cl_2 ?

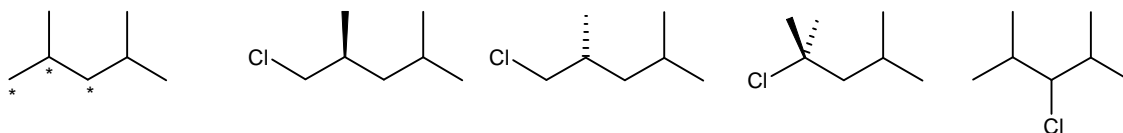


- A) 2 B) 3 C) 4 D) 5

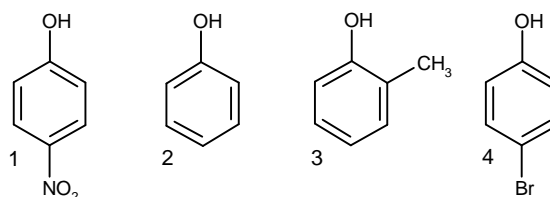
19. Soluzione

Si ottengono quattro prodotti di monoclorurazione, di cui due sono enantiomeri.

(Risposta C?)

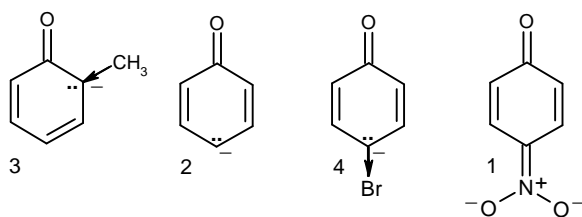


20. Tenendo conto degli effetti elettronici (induttivi e di risonanza) dei sostituenti mettere in ordine di acidità crescente i seguenti fenoli.



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

20. Soluzione



L'acidità dei fenoli cresce se aumenta la loro capacità di stabilizzare la carica negativa del fenato.

Il più acido è il p-nitrofenolo per l'effetto elettronattrattore del nitrogruppo che stabilizza la carica negativa sia per effetto induttivo che per risonanza.

Il meno acido è il 2-metilfenolo per l'effetto elettrondonatore del metile. La sequenza è 3, 2, 4, 1. (Risposta A?)

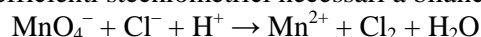
21. Calcolare quanti grammi di acqua e anidride carbonica si ottengono per combustione completa di 0,5250 g di saccarosio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).

- A) 0,673 g di CO_2 e 0,275 g di H_2O
 B) 0,8098 g di CO_2 e 0,3042 di H_2O
 C) il saccarosio non dà reazione di combustione
 D) nessuna delle precedenti

21. Soluzione

La massa molare del saccarosio è: $12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16 = 342$ g/mol. Le sue moli sono: $0,525/342 = 1,535$ mmol. Le moli di CO_2 sono uguali a quelle di C: $1,535 \cdot 12 = 18,42$ mmol. La massa molare di CO_2 è $12 + 36 = 44$ g/mol. La massa di CO_2 è: $0,01842 \cdot 44 = 0,81$ g. Le moli di H_2O sono metà di quelle di H: $1,535 \cdot 11 = 16,89$ mmol. La massa di H_2O è: $0,01689 \cdot 18 = 0,304$ g. (Risposta B)

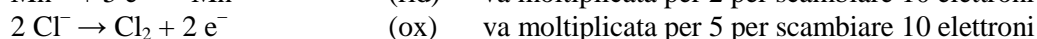
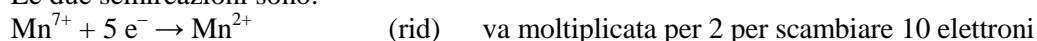
22. Indicare, in ordine sparso, i coefficienti stechiometrici necessari a bilanciare la seguente reazione:



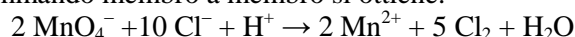
- A) 1, 10, 1, 4, 5, 8 B) 10, 2, 2, 5, 8, 16 C) 5, 1, 1, 2, 4, 8 D) nessuna delle precedenti

22. Soluzione

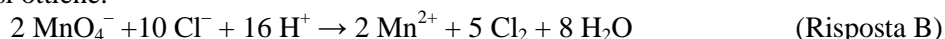
Le due semireazioni sono:



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



Completando il bilanciamento si ottiene:



23. In un tubo chiuso della capacità di 500 mL, tenuto ad una temperatura di 20 °C, vengono posti a reagire 2 g di ferro metallico con del cloro molecolare. Sapendo che la pressione iniziale di Cl₂ è di 3 atm, calcolare la pressione del cloro nel tubo dopo la reazione, sapendo che tutto il ferro è convertito in FeCl₃.

- A) 0,836 atm B) 0,418 atm C) 0,418 Pa D) 0,836 mm Hg

23. Soluzione

La reazione è: $2 \text{Fe} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_3$

Le moli di Fe sono: $2,0/55,85 = 0,0358$ mol. Le moli di Cl₂ consumate sono: $3/2 \cdot 0,0358 = 0,0537$ mol.

Le moli di Cl₂ iniziali sono: $n = PV/RT = (3 \cdot 0,5)/(0,0821 \cdot 293) = 0,06236$ mol.

Le moli finali sono: $0,06236 - 0,0537 = 0,008656$ mol.

Per la legge dei gas la pressione a T e V costanti è proporzionale alle moli: $P_1/n_1 = P_2/n_2$

da cui $P_2 = P_1 \cdot n_2/n_1 = 3 \cdot (0,008656/0,06236) = 0,417$ atm.

(Risposta B)

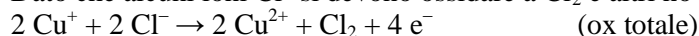
24. Indicare, in ordine sparso, i coefficienti stechiometrici necessari a bilanciare la seguente reazione:



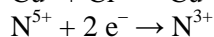
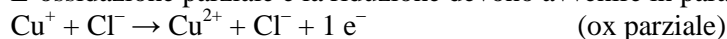
- A) 4, 4, 2, 4, 3, 10, 6
 B) 1, 2, 6, 6, 10, 6, 6
 C) 6, 4, 4, 6, 1, 12, 8
 D) 2, 3, 2, 3, 2, 7, 7

24. Soluzione

Dato che alcuni ioni Cl⁻ si devono ossidare a Cl₂ e altri no per formare NOCl, separiamo le due ossidazioni.

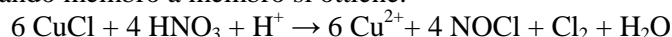


L'ossidazione parziale e la riduzione devono avvenire in parallelo per produrre NOCl.

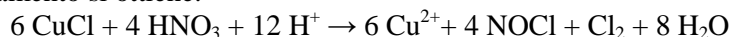


da queste 2 reazioni resta un solo elettrone: vanno moltiplicate per 4 per consumare i 4 elettroni dell'ossidazione totale.

Moltiplicando per 4 e sommando membro a membro si ottiene:

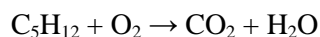


Completando il bilanciamento si ottiene:



(Risposta C)

25. Indicare il volume minimo di aria, misurato in condizioni standard, richiesto per la combustione di 5,50 dm³ di pentano (C₅H₁₂), idrocarburo liquido la cui densità è 0,626 kg·dm⁻³ in tali condizioni. Si ricordi che O₂ costituisce il 21 % in volume dell'aria. Il pentano reagisce con l'ossigeno secondo la seguente reazione (da bilanciare):



- A) 41 m³ B) 21 dm³ C) 41 dm³ D) 21 m³

25. Soluzione

La reazione è: $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

La massa di pentano è: $m = d \cdot V = 0,626 \cdot 5500 = 3443$ g. La sua massa molare è: $5 \cdot 12 + 12 = 72$ g/mol.

Le moli di pentano sono: $3443/72 = 47,82$ mol. Le moli di O₂ sono: $47,82 \cdot 8 = 382,56$ mol.

Le moli di aria sono: $382,56/0,21 = 1821,7$ mol. Dalla legge dei gas si ottiene il volume di aria: $V = nRT/P$ (a 25 °C e 1 atm) $V = (1821,7 \cdot 0,0821 \cdot 298)/1 = 44,5$ m³. (condizioni standard?)

(a 0 °C e 1 atm) $V = (1821,7 \cdot 0,0821 \cdot 273)/1 = 41$ m³. (condizioni normali)

(Risposta A)

26. A 25 °C una soluzione acquosa di polietilenglicole, di concentrazione 0,200 g dm⁻³, ha una pressione osmotica corrispondente a 45,0 mm di acqua. Calcolare la massa molare del polimero. Si assuma che la soluzione abbia comportamento ideale.

- A) $1,1 \cdot 10^3$ g mol⁻¹ B) $2,1 \cdot 10^4$ g mol⁻¹ C) $1,1 \cdot 10^4$ g mol⁻¹ D) $4,1 \cdot 10^4$ g mol⁻¹

26. Soluzione

La pressione di una atmosfera è: 1033 g/cm², che corrispondono a 1033 cm di altezza di colonna d'acqua.

La pressione del problema, quindi, vale: $4,5/1033 = 0,00436$ atm.

La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas: $PV = nRT$ da cui: $n = PV/RT = (0,00436 \cdot 1)/(0,0821 \cdot 298) = 1,78 \cdot 10^{-4}$ mol.

La massa molare è: $0,200/1,78 \cdot 10^{-4} = 1123$ g/mol.

(Risposta A)

27. Una cellula contiene i seguenti composti alle concentrazioni indicate: glutammato (Glu^-), 1,0 mM; NH_4^+ , 1,0 mM; ATP^{4-} , 0,10 mM; glutammina (Gln), 1,0 mM; ADP^{3-} , 0,050 mM; HPO_4^{2-} , 0,10 mM.

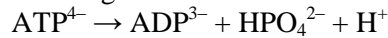
A 37 °C e a pH neutro, la reazione:



procede verso la formazione della glutammina, Gln.

A tale temperatura, per la reazione: $\text{Glu}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Gln}$

si ha $\Delta G^\circ = 15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cosa si può dedurre riguardo al ΔG° della reazione:



- A) $\Delta G^\circ = 0$ B) $\Delta G^\circ > -15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ C) $\Delta G^\circ > 15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ D) $\Delta G^\circ < -15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

27. Soluzione

La prima reazione procede spontaneamente verso destra (verso la formazione di Gln) quindi ha $\Delta G_1 < 0$.

Sommando membro a membro la reazione 2 e la 3 si ottiene la reazione 1, quindi $\Delta G_2 + \Delta G_3 = \Delta G_1 < 0$

Da cui si ottiene: $\Delta G_3 < -\Delta G_2$ quindi: $\Delta G_3 < -15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. (Risposta D)

28. Si trova sperimentalmente che la velocità di una reazione chimica raddoppia quando la temperatura viene aumentata da 25 °C a 35 °C. Indicare l'energia di attivazione.

- A) 35 kJ mol⁻¹ B) -35 kJ mol⁻¹ C) 53 kJ mol⁻¹ D) -53 kJ mol⁻¹

28. Soluzione

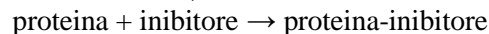
Dall'equazione di Arrhenius: $k = A e^{\frac{-E}{RT}}$ si ottiene: $A = k e^{\frac{E}{RT}}$ quindi: $k_2 e^{\frac{E}{RT_2}} = k_1 e^{\frac{E}{RT_1}}$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}} \quad \text{passando ai logaritmi:} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{da cui:} \quad R \ln 2 = E \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right)$$

$$E = 9178 \cdot 8,314 \cdot \ln 2 = 53 \text{ kJ/mol.}$$

(Risposta C)

29. Per l'equilibrio tra una proteina ed un inibitore, schematizzato come



a 4,0 °C si ha $K = 0,10$ mentre a 50,0 °C si ha $K = 0,85$. Calcolare le variazioni di entalpia standard e di entropia standard, assumendole indipendenti dalla temperatura

- A) $\Delta H^\circ = 44 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = 104 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ B) $\Delta H^\circ = 34 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = 104 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 C) $\Delta H^\circ = 44 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = 104 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ D) $\Delta H^\circ = 34 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = 104 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

29. Soluzione

Le temperature sono: $T_1 = 273 + 4,0 = 277 \text{ K}$ $T_2 = 273 + 50,0 = 323 \text{ K}$

A T_1 si ha: $\Delta G_1^\circ = -RT_1 \ln K_1 = -8,314 \cdot 277 \cdot \ln 0,1 = 5303 \text{ J/mol}$

A T_2 si ha: $\Delta G_2^\circ = -RT_2 \ln K_2 = -8,314 \cdot 323 \cdot \ln 0,85 = 436,4 \text{ J/mol}$

Dalla relazione: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ si ottiene: $\Delta H = \Delta G_1 + T_1\Delta S = \Delta G_2 + T_2\Delta S$

Sostituendo i valori: $5303 + 277 \Delta S = 436,4 + 323 \Delta S$ da cui: $46 \Delta S = 4866,6$ $\Delta S = 105,8 \text{ J/K mol}$

$\Delta H = \Delta G_1 + T_1\Delta S = 5303 + 277 \cdot 105,8 = 34,6 \text{ kJ/mol.}$

(Risposta D)

30. L'isotopo ${}^{64}_{29}\text{Cu}$ decade, emettendo un elettrone o un positrone, secondo le due reazioni parallele:



Il tempo di dimezzamento dell'isotopo ${}^{64}_{29}\text{Cu}$ è 12,80 h. In un campione, contenente inizialmente ${}^{64}_{29}\text{Cu}$, dopo un certo tempo furono riscontrate concentrazioni di Zn e Ni pari al 6,2 % e 3,8 %, rispettivamente. Determinare il valore delle costanti cinetiche k_1 e k_2

- A) $k_1 = 0,21 \text{ h}^{-1}$; $k_2 = 0,34 \text{ h}^{-1}$ B) $k_1 = 0,021 \text{ h}^{-1}$; $k_2 = 0,034 \text{ h}^{-1}$
 C) $k_1 = 0,34 \text{ h}^{-1}$; $k_2 = 0,21 \text{ h}^{-1}$ D) $k_1 = 0,034 \text{ h}^{-1}$; $k_2 = 0,021 \text{ h}^{-1}$

30. Soluzione

La k complessiva di velocità si ottiene dalla cinetica del primo ordine: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $k = \ln(A_0/A)/t$
 Dopo un tempo di dimezzamento $A_0/A = 2$ quindi $k = \ln 2/12,8 = 0,05415$ (k complessiva)

La % complessiva di Zn e Ni è $6,2 + 3,8 = 10\%$ quindi Zn è: $6,2/10 = 62\%$ del totale

Per lo Zn: $k_1 = 0,05415 \cdot 0,62 = 0,0336 \text{ h}^{-1}$. Per il Ni: $k_2 = 0,05415 \cdot 0,38 = 0,0206 \text{ h}^{-1}$. (Risposta D)

31. Il potenziale chimico di una sostanza pura:
- aumenta all'aumentare della P e della T
 - aumenta al diminuire della P e diminuisce al diminuire della T
 - diminuisce al diminuire della P e aumenta al diminuire della T
 - aumenta all'aumentare della P e diminuisce al diminuire della T

31. Soluzione

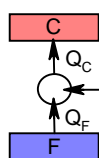
Il potenziale chimico μ si può interpretare come energia libera molare G° .

Dato che vale: $dG = VdP - SdT$ e dato che il volume V e l'entropia S sono sempre positivi, possiamo concludere che dG e dP sono concordi, mentre dG e dT sono discordi. (Risposta C)

32. Una macchina frigorifera opera, con processi reversibili, scambiando calore solo con due serbatoi di calore a 250 e 300 K. Quanta energia bisogna fornirle, sotto forma di lavoro, affinché il calore assorbito a 250 K sia 1,0 kJ? Se le trasformazioni fossero irreversibili l'energia richiesta sarebbe minore o maggiore?

- 1,2 kJ; l'energia da fornire sarebbe minore
- 1,2 kJ; l'energia da fornire sarebbe maggiore
- 200 J; l'energia da fornire sarebbe maggiore
- 200 J; l'energia da fornire sarebbe minore

32. Soluzione



Il rendimento di una macchina frigorifera è: $\eta = Q_F/W$ (calore estratto dalla sorgente fredda/lavoro assorbito). Quindi $\eta = Q_F/\Delta Q$.

Se i processi sono reversibili, il rendimento è: $\eta = T_F/\Delta T = 250/50 = 5$.

Quindi: $\eta = Q_F/W = 5$ da cui: $W = Q_F/5 = 1000/5 = 200$ J.

Il lavoro assorbito sarebbe ancora maggiore con processi irreversibili. (Risposta C)

33. Molti dispositivi per produrre acqua gassata per uso alimentare funzionano fornendo anidride carbonica a 10^6 Pa. Calcolare la massima concentrazione di anidride carbonica nella bevanda gassata ottenibile a 25 °C. La costante di Henry dell'anidride carbonica in acqua, a 25 °C, è $2,97 \cdot 10^7$ Pa mol⁻¹ kg_{H2O}.

- 0,34 mol kg_{H2O}⁻¹
- 0,64 mol kg_{H2O}⁻¹
- 0,64 mol⁻¹ kg_{H2O}
- 0,34 mol⁻¹ kg_{H2O}

33. Soluzione

Le dimensioni della costante di Henry sono Pressione/Concentrazione, quindi la relazione è $P = k C$.

La massima concentrazione è: $C = P/k = 10^6/2,97 \cdot 10^7 = 0,034$ mol kg_{H2O}⁻¹. (Risposta X)

34. Nel diagramma P,V di una sostanza pura, la coesistenza delle tre fasi è indicata da:

- il massimo di una curva
- il punto di incontro tra due curve distinte
- un segmento orizzontale
- il punto di incontro tra tre curve distinte

34. Soluzione

Nel diagramma PT le tre fasi coesistono nel punto triplo dove tre curve si incontrano.

Nel diagramma PV le tre fasi coesistono nella linea tripla, un segmento orizzontale al di sotto del quale vi sono i segmenti orizzontali di coesistenza solido-vapore, al di sopra quelli liquido-vapore. (Risposta C)

35. Si consideri la reazione reversibile: $A \rightarrow B$

per la quale, a 25 °C, la costante cinetica della reazione diretta vale $1,5 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹, mentre quella della reazione inversa vale $5,2 \cdot 10^{-2}$ s⁻¹. In presenza di un catalizzatore, alla stessa temperatura, la costante cinetica della reazione diretta vale $3,5 \cdot 10^{-2}$ s⁻¹. Quanto vale la costante cinetica della reazione inversa?

- 1,2 s⁻¹
- $5,2 \cdot 10^{-2}$ s⁻¹
- $3,5 \cdot 10^{-2}$ s⁻¹
- i dati forniti non sono sufficienti

35. Soluzione

In presenza di un catalizzatore, l'energia di attivazione si abbassa nello stesso modo sia per la reazione diretta che per quella inversa. Consideriamo l'equazione di Arrhenius per la reazione diretta a 25 °C con catalizzatore (k_2) e senza catalizzatore (k_1).

Dall'equazione di Arrhenius: $k = A e^{\frac{-E}{RT}}$ si ottiene: $A = k e^{\frac{E}{RT}}$ quindi: $k_2 e^{\frac{E_2}{RT}} = k_1 e^{\frac{E_1}{RT}}$
 $\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}$ quindi: $\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$. Dato che nella reazione inversa ΔE e T sono uguali: $\frac{k_2^{-1}}{k_1^{-1}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} = \frac{k_2}{k_1}$

Da cui: $\frac{k_2^{-1}}{k_1^{-1}} = \frac{k_2}{k_1}$ quindi: $k_2^{-1} = \frac{k_2}{k_1} \cdot k_1^{-1} = \frac{3,5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-3}} \cdot 5,2 \cdot 10^{-2} = 1,2 \text{ s}^{-1}$. (Risposta A)

36. La reazione di idrolisi dell'acetato di etile ad acido acetico ed etanolo in soluzione acquosa è catalizzata dagli acidi protici. È stato osservato che la reazione è del primo ordine relativamente sia al reagente sia all'idrogenione. Determinare di quante volte la velocità di reazione aumenta in un tampone a pH 3 rispetto ad una soluzione neutra.

- A) di circa mille volte
- B) di circa tre volte
- C) di circa diecimila volte
- D) di circa quattro volte

36. Soluzione

La reazione è: $\text{AcOEt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AcOH} + \text{EtOH}$ $v = k [\text{AcOEt}] [\text{H}^+]$

A pH 3 si ha $[\text{H}^+] = 10^{-3}$; a pH 7 si ha $[\text{H}^+] = 10^{-7}$. Passando da pH 7 a pH 3, $[\text{H}^+]$ aumenta di $10^{-3}/10^{-7} = 10^4$ volte. Quindi anche la velocità di reazione aumenta di 10^4 volte (diecimila volte). (Risposta C)

37. Quanto calore deve scambiare 1,00 kg di acqua a 25 °C per trasformarsi in ghiaccio a -8 °C. La capacità termica specifica del ghiaccio e dell'acqua sono $2,260 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, rispettivamente, e il calore di fusione del ghiaccio è $335,2 \text{ kJ kg}^{-1}$

- A) -458 kJ
- B) 335 kJ
- C) -335 kJ
- D) -458 J

37. Soluzione

Si devono sottrarre tre calori: $Q_{25 \rightarrow 0} + Q_{\text{cong}} + Q_{0 \rightarrow -8} = -4,184 \cdot 1000 \cdot 25 - 335200 \cdot 1 - 2,26 \cdot 1000 \cdot 8 =$
 $Q = -104600 - 335200 - 18080 = -458 \text{ kJ}$. (Risposta A)

38. In una normale pentola a pressione si può raggiungere una pressione nettamente superiore a quella atmosferica grazie alla chiusura ermetica del coperchio. Determinare la T di ebollizione dell'acqua in una pentola operante alla pressione di $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Il ΔH di evaporazione dell'acqua è $40,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- A) circa 105 °C
- B) circa 100 °C
- C) circa 80 °C
- D) circa 120 °C

38. Soluzione

Ricordando l'equazione di Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ sostituendo ΔS si ha: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ nel passaggio di stato liquido-gas, $V_{\text{gas}} \gg V_{\text{liq}}$ quindi $\Delta V \approx V_{\text{gas}}$ che, per una mole, vale: $V = RT/P$ sostituendo si ottiene:
 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H P}{T RT}$ da cui, separando le variabili: $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H dT}{R T^2}$ che, integrando, diventa: $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

Da cui: $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{R}{\Delta H} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{8,314}{40800} \ln \frac{2 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 1,386 \cdot 10^{-4}$ Quindi: $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - 1,386 \cdot 10^{-4}$

$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{373} - 1,386 \cdot 10^{-4} = 2,54 \cdot 10^{-3}$ Da cui: $T_2 = 393 \text{ K} (120 \text{ °C})$. (Risposta D)

39. Due gas con comportamento ideale, ciascuno dei quali è inizialmente contenuto in un recipiente di volume V , vengono mescolati a temperatura costante in un terzo recipiente, anch'esso di volume V . Cosa si può prevedere riguardo alla variazione delle proprietà termodinamiche del sistema a seguito del processo?

- A) $\Delta_{\text{mix}}G < 0$; $\Delta_{\text{mix}}H = 0$; $\Delta_{\text{mix}}S > 0$
 B) $\Delta_{\text{mix}}G > 0$; $\Delta_{\text{mix}}H > 0$; $\Delta_{\text{mix}}S = 0$
 C) $\Delta_{\text{mix}}G = 0$; $\Delta_{\text{mix}}H = 0$; $\Delta_{\text{mix}}S = 0$
 D) $\Delta_{\text{mix}}G < 0$; $\Delta_{\text{mix}}H < 0$; $\Delta_{\text{mix}}S = 0$

39. Soluzione

Per i gas ideali il ΔH di mescolamento è zero. (risposte A e C). Quindi $\Delta G = -T\Delta S$.

Per comprendere il problema eseguiamo la trasformazione in due passaggi.

Supponiamo di avere 0,5 moli di ciascun gas in due recipienti uguali adiacenti e separati da un diaframma.

Nel primo passaggio togliamo il diaframma tra i due volumi in modo da operare a P costante e a T costante.

Nel secondo passaggio dimezziamo il volume a T costante.

Nel primo passaggio il ΔS_1 di mescolamento è:

$$\Delta S_1 = -n R (x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) =$$

$$\Delta S_1 = -1 \cdot R (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = -R \ln 0,5$$

Nel secondo passaggio il ΔS_2 della compressione isoterma è: $\Delta S_2 = nR \ln(V_2/V_1) = R \ln 0,5$

Nel totale il $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R \ln 0,5 + R \ln 0,5 = 0$. Quindi anche $\Delta G = 0$.

(Risposta C)

40. L'entalpia standard di combustione del gas propano è $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$ e l'entalpia standard di vaporizzazione del propano liquido è 15 kJ mol^{-1} . Calcolare l'entalpia e l'energia interna standard di combustione del propano liquido.

- A) $\Delta H^\circ = -2235 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta U^\circ = -2237 \text{ kJ mol}^{-1}$
 B) $\Delta H^\circ = +2235 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta U^\circ = +2237 \text{ kJ mol}^{-1}$
 C) $\Delta H^\circ = -2205 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta U^\circ = -2200 \text{ kJ mol}^{-1}$
 D) $\Delta H^\circ = +2205 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta U^\circ = +2200 \text{ kJ mol}^{-1}$

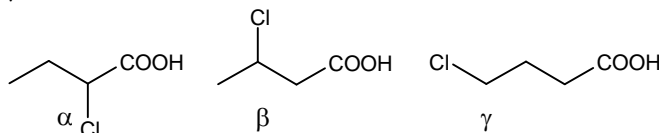
40. Soluzione

La combustione del propano liquido (ΔH_L) si divide in due passaggi: vaporizzazione e combustione del propano gassoso. $\Delta H_L = \Delta H_V + \Delta H_G = 15 - 2220 = -2205 \text{ kJ/mol}$. (Risposta C)

Per calcolare ΔU_L° ci rifacciamo alla definizione: $\Delta U = Q + W = -2205 + W_{\text{subito}}$

La reazione è: $\text{C}_3\text{H}_8(l) + 5 \text{O}_2(g) \rightarrow 3 \text{CO}_2(g) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$ Durante la reazione il sistema subisce una contrazione di 2 moli gassose ($5 \rightarrow 3$). Il volume occupato da 2 moli è: $V = nRT/P = (2 \cdot 0,0821 \cdot 298)/1 = 49 \text{ L}$. Il lavoro subito è $PdV = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 49 \cdot 10^{-3} = 5000 \text{ J}$. Quindi $\Delta U = -2205 + 5 = -2200 \text{ kJ/mol}$

41. Porre i tre acidi α -, β - e γ -clorobutanoinici in ordine di forza decrescente.

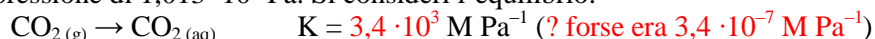


- A) β -, α -, γ - B) α -, β -, γ - C) γ -, β -, α - D) β -, γ -, α -

41. Soluzione

La forza degli acidi carbossilici cresce se ci sono sostituenti elettronegativi vicini al carbossile perchè la carica negativa del carbossilato è stabilizzata dall'effetto induttivo. Più i sostituenti sono vicini, maggiore è l'effetto induttivo e maggiore è la forza acida, quindi: $\alpha > \beta > \gamma$. (Risposta B)

42. Calcolare la concentrazione molare di $\text{CO}_2(aq)$ in acqua che si trova in equilibrio con aria contenente 360,0 ppm di $\text{CO}_2(g)$ alla pressione di $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Si consideri l'equilibrio:



- A) $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ B) $8,71 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ C) $4,66 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ D) $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

42. Soluzione

La P di CO_2 è: $P_{\text{CO}_2} = (P/10^6) \cdot 360 = (1,013 \cdot 10^5/10^6) \cdot 360 = 36,47 \text{ Pa}$.

La K di equilibrio è: $K = [\text{CO}_2]/P_{\text{CO}_2}$ da cui: $[\text{CO}_2] = K \cdot P_{\text{CO}_2} = 3,4 \cdot 10^{-7} \cdot 36,47 = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. (Risposta D?)

43. Calcolare la concentrazione in % (m/m) di un composto X (peso molecolare 215,6 u) in un preparato farmaceutico, sapendo che una soluzione $3,18 \cdot 10^{-4}$ M di X ha un'assorbanza di 0,398 a 315 nm (cella da 1 cm) e che una soluzione ottenuta diluendo 0,2198 g del preparato in 1,00 L di acqua ha una trasmittanza di 0,467.

- A) 32,7% B) 19,8% C) 25,9% D) 29,9%

43. Soluzione

Dalla legge di Beer: $A = \epsilon b C$ si ricava: $\epsilon = A/b C = 0,398/(1 \cdot 3,18 \cdot 10^{-4}) = 1251,6$.

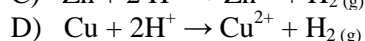
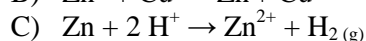
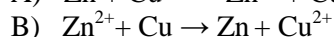
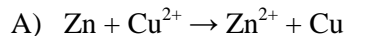
L'assorbanza della seconda soluzione si ricava dalla relazione: $A = -\log T = -\log 0,467 = 0,331$

La concentrazione di X nella soluzione vale: $C = A/\epsilon b = 0,331/(1251,6 \cdot 1) = 2,64 \cdot 10^{-4}$ M.

La massa di X è: $215,6 \cdot 2,64 \cdot 10^{-4} = 0,057$ g. La % è: $0,057/0,2198 = 25,9\%$.

(Risposta C)

44. Un prototipo di pila di Volta è costituito da 16 dischi sovrapposti di Cu e da 16 dischi di Zn separati da pezzi di feltro imbevuti di una soluzione di H_2SO_4 . Indicare la reazione che si verifica, sapendo che la forza elettromotrice tra due dischi contigui è 0,76 V.



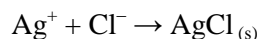
44. Soluzione

$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,337$ V; $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V; $E^\circ(H^+/H_2) = 0$ V

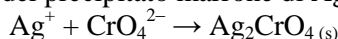
La reazione è: $Zn + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ con $\Delta E = 0 - (-0,76) = 0,76$ V

(Risposta C)

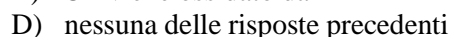
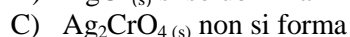
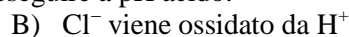
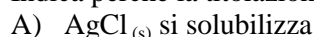
45. La titolazione dei cloruri contenuti in un'acqua si esegue a pH neutro con $AgNO_3$, in presenza di ioni CrO_4^{2-} , secondo la reazione:



utilizzando come indicatore la formazione del precipitato marrone di Ag_2CrO_4 (s):



Indica perchè la titolazione non si può eseguire a pH acido.

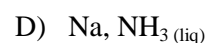
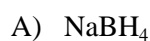
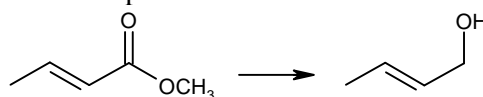


45. Soluzione

A pH acido $Ag_2CrO_4(s)$ non si forma perchè CrO_4^{2-} si protona e forma $HCrO_4^-$ che è un acido debole che si dissocia in modo apprezzabile solo a pH neutro.

(Risposta C)

46. Quale agente riducente deve essere usato per fare avvenire la reazione che segue?



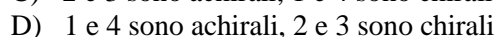
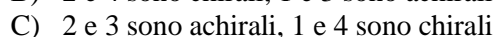
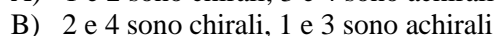
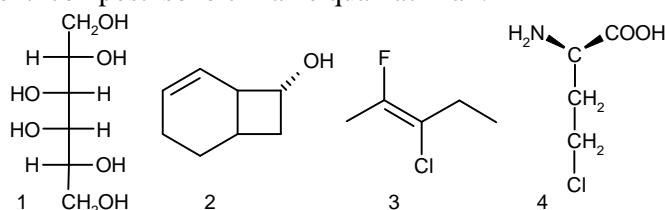
46. Soluzione

Per ridurre un estere ad alcol è necessario $LiAlH_4$ un riducente selettivo che non riduce i doppi legami C=C.

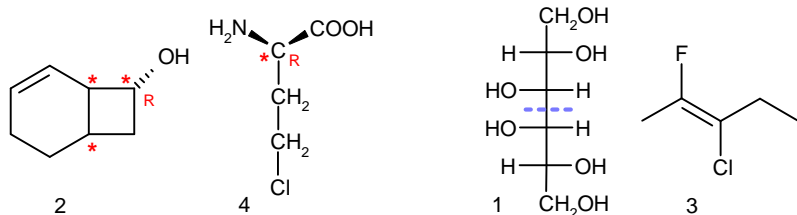
$NaBH_4$ è un riducente più blando, che riduce aldeidi e chetoni senza ridurre acidi e derivati.

(Risposta C)

47. Indicare quali dei seguenti composti sono chirali e quali achirali.

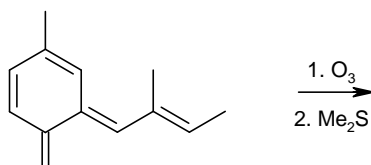


47. Soluzione



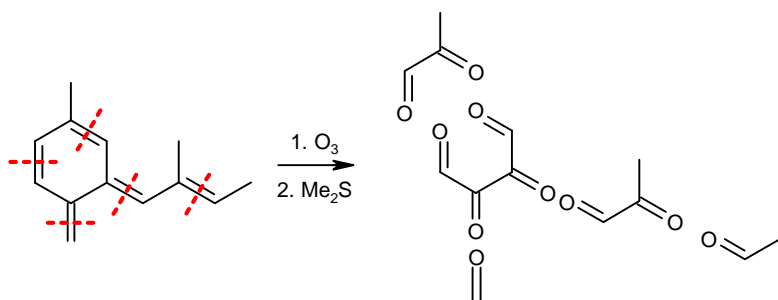
Le molecole 2 e 4 sono chirali, gli asterischi indicano i centri stereogenici. La molecola 1 non è chirale anche se possiede 4 centri stereogenici, la molecola, infatti, possiede un piano di simmetria al centro. La molecola 3 non è chirale e non ha centri stereogenici. (Risposta B)

48. L'ozonolisi degli alcheni, seguita dal trattamento con un agente riducente come il dimetilsolfuro, forma derivati carbonilici tramite scissione ossidativa del doppio legame C-C. Prevedere quanti prodotti si otterranno dall'ozonolisi della seguente molecola.



- A) 3 B) 4 C) 5 D) 6

48. Soluzione



L'ozonolisi taglia la molecola in corrispondenza dei doppi legami C=C trasformandoli in carbonili C=O di aldeidi e chetoni (se è conclusa in modo blandamente riducente). La reazione produce 5 frammenti, il più piccolo è formaldeide. (Risposta C)

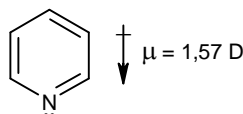
49. I trigliceridi contenenti acidi grassi insaturi (oli) possono essere idrogenati con idrogeno e catalizzatori. Qual è la conseguenza di questa reazione?

- A) l'impacchettamento delle catene degli acidi grassi tende ad aumentare, con conseguente aumento della viscosità degli oli
 B) l'impacchettamento delle catene degli acidi grassi tende a diminuire, con conseguente diminuzione della viscosità degli oli
 C) l'impacchettamento delle catene degli acidi grassi tende a diminuire, con conseguente aumento della viscosità degli oli
 D) l'impacchettamento delle catene degli acidi grassi tende ad aumentare, con conseguente diminuzione della viscosità degli oli

49. Soluzione

L'impacchettamento delle catene degli acidi grassi idrogenati aumenta, perchè le catene possono raddrizzarsi nei punti dove erano piegate dal doppio legame e quindi formano legami di van der Waals più intensi con conseguente aumento della viscosità degli oli. (Risposta A)

50. La piridina ha un momento dipolare che indica un eccesso di densità elettronica sull'azoto. Come si può spiegare la sua scarsa reattività nelle sostituzioni elettrofile aromatiche?

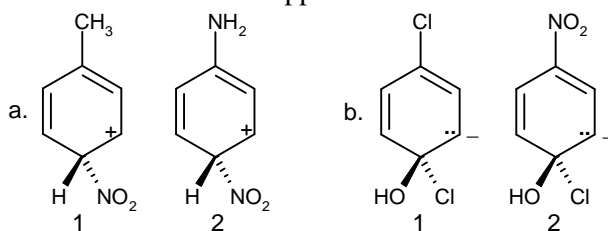


- A) la presenza dell'azoto diminuisce drasticamente l'aromaticità della piridina
 B) l'effetto elettron-donatore per risonanza dell'azoto rende l'anello ricco di elettroni
 C) l'effetto elettron-attrattore dell'azoto rende l'anello povero di elettroni
 D) l'ibridazione sp^2 dell'azoto rende il suo doppietto elettronico più disponibile ad essere condiviso sull'anello

50. Soluzione

La piridina è disattivata nelle sostituzioni elettrofile aromatiche a causa dell'elettronegatività dell'azoto che rende l'anello povero di elettroni. Inoltre, essendo basica, la piridina è ulteriormente disattivata in ambiente acido perché si lega ad H^+ o agli acidi di Lewis usati come catalizzatori. (Risposta C)

51. Qual è lo ione più stabile in ciascuna delle due coppie a e b?



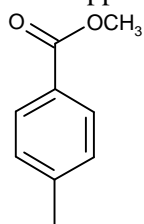
- A) a1 e b2 B) a2 e b2 C) a1 e b1 D) a2 e b1

51. Soluzione

Nella prima coppia lo ione più stabile è a2, peccato che questo ione non si possa formare perché in ambiente acido l'anilina si protona e diventa non reattiva, inoltre l'acido nitrico necessario per la nitratura è ossidante e l'anilina si ossida rapidamente formando una miscela scura di prodotti degradati.

Nella seconda coppia lo ione più stabile è b2 perché la carica negativa è stabilizzata dal nitrogruppo sia per effetto induttivo sia per risonanza (può uscire dall'anello e andare sugli ossigeni del nitrogruppo). (Risposta B)

52. Il 4-metilbenzoato di metile si prepara dal benzene tramite una serie di reazioni le cui condizioni sono riportate sotto. In quale sequenza vanno applicate le reazioni?



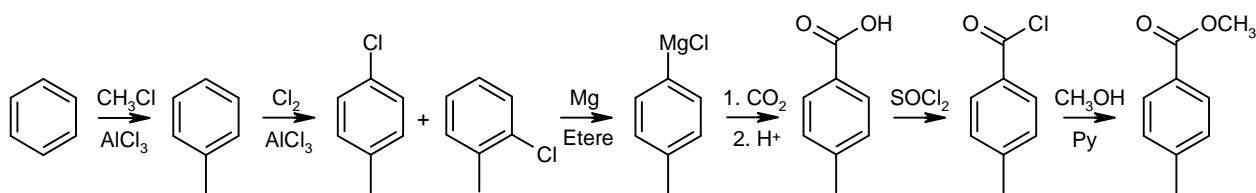
- a: CH_3Cl , $AlCl_3$ b: $SOCl_2$
 c: 1) Mg, etere 2) CO_2 3) H_3O^+
 d: Cl_2 , $AlCl_3$ e: CH_3OH , piridina

- A) c, b, a, d, e
 B) a, c, b, e, d
 C) e, c, b, d, a
 D) a, d, c, b, e

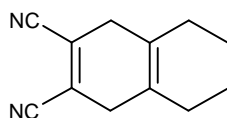
52. Soluzione

La sequenza di reazioni è: a, d, c, b, e. Può essere individuata velocemente osservando che la sintesi dell'estere si realizza facendo reagire l'alcol col cloruro acilico, quindi le due ultime reazioni devono essere: b, e.

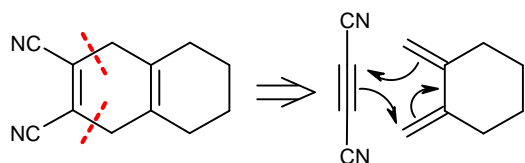
$SOCl_2$ trasforma il carbossile in cloruro acilico e CH_3OH /piridina forma l'estere. (Risposta D)



53. Indicare quale coppia di reagenti produce per riscaldamento il seguente addotto di Diels-Alder:

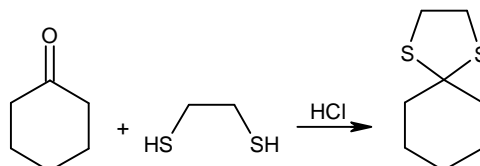


- A) B) C) D)

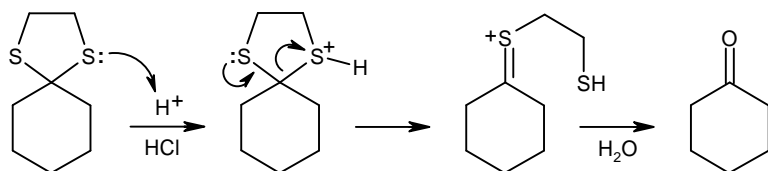
53. Soluzione

Il fatto che nella molecola finale ci sia un doppio legame su entrambi i lati dell'anello, indica che la cicloaddizione è avvenuta tra un diene e un alchino (dienofilo). Questo è reso più reattivo dai due nitrili elettron-attrattori che aiutano l'attacco del diene, con il suo orbitale HOMO pieno di elettroni, all'orbitale LUMO (vuoto) dell'alchino. (Risposta C)

54. Gli 1,3-ditiani sono tioacetali ciclici ottenuti dalla reazione di un composto carbonilico con 1,2-etantiolo. Per quale motivo essi sono meno sensibili agli acidi acquosi rispetto agli analoghi acetali?



- A) perché lo zolfo è più basico dell'ossigeno
 B) a causa della diversa ibridazione dello zolfo rispetto all'ossigeno
 C) per il maggior ingombro sterico dello zolfo rispetto all'ossigeno
 D) perché lo zolfo è meno basico dell'ossigeno

54. Soluzione

Il primo passaggio dell'idrolisi del tioacetale è la protonazione dello zolfo. Questo, però, è meno basico dell'ossigeno (H_2S è più acido di H_2O) quindi la protonazione è più difficile rispetto a quella sull'ossigeno dei normali acetali. (Risposta D)

55. La solfonazione del fenolo è una reazione che può procedere secondo un percorso a controllo cinetico o termodinamico. Quali saranno le migliori condizioni per ottenere l'acido 4-idrossibenzensolfonico come prodotto principale?

- A) utilizzare un acido di Lewis come catalizzatore
 B) condurre la reazione a temperatura ambiente
 C) condurre la reazione ad alta temperatura
 D) condurre la reazione in presenza di un agente ossidante

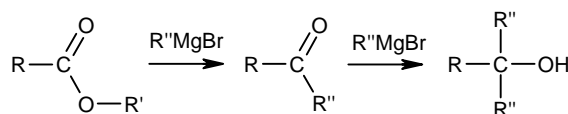
55. Soluzione

Il prodotto cineticamente favorito è quello solfonato in posizione orto. Questa reazione è favorita a temperatura ambiente perché la molecola più veloce a formarsi si accumula se si impedisce l'instaurarsi dell'equilibrio.

Il prodotto termodinamicamente favorito è quello solfonato in posizione para, l'acido 4-idrossibenzensolfonico. La sua formazione è favorita conducendo la reazione a temperatura più alta perché così si consente l'instaurarsi dell'equilibrio termodinamico.

Il prodotto orto sostituito è sempre quello che si forma più rapidamente, ma, a temperatura più alta può anche desolfonarsi, mentre il prodotto para sostituito, che si forma più lentamente, ha un'energia di attivazione maggiore che ne ostacola la desolfonazione. (Risposta C)

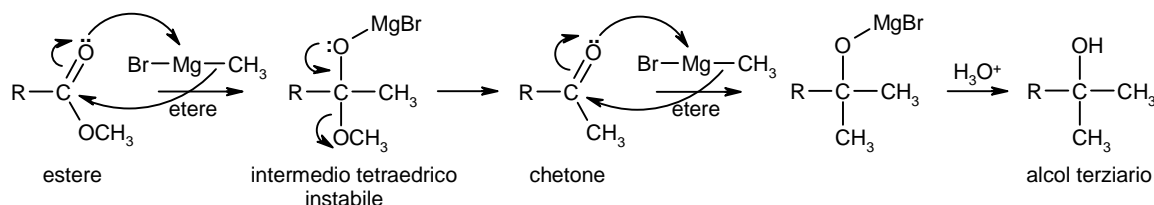
56. La reazione dei reattivi di Grignard con gli esteri non si ferma alla formazione di chetoni, ma produce alcoli terziari. Quale può essere una spiegazione plausibile?



- A) il magnesio ha un'azione chelante più forte sul carbonile dei chetoni
 B) gli effetti elettronici rendono il carbonile dei chetoni più elettrofilo di quello degli esteri
 C) gli effetti elettronici rendono il carbonile degli esteri più elettrofilo di quello dei chetoni
 D) il carbonile dei chetoni è stericamente meno ingombro di quello degli esteri

56. Soluzione

Quando il reattivo di Grignard attacca l'estere si forma un intermedio instabile che può espellere l'alcolossido formando il chetone. Questo è più reattivo dell'estere di partenza e reagisce subito con un'altra molecola di Grignard formando un alcol terziario.



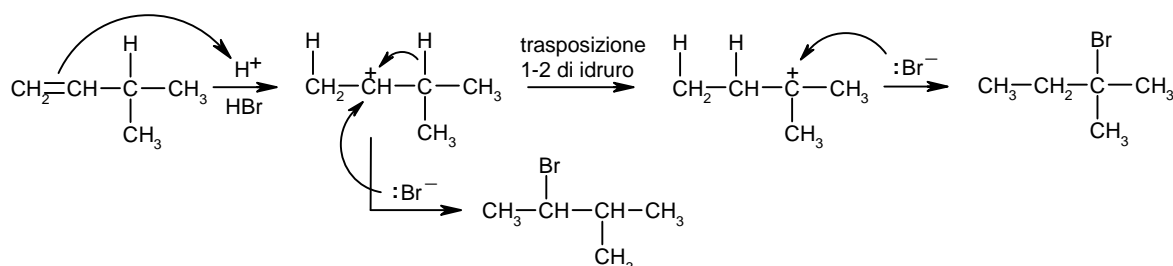
I chetoni sono più reattivi (più elettrofili) degli esteri perchè l'ossigeno dell'alcol negli esteri stabilizza per risonanza la parziale carica positiva sul carbonio del carbonile. (Risposta B)

57. Il 3-metil-1-butene reagisce con HBr per dare una miscela di 2-bromo-3-metilbutano e 2-bromo-2-metilbutano. Indicare la causa più plausibile:

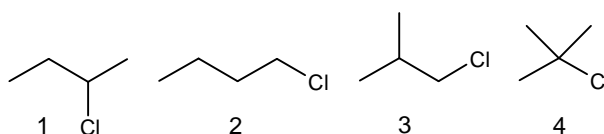
- A) il meccanismo di reazione prevede un'addizione temporanea dell'HBr al doppio legame con successiva isomerizzazione del prodotto
 B) il meccanismo di reazione prevede il riarrangiamento dell'intermedio carbocationico
 C) il meccanismo di reazione prevede il riarrangiamento dell'intermedio carbanionico
 D) il meccanismo di reazione prevede la formazione di uno ione bromonio ciclico intermedio che promuove la formazione dei due isomeri

57. Soluzione

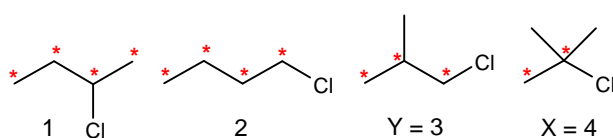
Il doppio legame è adiacente ad un carbonio terziario. Il carbocatione secondario che si forma inizialmente può fare due reazioni che hanno circa la stessa velocità: può legarsi al Br^- formando 2-bromo-3-metilbutano, oppure può riarrangiarsi, formando un carbocatione terziario più stabile, che, reagendo con Br^- , forma il bromuro terziario 2-bromo-2-metilbutano. (Risposta B)



58. Il composto X, con formula molecolare $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, mostra due segnali nello spettro ^{13}C NMR, mentre il composto Y, isomero strutturale di X, mostra 3 segnali. Identifica i composti X e Y tra i seguenti:



- A) X = 2, Y = 4
 B) X = 4, Y = 3
 C) X = 3, Y = 4
 D) X = 2, Y = 1

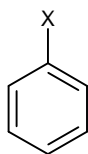
58. Soluzione

Qui a lato sono mostrati i carboni magneticamente distinti delle quattro molecole. La molecola 4 ha solo 2 carboni distinguibili e quindi dà 2 segnali ^{13}C NMR (X = 4). La molecola 3 ha 3 carboni distinguibili e quindi dà 3 segnali ^{13}C NMR (Y = 3). (Risposta B)

59. In 1-4 sono riportate le caratteristiche di quattro diversi sostituenti dell'anello aromatico del benzene.

Individua, la sequenza dei sostituenti che soddisfano nell'ordine i requisiti 1-4:

- 1) il sostituente esercita un effetto elettrondonatore per iperconiugazione, ma non rilascia nè attrae elettroni per risonanza
- 2) il sostituente attrae elettroni sia per effetto induttivo che per risonanza
- 3) nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica il sostituente disattiva l'anello aromatico ed esercita un effetto orto-para orientante
- 4) il sostituente attrae elettroni per effetto induttivo, dona elettroni per risonanza e attiva l'anello nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica



Sostituenti: OH, Br, NO₂, CH₂CH₃

- A) 1 = NO₂; 2 = Br; 3 = CH₂CH₃; 4 = OH
- B) 1 = CH₂CH₃; 2 = NO₂; 3 = Br; 4 = OH
- C) 1 = Br; 2 = CH₂CH₃; 3 = OH; 4 = NO₂
- D) 1 = CH₂CH₃; 2 = OH; 3 = Br; 4 = NO₂

59. Soluzione

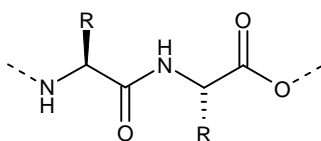
L'effetto elettrondonatore per iperconiugazione è tipico dei sostituenti alchilici, quindi CH₂CH₃.

Il tipico sostituente elettrone-attrattore sia per effetto induttivo che per risonanza è NO₂. (Risposta B)

I tipici sostituenti leggermente disattivanti, ma ancora orto-para orientanti (nelle SEA) sono gli alogeni: Br.

Il tipico sostituente attivante (nelle SEA), orto-para orientante, nonostante la forte elettronegatività, è OH.

60. Il legame ammidico che unisce i residui amminoacidici in una proteina è chiamato legame peptidico. Una caratteristica peculiare è che la rotazione libera intorno al legame peptidico è impedita. Indica la spiegazione più convincente.

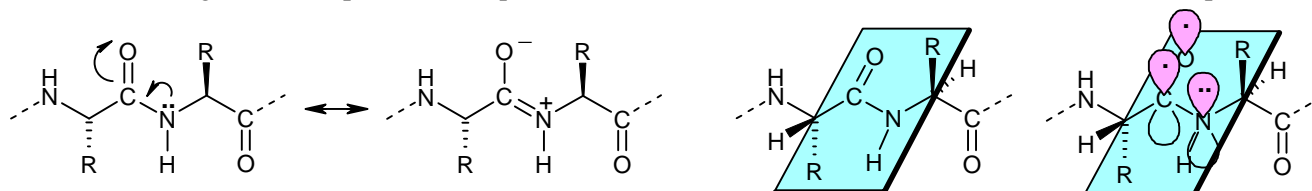


- A) la rotazione è impedita a causa del parziale carattere di doppio legame tra il carbonio carbonilico e l'azoto adiacente
- B) la rotazione è impedita per gli effetti sterici tra le catene laterali (R) di due residui adiacenti
- C) la rotazione è impedita a causa della repulsione elettronica dei doppietti di non legame sull'azoto ammidico e l'ossigeno carbonilico
- D) la rotazione è impedita a causa della formazione di legami a idrogeno intermolecolari

60. Soluzione

Il legame peptidico è planare a causa della risonanza dell'azoto con il carbonile che dà al legame C-N il 40% di carattere di doppio legame e impedisce la libera rotazione attorno a questo legame perchè si perderebbe l'allineamento degli orbitali 2p π , mostrati qui sotto sulla destra.

(Risposta A)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato