

## Giochi della Chimica 2021

### Problemi risolti – Fase regionale – Classe C (28 maggio)

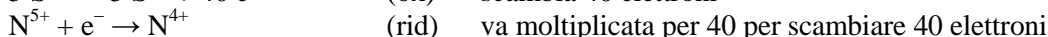
1. Indicare, in ordine sparso, i coefficienti stechiometrici necessari a bilanciare la seguente reazione:



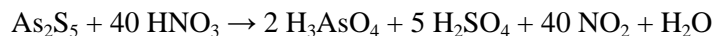
- A) 1, 40, 5, 2, 12, 20  
 B) 40, 1, 5, 2, 12, 40  
 C) 40, 2, 10, 5, 18, 20  
 D) 5, 12, 20, 2, 20, 1

#### 1. Soluzione

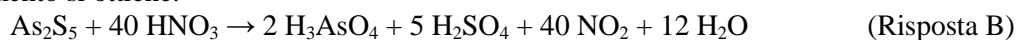
Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 40 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



2. Quale tra le seguenti tecniche di separazione comporta dei passaggi di stato?

- A) filtrazione      B) distillazione      C) cromatografia      D) estrazione

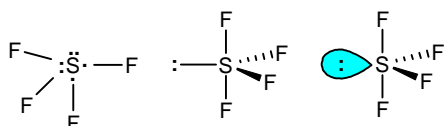
#### 2. Soluzione

Nella distillazione, la soluzione prima evapora per ebollizione, poi condensa. (Risposta B)

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

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

#### 3. Soluzione



Lo zolfo ha 6 elettroni di valenza (come l'ossigeno). Con 4 elettroni lega i 4 atomi di fluoro, gli resta una coppia di elettroni di non legame.

In totale lo zolfo deve sistemare 5 coppie di elettroni (4 di legame e 1 di non legame) e le dispone a bipiramide trigonale. La coppia di non legame (più ingombrante) va disposta nella base triangolare dove ci sono angoli di 120°.

Le quattro posizioni rimaste sono occupate dai 4 atomi di fluoro. La struttura è ad altalena. (Risposta A)

4. La struttura del diamante è caratterizzata da una cella elementare cubica di atomi di carbonio. Sapendo che la lunghezza del legame C–C nel diamante a 25°C è 1,545 Angstrom, indicare il numero di atomi contenuti in una cella elementare

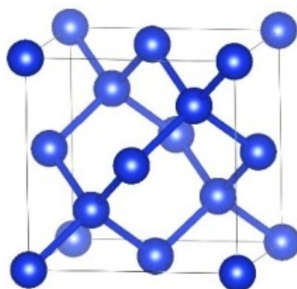
- A) 8      B) 4      C) 17      D) 16

#### 4. Soluzione

In una cella elementare cubica vi è un atomo in ogni vertice a prescindere dalla lunghezza del legame C–C.

Vi sono quindi 8 atomi sui vertici del cubo, ma solo 1/8 di ognuno di loro è interno al cubo, quindi ogni cella elementare contiene un solo atomo. (Risposta X?)

4 bis. Determinare il numero di atomi di carbonio contenuti nella cella elementare del diamante mostrata qui sotto:



- A) 8  
 B) 10  
 C) 14  
 D) 18

**4 bis. Soluzione**

In questa cella elementare si vedono 8 atomi sugli 8 vertici, 6 atomi al centro delle 6 facce e 4 atomi al centro dei 4 tetraedri. Gli atomi interni alla cella sono: 1 sui vertici ( $8 \cdot 1/8$ ), 3 sulle facce ( $6 \cdot 1/2$ ) e 4 interni ai tetraedri. In totale gli atomi interni alla cella sono:  $1 + 3 + 4 = 8$ . (Risposta A)

5. Un parallelepipedo di rame ha i lati di 3,0, 5,8 e 7,0 cm; la densità del rame è  $8,96 \text{ g/cm}^3$ . Calcolare il peso del solido e il numero di atomi di rame.

- A)  $m = 1,09 \text{ kg}$  e  $1,15 \cdot 10^{27}$  atomi  
 B)  $m = 501 \text{ g}$  e  $1,15 \cdot 10^{27}$  atomi  
 C)  $m = 767 \text{ g}$  e  $1,15 \cdot 10^{23}$  atomi  
 D)  $m = 2 \text{ kg}$  e  $2,3 \cdot 10^{25}$  atomi

**5. Soluzione**

Il volume del parallelepipedo è:  $3,0 \cdot 5,8 \cdot 7,0 = 121,8 \text{ cm}^3$ .

Il suo peso è:  $m = d V = 8,96 \cdot 121,8 = 1091 \text{ g} = 1,09 \text{ kg}$ . Le moli di rame sono:  $1091/63,55 = 17,168 \text{ mol}$ .

Gli atomi sono:  $17,168 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,034 \cdot 10^{25}$ . (Risposta X?)

6. Indicare la composizione percentuale del solfato rameico pentaidrato.

- A) Cu 25,45%; S 12,82%; O 57,71%; H 4,008%  
 B) Cu 57,71%; S 12,82%; O 25,45%; H 4,008%  
 C) è presente acqua quindi non si può definire  
 D) Cu 20,10%; S 18,17%; O 53,71%; H 8,008%

**6. Soluzione**

La massa molare del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  è:  $63,55 + 32 + 64 + 5 \cdot 18 = 249,55 \text{ g/mol}$ .

La % di Cu è:  $63,55/249,55 = 25,46\%$ . La % di S è:  $32/249,55 = 12,82\%$ .

La % di O è:  $(9 \cdot 16)/249,55 = 57,70\%$ . La % di H è:  $(10 \cdot 1,008)/249,55 = 4,04\%$ . (Risposta A)

7. 3 moli del composto A non volatile vengono sciolte in un volume di solvente sufficientemente grande da poter considerare la soluzione risultante ideale. Come cambia la tensione di vapore della soluzione ottenuta se ad essa vengono aggiunte 2 moli del composto B, anche esso non volatile, in grado di formare un complesso AB?

A, B ed AB sono tutti solubili nel solvente considerato e la formazione del complesso è energeticamente molto favorita.

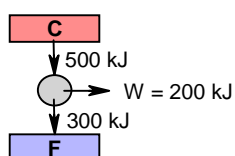
- A) si formerà un precipitato  
 B) la tensione di vapore diminuirà  
 C) la tensione di vapore aumenterà  
 D) la tensione di vapore rimarrà inalterata

**7. Soluzione**

2 moli di A spariscono reagendo con 2 moli di B e sono sostituite da 2 moli di AB. Le moli totali non cambiano: sono ancora 3 (1 mol di A e 2 mol di AB). La frazione molare del solvente non cambia e quindi la tensione di vapore del solvente rimane inalterata. (Risposta D)

8. Un sistema lavora come macchina termica scambiando calore esclusivamente con due serbatoi di calore a temperatura  $T_F$  e a temperatura  $T_C$  (con  $T_{\text{Calda}} > T_{\text{Fredda}}$ ). Dopo aver svolto un numero intero di cicli costituiti da trasformazioni reversibili, il sistema ha scambiato calore per 500 kJ con il serbatoio di calore alla temperatura  $T_C$ , svolgendo 200 kJ di lavoro. Qual è il calore scambiato dal sistema con il serbatoio a  $T_F$ ?

- A) 700 kJ  
 B) 300 kJ  
 C) -300 kJ  
 D) -700 kJ

**8. Soluzione**

L'energia che non viene trasformata in lavoro deve essere ceduta alla sorgente fredda, quindi il calore ceduto è  $500 - 200 = 300 \text{ kJ}$ . Dato che il calore ceduto va considerato col segno negativo, questo calore è:  $-300 \text{ kJ}$ .

Il bilancio energetico in un ciclo deve essere zero:  $500 - 200 - 300 = 0$ . (Risposta C)

9. Rispetto agli altri tipi di catalizzatore, un enzima è:

- A) attivo in un intervallo di temperatura molto più grande      B) molto più economico  
C) molto più selettivo      D) molto più facile da recuperare una volta finita la reazione

### 9. Soluzione

Un enzima è un catalizzatore molto più selettivo rispetto ad altri catalizzatori, infatti, ha una selettività sia di substrato sia di reazione. Un enzima fa reagire un solo substrato (o pochissime molecole simili) e compie una sola reazione a parte casi particolari come l'enzima aconitasi che, nei mitocondri, catalizza la seconda reazione del ciclo di Krebs e, nel citoplasma, è una proteina regolatrice dei livelli del ferro. (Risposta C)

10. La legge cinetica integrata collega:

- A) le concentrazioni dei reagenti (e dei prodotti) al tempo  
B) le concentrazioni dei reagenti a quelle dei prodotti  
C) le concentrazioni dei reagenti (e dei prodotti) alla temperatura  
D) la costante cinetica alla temperatura

### 10. Soluzione

La legge cinetica integrata del I ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  Collega le concentrazioni al tempo. (Risposta A)

11. La costante di equilibrio della reazione:  $A + B \rightarrow C + D$  è 0,43.

Qual è la costante di equilibrio della reazione:  $C + D \rightarrow A + B$ ?

- A) 0,43      B) 2,3      C) -0,57      D) 34

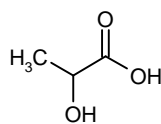
### 11. Soluzione

La  $K_{eq}$  della reazione inversa è  $K^{-1} = [A][B]/[C][D]$ , è il reciproco di quella diretta:  $1/0,43 = 2,3$ . (Risposta B)

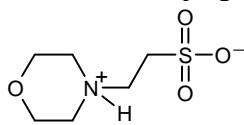
12. Nei laboratori di biologia alcuni acidi sono utilizzati per formare dei tamponi, come:

l'acido lattico ( $K_a = 10^{-3,9}$ ), il MES ( $K_a = 10^{-6,2}$ ), il TAPS ( $K_a = 10^{-8,4}$ ), il CABS ( $K_a = 10^{-10,7}$ ).

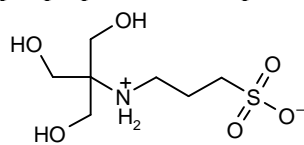
Quale acido (con il suo sale) occorre impiegare per preparare un tampone a  $pH = 7,0$ ?



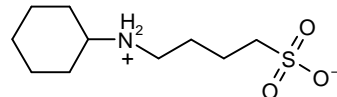
acido lattico



MES



TAPS



CABS

A) acido lattico

B) MES

C) TAPS

D) CABS

### 12. Soluzione

Il  $pK_a$  dell'acido deve essere vicino al  $pH$  da tamponare, quindi, va scelto il MES con  $pK_a$  6,2. (Risposta B)

13. Indicare il  $pH$  di una soluzione ottenuta mescolando 500,0 mL di una soluzione 0,02 M di HCl con 200,0 mL di una soluzione 0,05 M di  $Na_2CO_3$ . (Assumere che i volumi siano additivi).

- A) 8,4      B) 9,4      C) 4,8      D) 6,7

### 13. Soluzione

Le moli di HCl sono:  $0,02 \cdot 500 = 10$  mmol. Le moli di  $Na_2CO_3$  sono:  $0,05 \cdot 200 = 10$  mmol. La reazione, quindi trasforma completamente il carbonato in bicarbonato:  $HCl + Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$ . Il  $pH$  della soluzione si ottiene dalla semisomma delle due  $pK_a$  di  $H_2CO_3$ :  $K_{a1} = 4,2 \cdot 10^{-7}$  ( $pK_{a1} = 6,38$ );  $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$  ( $pK_{a2} = 10,32$ );  $pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2 = (6,38 + 10,32)/2 = 8,4$ . (Risposta A)

14. Una fase solida di massa 2,55 g, costituita da  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  (s) e  $CaCl_2$  (s) è sottoposta ad un riscaldamento a  $180^\circ C$ , per eliminare tutta l'acqua del composto idrato. Si verifica una perdita in peso del 25,0 % (m/m).

Calcolare la percentuale di  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  nella miscela. [P.M. $_{MgCl_2 \cdot 6 H_2O} = 203,31$  u; P.M. $_{CaCl_2} = 110,99$  u]

- A) 58,7      B) 38,4      C) 29,4      D) 46,2

### 14. Soluzione

Le moli di  $H_2O$  in 100g sono:  $25/18 = 1,389$  mol. Le moli di  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  in 100 g sono:  $1,389/6 = 0,2315$  mol. La massa di  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  in 100 g è:  $0,2315 \cdot 203,31 = 47$  g (47%). (Risposta D)

15. Calcolare la costante di equilibrio in acqua del gas Radon  $\text{Rn}_{(g)} \rightarrow \text{Rn}_{(aq)}$  (in M/Pa), sapendo che un'acqua sotterranea in equilibrio con una fase gassosa che contiene 11,2% (v/v) di  $\text{Rn}_{(g)}$  alla pressione totale di  $2,01 \cdot 10^5$  Pa, presenta una concentrazione di  $\text{Rn}_{(aq)}$  pari a 466,3 mg/L. [P.A.<sub>Rn</sub> = 222 u]

- A)  $9,4 \cdot 10^{-8}$  M/Pa  
 B)  $2,2 \cdot 10^{-6}$  M/Pa  
 C)  $6,1 \cdot 10^{-5}$  M/Pa  
 D)  $5,5 \cdot 10^{-7}$  M/Pa

### 15. Soluzione

La pressione parziale del  $\text{Rn}_{(g)}$  è:  $p_{\text{Rn}} = x_{\text{Rn}} \cdot P_{\text{tot}} = 0,112 \cdot 2,01 \cdot 10^5 = 2,25 \cdot 10^4$  Pa. Le moli/L di  $\text{Rn}$  sono:  $0,4663/222 = 2,1 \cdot 10^{-3}$  M. Quindi:  $K_{\text{eq}} = [\text{Rn}_{(aq)}]/p_{\text{Rn}} = 2,1 \cdot 10^{-3}/2,25 \cdot 10^4 = 9,3 \cdot 10^{-8}$  M/Pa. (Risposta A)

16. 8,50 g di  $\text{KNO}_3$  solido sono solubilizzati in 120,0 g di una sua soluzione acquosa al 6,40% (m/m). Calcolare la concentrazione (% m/m) della soluzione ottenuta.

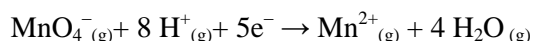
- A) 21,3  
 B) 9,85  
 C) 12,6  
 D) 18,9

### 16. Soluzione

La massa di  $\text{KNO}_3$  aggiunta a 100 g di soluzione è:  $(8,5/120) \cdot 100 = 7,08$  g.

In 100 g di soluzione c'erano 6,4 g di  $\text{KNO}_3$ . Dopo l'aggiunta vi sono:  $7,08 + 6,4 = 13,48$  g di  $\text{KNO}_3$ . La massa della soluzione è diventata:  $100 + 7,08 = 107,08$  g. La percentuale è:  $13,48/107,08 = 12,6\%$ . (Risposta C)

17. Il permanganato di potassio ossida, in ambiente acido, una sostanza Y, di peso molecolare 100,5, secondo la semireazione:



Sapendo che 0,50 moli di  $\text{KMnO}_4$  reagiscono con 1,25 moli di Y, determinare il peso equivalente di Y.

- A) 100,5                      B) 50,3                      C) 33,5                      D) 25,1

### 17. Soluzione

Una mole di  $\text{KMnO}_4$  scambia 5 elettroni con 2,5 moli di Y. Le moli di Y che scambiano un elettrone sono  $2,5/5 = 0,5$  mol. Quindi il peso equivalente è quello di  $0,5 \text{ mol} = 100,5/2 = 50,3$  g/mol. (Risposta B)

18. Una soluzione contenente un anione  $\text{X}^-$  partecipa alle seguenti reazioni:

- a) (con  $\text{AgNO}_3$  0,1 M)  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}_{(s)}$   
 b) (con  $\text{HNO}_3$  0,1 M)  $2 \text{NO}_3^- + 6 \text{X}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{X}_{2(g)} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 c) (con  $\text{FeCl}_3$  0,01 M)  $\text{Fe}^{3+} + \text{X}^- \rightarrow$  nessuna reazione

Indicare l'anione  $\text{X}^-$  sulla base dei prodotti di solubilità e dei potenziali redox delle tabelle in dotazione.

- A)  $\text{Cl}^-$                       B)  $\text{Br}^-$                       C)  $\text{I}^-$                       D)  $\text{SCN}^-$

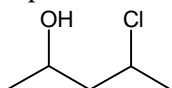
### 18. Soluzione

Tutti e quattro gli anioni danno sali poco solubili con  $\text{Ag}^+$ . Non esiste un gas  $(\text{SCN})_2$  (D errata).

$\text{HNO}_3$  ( $E^\circ = 0,96$  V) alla concentrazione 0,1 M ha  $E = 0,94$  V, quindi può ossidare  $\text{I}^-$  ( $E^\circ = 0,54$  V), ma non ossida  $\text{Br}^-$  ( $E^\circ = 1,08$  V) e nemmeno  $\text{Cl}^-$  ( $E^\circ = 1,36$  V) (A e B errate).

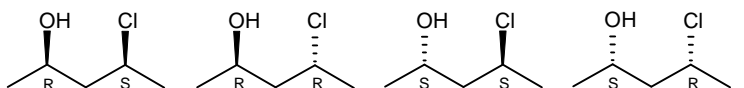
$\text{Fe}^{3+}$  ( $E^\circ = 0,77$  V) alla concentrazione 0,01 M ha  $E = 0,66$  V, così ossida  $\text{I}^-$  (C errata). (Risposta X)

19. Quanti stereoisomeri può generare il 4-cloro-2-pentanololo?



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

### 19. Soluzione



La molecola ha 2 centri stereogenici, quindi i possibili stereoisomeri sono:  $2^{n^{\text{centri}}} = 2^2 = 4$ . (Risposta C)

20. Quale delle seguenti condizioni può aumentare la stabilità di un carbocatione?

- A) la presenza di un sostituito elettron-attrattore in prossimità del centro carico  
 B) la possibilità di delocalizzare la carica  
 C) la presenza in soluzione di un solvente apolare  
 D) nessuna delle precedenti

### 20. Soluzione

Un carbocatione è una specie instabile a causa della sua carica positiva, per questo è stabilizzato da sostituenti elettron-donatori (A errata).

Il carbocatione terzbutilico, per esempio, è stabilizzato da tre gruppi metilici che gli donano elettroni per effetto induttivo e per iperconiugazione. Il carbocatione benzilico è ancora più stabile perchè è legato ad un sistema di doppi legami che gli donano elettroni per risonanza e così delocalizzano la carica positiva. (Risposta B)

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



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

### 21. Soluzione

Le due semireazioni sono:



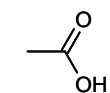
Sommando membro a membro si ottiene:  $\text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Completando il bilanciamento si ottiene:  $\text{Br}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$  (Risposta B)

22. Indicare la formula bruta del solfuro di nitrosile.

- A)  $\text{S}_2(\text{NO})_2$       B)  $(\text{NO})_2\text{S}$       C)  $(\text{NO}_2)_3\text{S}$       D) SNO

### 22. Soluzione



acido acetico



cloruro di acetile



acido nitroso



cloruro di nitrosile

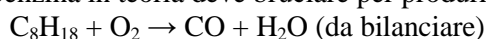
Il cloruro di acetile è il cloruro dell'acido acetico e quindi acetile è l'acido acetico senza l'OH.

Nello stesso modo, il cloruro di nitrosile è il cloruro dell'acido nitroso e quindi nitrosile è l'acido nitroso senza l'OH.

Il solfuro di nitrosile è  $(\text{NO})_2\text{S}$ .

(Risposta B)

23. Un'automobile, nei fumi di scarico, produce CO e  $\text{CO}_2$  in rapporto 1 a 10 in peso. Assumendo per la benzina la formula  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , quale quantità di benzina in teoria deve bruciare per produrre 1 g di CO?



- A) 3,74 g      B) 1,88 g      C) 6,51 g      D) 20,41 g

### 23. Soluzione

Mentre si forma 1 g di CO si formano 10 g di  $\text{CO}_2$ .

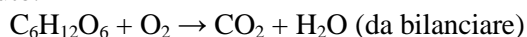
La massa molare di CO è  $12 + 16 = 28$  g/mol. Le moli di CO in 1 g sono  $1/28 = 0,0357$  mol.

La massa molare di  $\text{CO}_2$  è  $12 + 32 = 44$  g/mol. Le moli di  $\text{CO}_2$  in 10 g sono  $10/44 = 0,227$  mol.

Le moli totali CO +  $\text{CO}_2$  sono:  $0,0357 + 0,227 = 0,263$  mol di C. Le moli di  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  sono:  $0,263/8 = 0,0329$  mol.

La massa molare di  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  è:  $8 \cdot 12 + 18 = 114$  g/mol. La massa di  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  è:  $114 \cdot 0,0329 = 3,75$  g. (Risposta A)

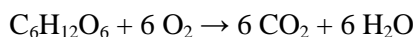
24. Il corpo umano necessita di almeno  $2,09 \cdot 10^{-2}$  mol di  $\text{O}_2$  ogni minuto. Se tutto l'ossigeno è usato per la respirazione cellulare che scinde il glucosio in anidride carbonica e acqua, indica quanti grammi di glucosio consuma il corpo umano ogni minuto.



- A) 0,309 g      B) 3,762 g      C) 0,627 g      D) 22,572 g

### 24. Soluzione

La reazione è:



Le moli di glucosio consumate al minuto sono  $1/6$  di quelle di  $\text{O}_2$ :  $(2,09 \cdot 10^{-2})/6 = 3,483$  mmol.

La massa molare di  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  è:  $6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16 = 180$  g/mol.

La massa di glucosio consumata è:  $0,003483 \cdot 180 = 0,627$  g.

(Risposta C)

25. Il contenuto in peso d'oro puro nell'oro commerciale è misurato in carati. L'oro puro corrisponde a 24 carati. L'oro a 22 carati contiene pertanto 22 parti in peso di oro puro e 2 di rame. Qual è la percentuale in moli dei due metalli nell'oro a 22 carati?

- A) 68% Au, 32% Cu  
 B) 78% Au, 22% Cu  
 C) 88% Au, 12% Cu  
 D) 90% Au, 10% Cu

### 25. Soluzione

Su 24 g di oro a 22 carati, ci sono 22 g di oro e 2 g di rame.

Le moli di Au sono:  $22/197 = 0,1117$  mol. Le moli di Cu sono:  $2/63,55 = 0,0315$  mol.

La % in moli di Au è:  $0,1117/(0,1117 + 0,0315) = 78\%$ .

(Risposta B)

26. Si consideri una reazione la cui legge cinetica è  $v = k[A][B]^2$ . La reazione è:

- A) di ordine 1 rispetto ad A, di ordine 2 rispetto a B e complessivamente di ordine 2  
 B) di ordine 1 rispetto ad A, di ordine 2 rispetto a B, e complessivamente di ordine 3  
 C) di ordine 2 rispetto ad A, di ordine 1 rispetto a B, e complessivamente di ordine 3  
 D) di ordine 2 rispetto ad A, di ordine 2 rispetto a B, e complessivamente di ordine 3

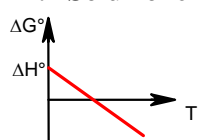
### 26. Soluzione

L'ordine di reazione si valuta nello stesso modo del grado di un monomio. La reazione del problema è di ordine 1 rispetto ad A, di ordine 2 rispetto a B, e complessivamente di ordine 3 (la somma degli esponenti). (Risposta B)

27. Si consideri la reazione:  $N_2O_{4(g)} \rightarrow 2 NO_{2(g)}$ , per la quale  $\Delta H^\circ = 57,2$  kJ. Assumendo che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  siano indipendenti dalla temperatura, si può affermare che:

- A) quando la temperatura aumenta, la costante di equilibrio diminuisce  
 B) quando la temperatura aumenta, la costante di equilibrio aumenta  
 C) quando la temperatura aumenta, la posizione dell'equilibrio non si sposta  
 D) nessuna delle precedenti

### 27. Soluzione



Per la legge dell'equilibrio mobile, in una reazione endotermica ( $\Delta H^\circ > 0$ ), un aumento di temperatura sposta a destra l'equilibrio e, quindi, fa aumentare la  $K_{eq}$ . (Risposta B)

Questo si vede anche dall'equazione  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  mostrata nel grafico qui a fianco.

Se la reazione, in condizioni standard, può andare all'equilibrio ( $\Delta G = \Delta G^\circ = 0$ ) si ha:

$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$ . Se  $\Delta H^\circ$  è positivo, anche  $\Delta S^\circ$  è positivo e la retta ha pendenza negativa (scende).

Un aumento di T fa abbassare  $\Delta G^\circ$  (lo rende più favorevole) e rende più grande la  $K_{eq}$  ( $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ ).

28. In un campione di legno fossile la frazione di  $^{14}C$  (rispetto al carbonio totale) è il 20% rispetto a quella nel legno attuale. Stimare l'età del fossile sapendo che il tempo di dimezzamento del  $^{14}C$  è 5680 anni.

- A)  $1,9 \cdot 10^3$  anni      B)  $1,9 \cdot 10^4$  anni      C)  $1,3 \cdot 10^5$  anni      D)  $1,3 \cdot 10^4$  anni

### 28. Soluzione

(In realtà il tempo di dimezzamento del  $^{14}C$  è 5730 anni). La legge cinetica del I ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A)/t$  Dopo 5680 anni si ha:  $(A_0/A) = 2$  quindi:  $k = \ln 2/5680 = 1,22 \cdot 10^{-4}$

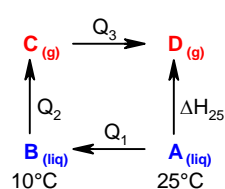
L'età del fossile è:  $t = \ln(A_0/A)/k = \ln(100/20)/1,22 \cdot 10^{-4} = 13000$  anni.

(Risposta D)

29. L'entalpia di evaporazione di  $CS_2$  a  $10^\circ C$  è  $30$  kJ mol $^{-1}$ . La capacità termica molare di  $CS_2$  liquido è  $76,2$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$  e quella di  $CS_2$  gas è  $45,6$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . Calcolare l'entalpia di evaporazione di  $CS_2$  a  $25^\circ C$ .

- A)  $29,5$  kJ mol $^{-1}$       B)  $35,5$  kJ mol $^{-1}$       C)  $25,5$  kJ mol $^{-1}$       D)  $35,5$  kJ mol $^{-1}$

### 29. Soluzione



Il  $\Delta H$  cercato è relativo alla trasformazione A-D e si ottiene dal bilancio energetico del

percorso chiuso A-B-C-D, dato che:  $\Delta H_{25^\circ} = Q_1 + Q_2 + Q_3$

$$Q_1 = c_{(liq)} \Delta T = 76,2 \cdot (-15) = -1143 \text{ J}$$

$$Q_2 = \Delta H_{10^\circ} = 30000 \text{ J}$$

$$Q_3 = c_{(gas)} \Delta T = 45,6 \cdot 15 = 684 \text{ J}$$

$$\Delta H_{25^\circ} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -1143 + 30000 + 684 = 29540 \text{ J/mol.}$$

(Risposta A)

30. Si consideri la reazione:  $2 \text{ICl}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{I}_{2(g)} + 2 \text{HCl}_{(g)}$ . Sono stati ottenuti i seguenti dati cinetici:

Esp.	[ICl] mmol dm <sup>-3</sup>	[H <sub>2</sub> ] mmol dm <sup>-3</sup>	velocità iniziale mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
1	1,0	1,5	$2,5 \cdot 10^{-7}$
2	2,0	1,5	$5,0 \cdot 10^{-7}$
3	2,0	4,5	$15 \cdot 10^{-7}$

Qual è la legge cinetica della reazione?

- A)  $v = k[\text{ICl}][\text{H}_2]$       B)  $v = k[\text{ICl}]^2[\text{H}_2]$       C)  $v = k[\text{ICl}]^2$       D)  $v = k[\text{ICl}][\text{H}_2]^3$

### 30. Soluzione

Se [ICl] raddoppia (esperimenti 1 e 2) la velocità raddoppia, la reazione è del 1° ordine rispetto a ICl:  $v = k[\text{ICl}]$ .

Se [H<sub>2</sub>] triplica (esperimenti 2 e 3) la velocità triplica, la reazione è del 1° ordine rispetto ad H<sub>2</sub>:  $v = k[\text{H}_2]$ .

Quindi la legge cinetica completa è:  $v = k[\text{ICl}][\text{H}_2]$ . (Risposta A)

31. A pressione costante, il potenziale chimico diminuisce all'aumentare della temperatura. La diminuzione è:

- A) maggiore per i solidi rispetto agli altri stati della materia  
 B) maggiore per i solidi ed i liquidi rispetto ai gas  
 C) uguale per tutti gli stati della materia  
 D) maggiore per i gas rispetto agli altri stati della materia

### 31. Soluzione

Il potenziale chimico  $\mu$  si può interpretare come energia libera molare  $G^\circ$ . Dato che vale:  $dG = VdP - SdT$ , a  $P = k$  si ha:  $dG = -SdT$  quindi:  $-dG/dT = S$ . La diminuzione del potenziale con la T è uguale all'entropia e questa è maggiore nei gas dove ogni molecola è libera di muoversi in tutto lo spazio disponibile. (Risposta D)

32. Si vuole utilizzare una macchina termica per produrre 3 kJ di lavoro, prelevando 5 kJ di calore da un serbatoio caldo. La macchina opera, secondo processi reversibili, scambiando calore solo con il serbatoio e con l'ambiente circostante (che funziona da serbatoio freddo e che si può supporre sia a 298 K). Quale deve essere la temperatura del serbatoio caldo?

- A) 475 K      B) 745 K      C) 375 K      D) 573 K

### 32. Soluzione

Il rendimento di una macchina termica ( $\eta = W/Q_{\text{calda}}$ ) che opera con processi reversibili è il rendimento del ciclo

di Carnot e dipende solo dalle due temperature tra cui opera:  $\eta = \frac{W}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F}{Q_C} = \frac{T_C - T_F}{T_C}$  sostituendo:

$$\frac{3}{5} = \frac{T_C - 298}{T_C} \quad \text{da cui:} \quad 3T_C = 5T_C - 1490 \quad 2T_C = 1490 \quad T_C = 745 \text{ K.} \quad (\text{Risposta B})$$

33. Alla temperatura di 293 K il benzene ed il toluene hanno una tensione di vapore di  $1,01 \cdot 10^4$  Pa e  $2,90 \cdot 10^3$  Pa, rispettivamente. Una miscela liquida di benzene e toluene viene inserita in un recipiente precedentemente evacuato e si lascia che evapori parzialmente. All'equilibrio, nel recipiente viene misurata una pressione pari a  $8,30 \cdot 10^3$  Pa. Qual è la frazione molare di benzene nella fase liquida ( $x_B$ ) e nella fase gassosa ( $y_B$ )? Assumere che la miscela si comporti idealmente.

- A)  $x_B = 0,75$ ;  $y_B = 0,75$       B)  $x_B = 0,75$ ;  $y_B = 0,91$   
 C)  $x_B = 0,91$ ;  $y_B = 0,75$       D)  $x_B = 0,91$ ;  $y_B = 0,91$

### 33. Soluzione

In una soluzione binaria ideale la pressione parziale del benzene  $p_B$  è proporzionale alla tensione di vapore  $P_B$  del benzene puro attraverso la sua frazione molare  $x_B$ :  $p_B = x_B P_B$  e così per il toluene:  $p_T = x_T P_T$

Dato che:  $p_B + p_T = P$  si ottiene:  $P = x_B P_B + x_T P_T$

Dato che  $x_B + x_T = 1$  si ottiene:  $P = x_B P_B + (1 - x_B) P_T$        $P = x_B P_B - x_B P_T + P_T$       da cui:

$$P - P_T = x_B (P_B - P_T) \quad \text{Quindi:} \quad x_B = (P - P_T) / (P_B - P_T) \quad x_B = (8,30 \cdot 10^3 - 2,9 \cdot 10^3) / (10,1 \cdot 10^3 - 2,9 \cdot 10^3) = 0,75.$$

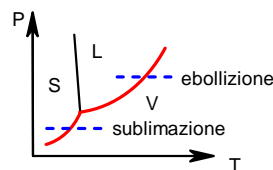
La pressione parziale del benzene è:  $p_B = x_B P_B = 0,75 \cdot 10,1 \cdot 10^3 = 7,575 \cdot 10^3$  Pa;

La frazione molare del benzene in fase gassosa è:  $y_B = p_B / P = 7,575 / 8,3 = 0,91$ . (Risposta B)

34. Si consideri il diagramma P,T di una sostanza pura. Le linee corrispondenti ai processi di sublimazione ed ebollizione hanno pendenza (coefficiente angolare della retta tangente):

- A) la prima positiva, la seconda negativa                      B) entrambe positiva  
C) entrambe negativa    D) la prima negativa, la seconda positiva

### 34. Soluzione



Nel diagramma di stato P,T le due linee rosse di equilibrio tra le fasi, che corrispondono ai processi di sublimazione e di ebollizione, hanno entrambe pendenza positiva.

Questo si deduce anche dall'equazione di Clapeyron:  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$

Nei passaggi di fase Solido  $\rightarrow$  Vapore e Liquido  $\rightarrow$  Vapore l'entropia aumenta ( $\Delta S > 0$ ) Anche il volume aumenta ( $\Delta V > 0$ ), quindi la pendenza della curva di equilibrio di fase ( $dP/dT$ ) deve essere positiva in entrambi i casi. (Risposta B)

35.  $N_2O_4(g)$  e  $NO_2(g)$  hanno entalpia standard di formazione pari a  $9,66 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $33,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , rispettivamente. L'entropia standard di  $N_2O_4(g)$  è  $304,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  mentre quella di  $NO_2(g)$  è  $240,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Indicare il valore della costante d'equilibrio a  $298 \text{ K}$  per la reazione di dissociazione del tetraossido di diazoto in biossido di azoto.

- A) 0,487                      B) 0,314                      C) 0,276                      D) 0,125

### 35. Soluzione

Per la reazione:  $N_2O_4(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$  vale la legge di Hess:  $\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ prodotti} - \Delta H_f^\circ \text{ reagenti}$   
 $\Delta H^\circ = 2 \cdot 33,7 - 9,66 = 57,74 \text{ kJ/mol}$ . Inoltre vale:  $\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{prod.}} - S^\circ_{\text{reag.}} = 2 \cdot 240,4 - 304,3 = 176,5 \text{ J/mol K}$ .

Con questi dati si ricava:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 57740 - 298 \cdot 176,5 = 5143 \text{ J/mol}$ .

La  $K_{\text{eq}}$  si ricava da:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$  da cui:  $\ln K_{\text{eq}} = -\Delta G^\circ/RT = -5143/(8,314 \cdot 298) = -2,076$ .

Quindi:  $K_{\text{eq}} = e^{-2,076} = 0,125$ . (Risposta D)

36. Una reazione di primo ordine ha un'energia di attivazione pari a  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  e un fattore preesponenziale pari a  $5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Calcolare a quale temperatura il tempo di semitrasformazione è di 24 ore.

- A) 298 K                      B) 278 K                      C) 315 °C                      D) 315 K

### 36. Soluzione

La legge cinetica del 1° ordine è:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A)/t$  dopo  $t_{1/2}$  (24 h) si ha:  $(A_0/A) = 2$   
Quindi:  $k = (\ln 2)/(24 \cdot 3600) = 8,023 \cdot 10^{-6}$

Dall'equazione di Arrhenius sulla k di velocità:  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$  si ricava:  $e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{k}{A}$  quindi:  $\frac{E_a}{RT} = \ln \frac{A}{k}$

da cui:  $T = \frac{E_a}{R \ln(A/k)} = \frac{100000}{8,314 \cdot \ln(5 \cdot 10^{13} / 8,023 \cdot 10^{-6})} = 278 \text{ K}$ . (Risposta B)

37. All'interno di un contenitore di  $3,0 \text{ m}^3$ , si bruciano  $5,00 \text{ kg}$  di etano in presenza di aria in quantità stechiometrica a  $200 \text{ °C}$ . La reazione procede a completezza e si producono esclusivamente biossido di carbonio ed acqua. Calcolare la pressione all'interno del contenitore alla fine della reazione ( $P_1$ ). Il contenitore viene in seguito raffreddato a  $18 \text{ °C}$ . Quale valore assume la pressione ( $P_2$ )?

- A)  $P_1 = 2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ ;  $P_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$                       B)  $P_1 = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $P_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
C)  $P_1 = 4 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ ;  $P_2 = 2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$                       D)  $P_1 = 2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ ;  $P_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

### 37. Soluzione

La reazione è:  $C_2H_6 + 3,5 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$

La massa molare di  $C_2H_6$  è:  $12 \cdot 2 + 6 = 30 \text{ g/mol}$ . Le moli di etano sono:  $5000/30 = 166,7 \text{ mol}$ .

Le moli di  $O_2$  consumate sono:  $166,7 \cdot 3,5 = 583,3 \text{ mol}$ . Se  $O_2$  è il 21% dell'aria, l'aria rimasta ( $N_2$ ) è il 79% cioè:  $583,3 \cdot (79/21) = 2194,4 \text{ mol}$  di  $N_2$ . Le moli formate ( $CO_2 + H_2O$ ) sono 5 volte quelle consumate di etano, quindi:  $166,7 \cdot 5 = 833,3 \text{ mol}$  di  $CO_2$  e  $H_2O$ . Le moli totali finali ( $N_2 + CO_2 + H_2O$ ) sono:  $2194,4 + 833,3 = 3028 \text{ mol}$ .

La pressione a  $200 \text{ °C}$  ( $473 \text{ K}$ ) è:  $P_1 = nRT/V = (3028 \cdot 0,0821 \cdot 473)/3000 = 39,19 \text{ atm} \cdot (1,013 \cdot 10^5) = 4 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ .

A  $18 \text{ °C}$  l'acqua condensa, quindi le moli di  $CO_2$  sono:  $166,7 \cdot 2 = 333,3 \text{ mol}$  di  $CO_2$ .

Le moli totali finali ( $N_2 + CO_2$ ) sono:  $2194,4 + 333,3 = 2528 \text{ mol}$ . La pressione  $P_2$  a  $18 \text{ °C}$  ( $291 \text{ K}$ ) è:

$P_2 = nRT/V = (2528 \cdot 0,0821 \cdot 291)/3000 = 20,13 \text{ atm} \cdot (1,013 \cdot 10^5) = 2,04 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ . (Risposta C)



38. La reazione:  $2A + B \rightarrow \text{Prodotti}$  procede secondo il seguente meccanismo:



dove AB è un intermedio di reazione. La legge cinetica compatibile con questo meccanismo è:

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

### 38. Soluzione

La velocità di reazione è quella dello stadio lento:  $v = k[AB][A]$ . La concentrazione  $[AB]$  dipende dall'equilibrio della prima reazione  $K = [AB]/[A][B]$ , quindi,  $[AB] = K[A][B]$ . La velocità diventa:  $v = k[A]^2[B]$ . (Risposta D)

39. Un gas con comportamento ideale viene compresso a temperatura costante. Cosa si può prevedere riguardo alla variazione della sua energia interna?

- A) la risposta dipende dalla temperatura a cui si esegue il processo    B) diminuisce  
C) aumenta    D) non varia

### 39. Soluzione

In una compressione isoterma il lavoro subito dal gas corrisponde al calore che questo deve cedere per restare alla temperatura T. L'energia interna del gas rimane costante:  $\Delta U = Q + W = 0$ . (Risposta D)

40. L'entalpia di fusione di un composto al suo punto di fusione ( $146^\circ\text{C}$ ) è pari a  $32 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcolare l'entropia di fusione alla stessa temperatura.

- A)  $100 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
B)  $219 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
C)  $219 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
D)  $100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

### 40. Soluzione

La T di fusione è  $146 + 273 = 419 \text{ K}$ . Durante la fusione, le due fasi sono in equilibrio, quindi:  $\Delta G = 0$

Si ha quindi:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  da cui  $\Delta H = T\Delta S$  cioè:  $\Delta S = \Delta H/T = 32000/419 = 76,4 \text{ J/mol K}$ (?)

Probabilmente l'entalpia di fusione non era  $32 \text{ kJ/mol}$ , ma  $42 \text{ kJ/mol}$  (il dato nel problema va corretto)

In questo caso si avrebbe:  $\Delta S = \Delta H/T = 42000/419 = 100 \text{ J/mol K}$ . (Risposta D?)

41. Calcolare le moli di butano e di acetilene in una miscela, sapendo che dalla loro combustione completa si ottengono  $8,0$  moli di  $\text{CO}_2(\text{g})$  e si consumano  $18,0$  moli di  $\text{O}_2(\text{g})$ , secondo le reazioni (da bilanciare):



- A)  $2,0$  moli  $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ ,  $3,0$  moli  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$   
B)  $2,8$  moli  $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ ,  $1,5$  moli  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$   
C)  $3,0$  moli  $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ ,  $4,0$  moli  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$   
D)  $1,0$  moli  $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ ,  $2,0$  moli  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$

### 41. Soluzione

Le reazioni sono:  $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + 6,5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{ CO}_2(\text{g}) + 5 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$      $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2,5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Se le moli di butano sono x e quelle di acetilene sono y, si ottiene:  $4x + 2y = 8$  e  $6,5x + 2,5y = 18$

Solo la risposta D è in accordo con la prima equazione ( $4 \cdot 1 + 2 \cdot 2 = 8$ ), ma la risposta D non consuma  $18 \text{ O}_2$ , consuma invece:  $6,5 \cdot 1 + 2,5 \cdot 2 = 11,5$  moli di  $\text{O}_2$  (il dato del problema va corretto). (Risposta D?)

42. Per quale motivo il peso atomico del fluoro F ( $18,998403 \text{ u}$ ) si riporta con un elevato numero di cifre decimali, mentre elementi come il piombo Pb ( $207,2 \text{ u}$ ) presentano pesi atomici con poche cifre decimali?

- A) i pesi atomici elevati sono difficili da misurare  
B) elementi come F hanno pochi isotopi, con abbondanza relativa nota  
C) i metalli sono presenti nel nucleo della Terra, di cui non si conosce la composizione esatta  
D) l'abbondanza di elementi come il fluoro non si modifica perché sono poco usati nei processi industriali

### 42. Soluzione

Elementi come il fluoro F hanno pochi isotopi, con abbondanza relativa nota, mentre il Pb si trova nella catena di decadimento di elementi radioattivi e la sua composizione isotopica può variare. (Risposta B)

43. Calcolare la concentrazione molare di una soluzione di  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  sapendo che 50,0 mL sono titolati con 13,50 mL di HCl 0,0572 M, utilizzando come indicatore la fenolftaleina (viraggio pH = 10,7).

- A) 0,0955 M      B) 0,00515 M      C) 0,0154 M      D) 0,0077 M

#### 43. Soluzione

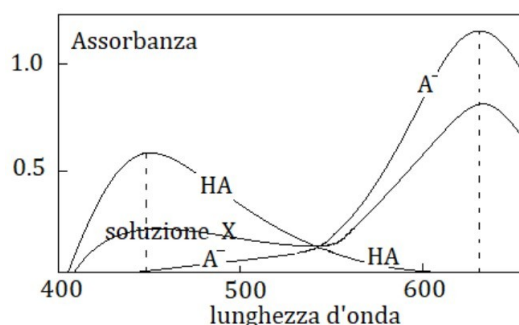
Il secondo e il terzo  $\text{pK}_a$  dell'acido fosforico sono:  $\text{pK}_{a2} = 7,2$  e  $\text{pK}_{a3} = 12,4$  e quindi, con fenolftaleina che vira intorno a pH 9, HCl può titolare solo il primo equivalente ( $\text{pK}_{a3} = 12,4$ ):  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Le moli di HCl coincidono con quelle di  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Le moli di HCl sono:  $n = M V = 0,0572 \cdot 13,5 = 0,772$  mmol.

La molarità di  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  è:  $0,772/50 = 0,0154$  M.

(Risposta C)

44. Calcolare il pH di una soluzione X, contenente l'indicatore acido-base HA/A (costante acida  $K_a = 10^{-8,2}$ ) dal suo spettro VIS (Figura), sapendo che presenta un'assorbanza a 446 nm pari a 0,212 e che l'assorbanza a 625 nm è 0,712 (con un cammino ottico di 1 cm). La forma indissociata dell'indicatore HA ha un coefficiente di estinzione molare a 446 nm pari a 582, mentre la forma  $\text{A}^-$  ha un coefficiente di estinzione molare a 625 nm pari a 1150. L'equilibrio dell'indicatore HA è il seguente:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   $K_a = 10^{-8,2}$



- A) 6,8  
B) 7,5  
C) 9,1  
D) 8,4

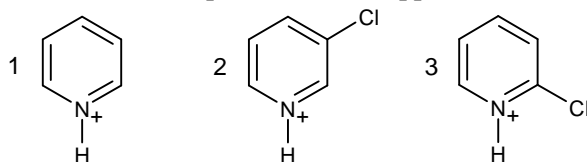
#### 44. Soluzione

Dalla legge di Beer:  $A = \epsilon b C$  si ottiene:  $C = A/\epsilon b$  con  $b = 1$  cm si ha:  $C = A/\epsilon$

Nella soluzione X si ha:  $[\text{HA}] = 0,212/582 = 3,64 \cdot 10^{-4}$  M       $[\text{A}^-] = 0,712/1150 = 6,19 \cdot 10^{-4}$  M.

Il pH della soluzione tampone X è:  $\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-] = 8,2 - \log (3,64/6,19) = 8,4$ . (Risposta D)

45. Elencare in ordine decrescente di acidità le specie 1, 2, e 3 rappresentate in figura.



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

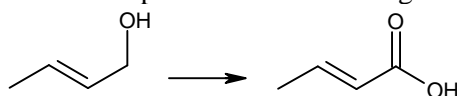
#### 45. Soluzione

La specie più acida è quella con la carica positiva più instabile che perde per prima  $\text{H}^+$  per diventare neutra.

Le specie più acide, e quindi meno stabili, sono 2 e 3: il cloro elettronegativo destabilizza la carica + per effetto

induttivo (B e D errate). Nella molecola 3 il cloro è più vicino (in orto) e dovrebbe destabilizzare di più, ma il Cl in orto può stabilizzare la carica + per risonanza, anche se in modo debole perchè ha orbitali 3p troppo grandi rispetto ai 2p del carbonio. Quindi la specie più acida è 2 che destabilizza per effetto induttivo e non stabilizza per risonanza, poi viene 3 e infine 1. (Risposta C)

46. Quale dei seguenti reattivi deve essere usato per fare avvenire la seguente reazione?



- A)  $\text{NaBH}_4$       B)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$       C)  $\text{CO}_2$  e  $\text{OH}^-$       D)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato a caldo

#### 46. Soluzione

Per ossidare un alcol ad acido carbossilico serve un ossidante come l'acido cromico (bicromato e  $\text{H}^+$ ) o il permanganato, quest'ultimo, però, ossiderebbe anche il doppio legame. (Risposta B)

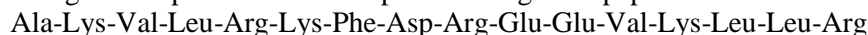
47. La risoluzione di una miscela racemica può essere effettuata tramite:

- A) distillazione frazionata
- B) analisi polarimetrica
- C) ultrafiltrazione
- D) cromatografia chirale

#### 47. Soluzione

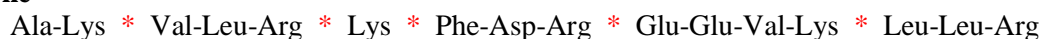
Gli enantiomeri di una miscela racemica hanno le stesse proprietà chimiche e fisiche quindi non si possono separare per distillazione o con una semplice cromatografia. Se però, in cromatografia, si usa una fase stazionaria chirale, uno dei due enantiomeri è più trattenuto dell'altro e può essere separato. (Risposta D)

48. La tripsina è un enzima in grado di scindere peptidi e proteine idrolizzando selettivamente i legami peptidici formati dal gruppo funzionale acilico dei residui di arginina (Arg) e lisina (Lys). In base a quanto detto prevedere quante molecole saranno generate per idrolisi con tripsina del seguente peptide:



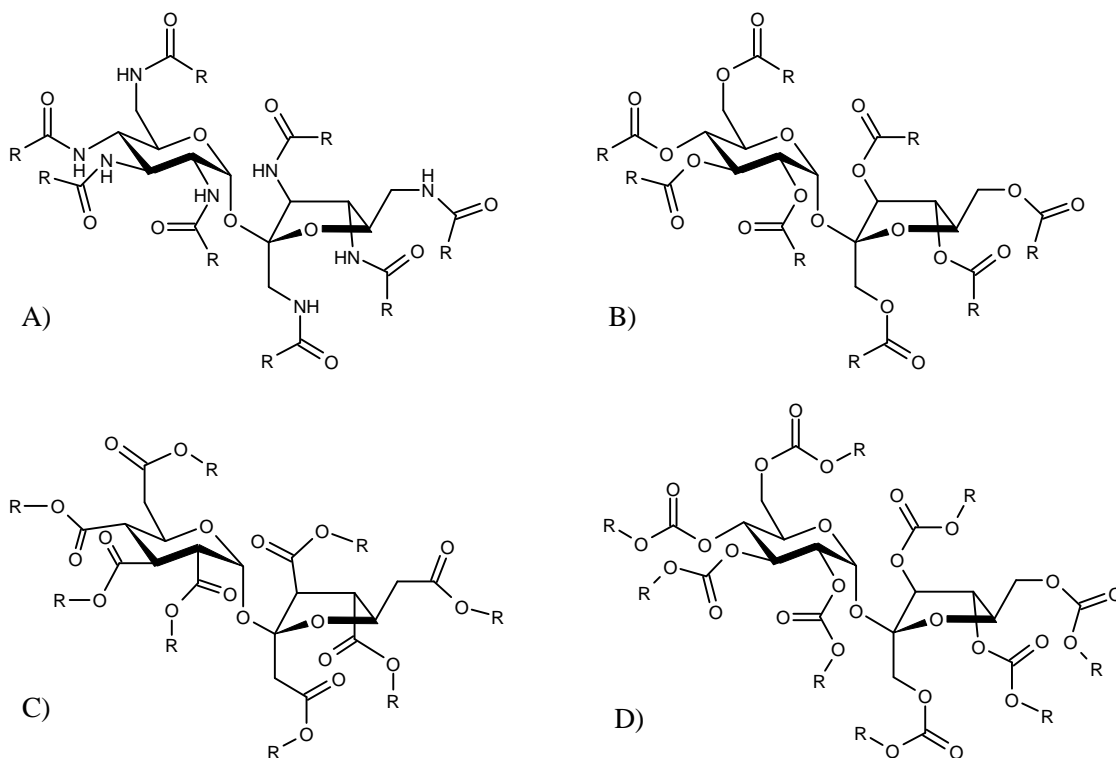
- A) 4
- B) 5
- C) 6
- D) 7

#### 48. Soluzione



Nel peptide ci sono 5 punti di taglio (\*) per la tripsina e quindi si formano 6 frammenti. (Risposta C)

49. L'olestra è un poliesteri semisintetico ottenuto dalla reazione di esterificazione di acidi grassi con il saccarosio. Individuare quale delle seguenti molecole è l'olestra:



#### 49. Soluzione

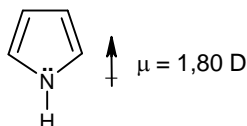
La struttura del saccarosio è disegnata in modo corretto in tutte quattro le risposte.

Nella molecola A sul saccarosio sono legati gruppi amminici e non alcolici che formano ammidi e non esteri con gli acidi grassi (A errata).

Nella molecola C sul saccarosio sono legati carbossili e non alcoli e quindi i legami estere sono rovesciati: acido dalla parte del saccarosio e alcol dalla parte dell'acido grasso (C errata).

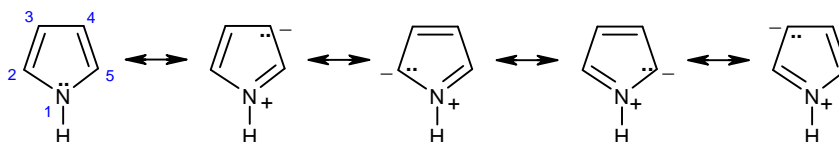
Nella molecola D ci sono carbonati invece di esteri (D errata). La molecola corretta è B. (Risposta B)

50. Il pirrolo ha un momento dipolare che indica un eccesso di densità elettronica sui carboni dell'anello. Come si può spiegare la sua alta reattività nelle sostituzioni elettrofile aromatiche?



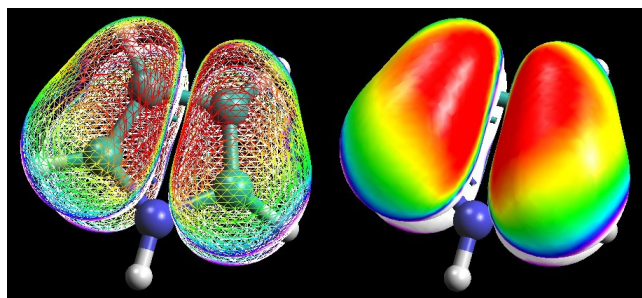
- A) la presenza dell'azoto aumenta l'aromaticità del pirrolo  
 B) l'effetto elettron-donatore per risonanza dell'azoto rende l'anello più nucleofilo  
 C) l'effetto elettron-attrattore dell'azoto rende l'anello più elettrofilo  
 D) l'ibridazione  $sp^3$  dell'azoto rende il suo doppietto elettronico più disponibile ad essere condiviso sull'anello

### 50. Soluzione

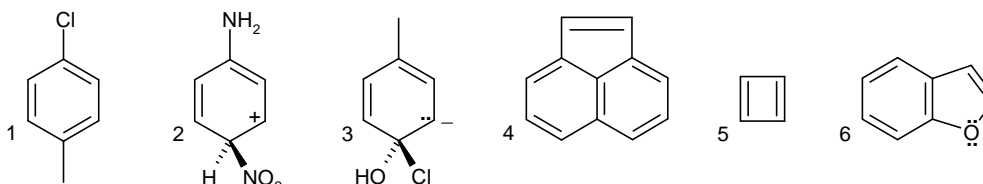


L'azoto è elettron-donatore per risonanza e rende l'anello del pirrolo più negativo e quindi più nucleofilo.

Delle 5 forme limite di risonanza del pirrolo, 4 hanno una carica positiva sull'azoto e negativa nell'anello. Anche se queste forme limite sono meno stabili di quella senza separazione di carica, possono giustificare l'eccesso di carica negativa nell'anello che lo rende molto reattivo nelle sostituzioni elettrofile. Le posizioni più reattive sono la 2 e la 5 nelle quali la carica negativa è più vicina ad N elettronegativo che la stabilizza per effetto induttivo. Nell'immagine qui a lato, realizzata con ArgusLab, è mostrato l'orbitale HOMO del pirrolo mappato con la carica elettrostatica (il colore è più rosso dove la carica della molecola è più negativa). (Risposta B)



51. Quali delle seguenti specie sono aromatiche?



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

### 51. Soluzione

Un anello aromatico è planare, formato da atomi ibridati  $sp^2$  che, con il loro orbitale  $p$ , formano un sistema di orbitali  $\pi$  coniugati che deve contenere un numero speciale di elettroni dato dalla formula  $4n + 2$  (2, 6, 10, 14, ...).

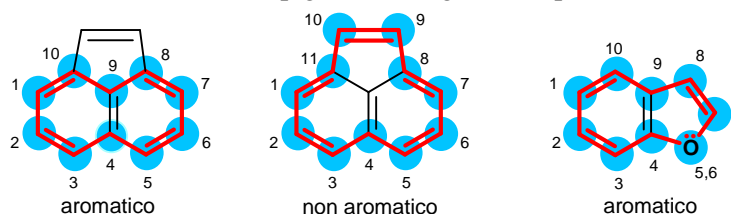
Gli anelli 2 e 3 non sono aromatici perché contengono un atomo con ibridazione  $sp^3$  tetraedrica. (A errata)

Anche l'anello 5 non è aromatico perché contiene 4 elettroni  $\pi$  (B e C errate).

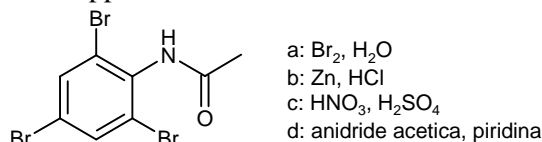
L'anello 1 è aromatico, è un anello benzenico con 6 elettroni  $\pi$ .

La molecola 4 è aromatica, contiene più anelli, due sono anelli benzenici, aromatici, che, insieme, costituiscono un naftalene, aromatico (10 elettroni  $\pi$ ), mentre l'anello più esterno ha 11 elettroni  $\pi$  e non è aromatico.

La molecola 6 è aromatica: ciascuno dei due anelli è aromatico con 6 elettroni  $\pi$ , ma è aromatico anche l'anello più grande con 9 atomi e 10 elettroni nel sistema  $\pi$  coniugato. (Risposta D)



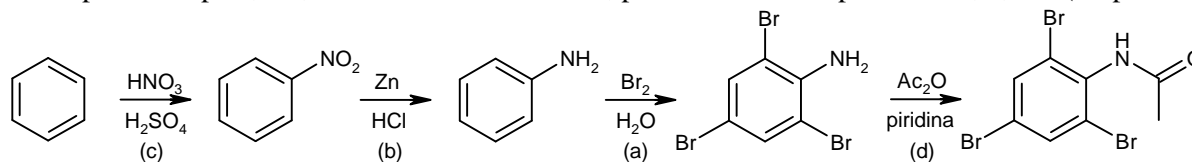
52. La 2,4,6-tribromoacetanilide si può preparare dal benzene tramite una serie di reazioni le cui condizioni sono riportate sotto. In quale sequenza vanno applicate le reazioni?



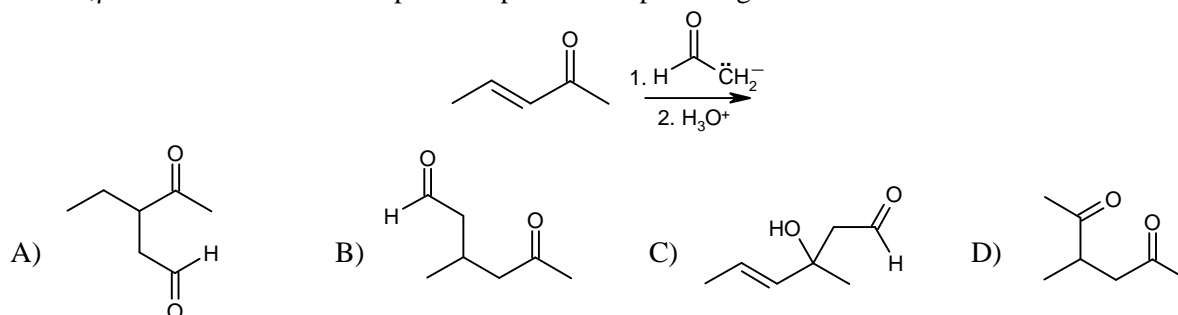
- A) c, b, a, d      B) c, a, b, d      C) c, d, a, b      D) c, b, d, a

### 52. Soluzione

Per dirigere l'ingresso dei tre atomi di bromo serve un forte gruppo orto-para orientante. Questo può essere sia il gruppo amminico dell'anilina, come nelle reazioni mostrate qui sotto (c, b, a, d), ma può essere anche l'azoto dell'acetanilide (c, b, d, a). Questo azoto è meno attivante di quello dell'anilina a causa della risonanza non solo verso l'anello, ma anche verso il carbonile. Per questo l'acetanilide con 1 mole di Br<sub>2</sub> può essere bromurata una sola volta in posizione para, ma, con altre due moli di Br<sub>2</sub>, può bromurarsi in posizione 2, 4, 6. (Risposta A e D?)

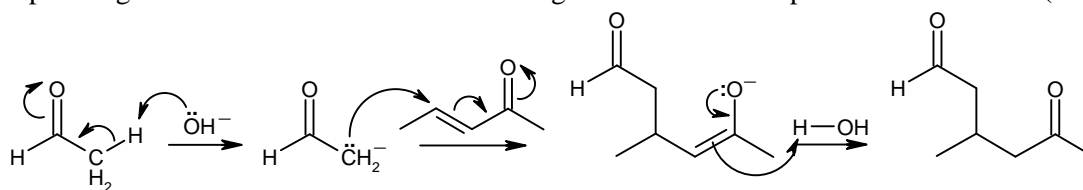


53. La reazione di Michael è un esempio di addizione nucleofila coniugata di un anione enolato su un sistema carbonilico  $\alpha,\beta$ -insaturo. Identificare il prodotto prevedibile per la seguente reazione di Michael.

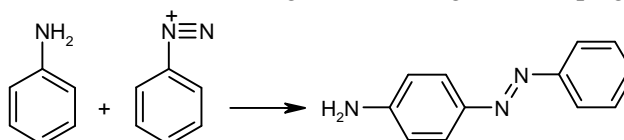


### 53. Soluzione

Aggiungendo goccia a goccia l'acetaldeide alla soluzione basica del chetone  $\alpha,\beta$ -insaturo, l'enolato dell'aldeide può reagire col chetone con un attacco coniugato sul carbonio in posizione beta. (Risposta B)



54. Lo ione arenidiazonio reagisce come elettrofilo nelle sostituzioni elettrofile aromatiche solo con gli anelli benzenici fortemente attivati (fenoli, aniline, etc.). Scegliere tra le seguenti, la spiegazione più adeguata:

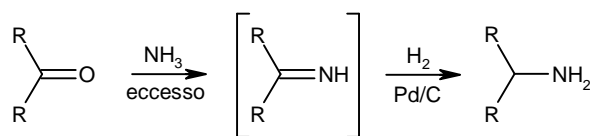


- A) la reazione avviene in fase solida  
B) lo ione arenidiazonio è un elettrofilo forte  
C) lo ione arenidiazonio è un elettrofilo debole  
D) gli anelli fortemente attivati sono molto solvatati

### 54. Soluzione

Ci sono due motivi per spiegare perchè i sali di diazonio reagiscono solo con anelli fortemente attivati. Il primo è perchè i sali di diazonio sono elettrofili deboli, il secondo è perchè devono essere fatti reagire a bassa temperatura (5 °C) dato che sono instabili e possono perdere azoto per semplice riscaldamento. (Risposta C)

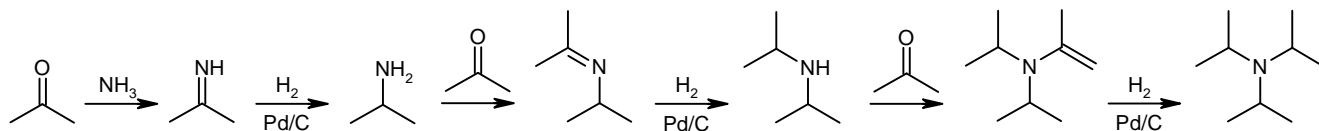
55. La sintesi di ammine primarie si può effettuare sfruttando la reazione di amminazione riduttiva, facendo reagire un'aldeide o un chetone con ammoniaca in eccesso in condizioni riducenti, ad esempio con l'idrogenazione catalitica. Quale prodotto si otterrebbe se la reazione fosse condotta in eccesso di composto carbonilico?



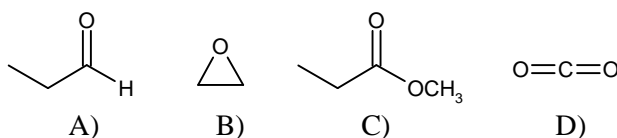
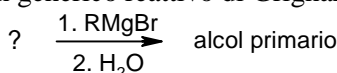
- A) un'amide  
B) un'amminoalcol  
C) un'enammina  
D) un'ammina terziaria

### 55. Soluzione

Se non si usasse un eccesso di ammoniaca, il chetone iniziale sarebbe ancora presente dopo la prima riduzione e potrebbe reagire con l'ammina primaria appena formata. Questo porterebbe alla formazione anche di un po' di ammina secondaria accanto all'ammina primaria che si voleva ottenere. Se la quantità di chetone fosse ancora maggiore, si arriverebbe anche alla formazione di un'ammina terziaria. (Risposta D)

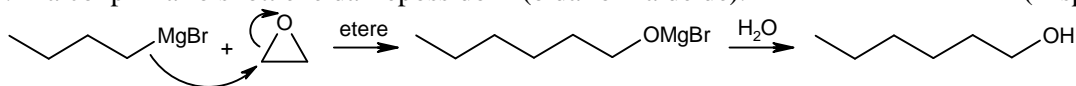


56. I reattivi di Grignard (RMgX) possono essere utilizzati per la sintesi di alcoli. Quale dei seguenti composti produrrà un alcol primario reagendo con un generico reattivo di Grignard?

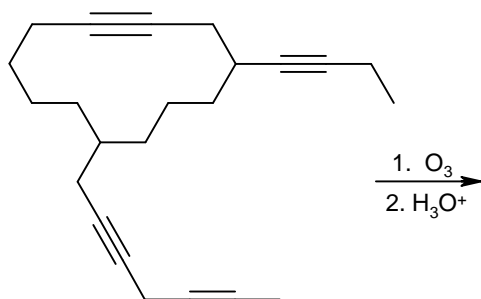


### 56. Soluzione

L'aldeide A produce un alcol secondario, l'estere C produce un alcol terziario, la CO<sub>2</sub> D produce un acido carbossilico. L'alcol primario si ottiene dall'epossido B (o da formaldeide). (Risposta B)



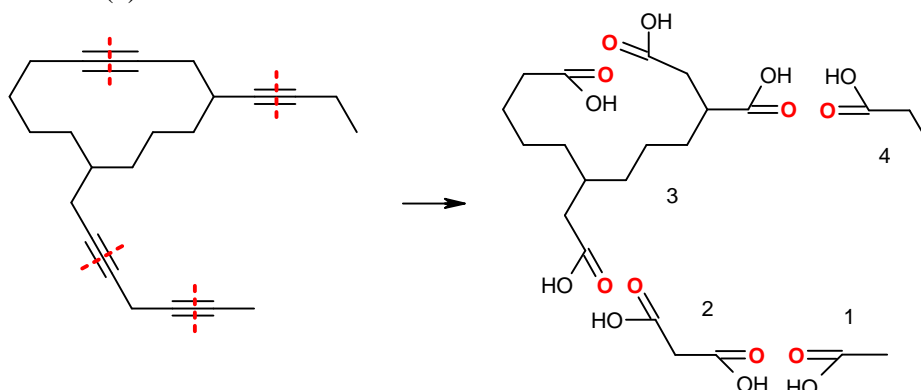
57. La reazione di scissione ossidativa degli alchini con ozono produce acidi carbossilici. Sottoponendo il seguente composto ad ozonolisi individuare i prodotti di reazione prevedibili.



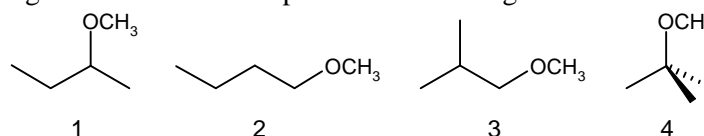
- A) acido acetico, un acido bicarbossilico e due acidi tricarbossilici.  
B) acido formico, acido propanoico, un acido bicarbossilico e un acido tricarbossilico.  
C) acido acetico, acido propanoico, un acido bicarbossilico e un acido tetracarbossilico.  
D) acido formico, acido acetico, un acido bicarbossilico e un acido tetracarbossilico.

**57. Soluzione**

Dall'ozonolisi della molecola data si ottiene acido acetico (1), acido propanoico (4), un acido bicarbossilico (2) e un acido tetracarbossilico (3). (Risposta C)



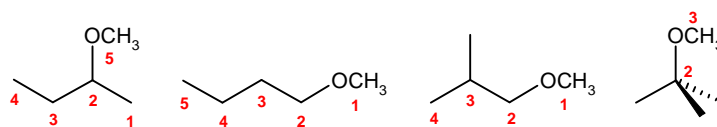
**58.** Il composto X, di formula molecolare  $C_5H_{12}O$ , mostra 3 segnali nello spettro  $^{13}C$  NMR, mentre il composto Y, isomero di X, mostra 4 segnali. Identifica i composti X e Y tra i seguenti:



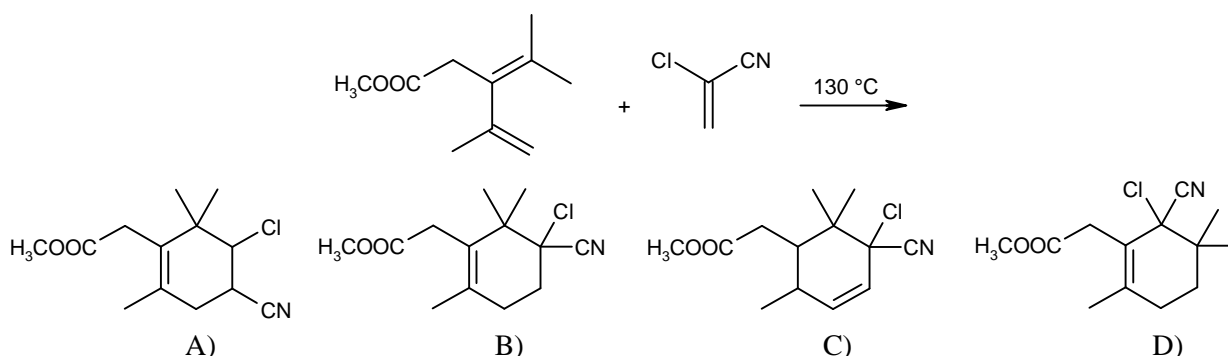
- A) X = 3, Y = 2  
 B) X = 4, Y = 3  
 C) X = 3, Y = 4  
 D) X = 4, Y = 1

**58. Soluzione**

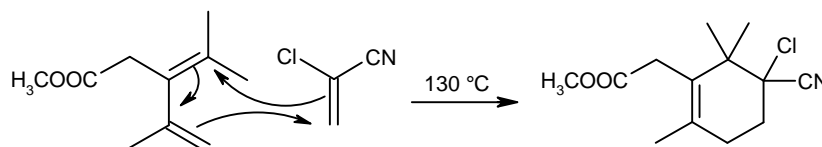
Il composto X dà 3 segnali, quindi ha solo 3 carboni magneticamente distinguibili: è il numero 4. Il composto Y dà 4 segnali, quindi ha solo 4 carboni magneticamente distinguibili: è il numero 3. Quindi X = 4; Y = 3. (Risposta B)



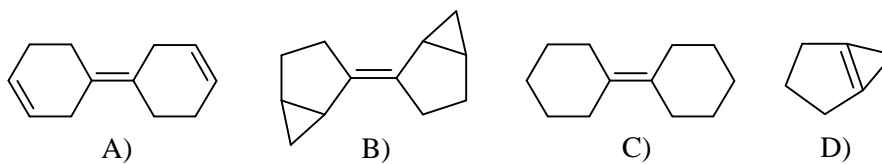
**59.** La preparazione di un intermedio nella sintesi del farmaco antitumorale Taxolo sfrutta la reazione di Diels-Alder. Sulla base dei reagenti utilizzati, individuare il prodotto della reazione seguente.

**59. Soluzione**

Si forma il prodotto B. Il diene attacca il doppio legame dell'alchene sul carbonio beta parzialmente positivo a causa della risonanza col nitrile. (Risposta B)



**60.** La reazione di un alchene Y con  $\text{OsO}_4$  e successivamente con  $\text{H}_2\text{O}_2$  produce un diolo, che è poi sottoposto a scissione ossidativa con  $\text{HIO}_4$ , ottenendo come unico prodotto un chetone ciclico non sostituito di formula molecolare  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ . Individua tra le seguenti molecole l'alchene Y.



**60. Soluzione**

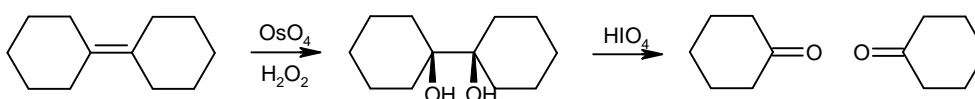
Il trattamento con  $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  trasforma il doppio legame dell'alchene in un diolo sin. Il successivo trattamento con acido periodico taglia il legame tra i due carboni alcolici formando due chetoni. Le due reazioni in sequenza sono equivalenti ad una ozonolisi.

La molecola A è errata perchè sarebbe tagliata da  $\text{OsO}_4$  anche sui doppi legami degli anelli.

La molecola B è errata perchè il chetone finale avrebbe tre insaturazioni:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ .

La molecola D è errata perchè formerebbe un dichetone.

La sola molecola che forma il chetone ciclico  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , cicloesanoone, è la molecola C. (Risposta C)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato