

## Giochi della Chimica 2022 Problemi risolti – Fase Nazionale – Classe C

1. In accordo con la teoria VSEPR, la geometria della molecola  $CF_4$  sarà:  
 A) tetraedrica distorta                                  B) quadrata-planare  
 C) tetraedrica    D) nessuna delle precedenti

### 1. Soluzione

La molecola  $CF_4$  è del tutto simile a  $CCl_4$  e a  $CH_4$ , pertanto è tetraedrica. (Risposta C)

2. Quali orbitali ibridi sono utilizzati dall'atomo di azoto in  $NH_3$ ?  
 A)  $s^2p^2$                                   B)  $sp^3$                                   C)  $sp^2d$                                   D)  $p^3d$

### 2. Soluzione

L'azoto in  $NH_3$  deve alloggiare 4 coppie di elettroni, 3 di legame e una di non legame. Non fa doppi legami, quindi non conserva orbitali p puri. Rimescola i 4 orbitali del livello e ottiene 4 ibridi  $sp^3$ . In un orbitale pone la coppia di non legame, negli altri tre orbitali  $sp^3$  pone le coppie di legame.  $NH_3$  è piramidale trigonale. (Risposta B)

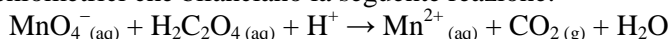
3. Una miscela di  $AlCl_3$  e  $CrCl_3$  di massa 3,556 g è completamente dissolta in acqua e lo ione cloruro è precipitato quantitativamente con una soluzione di  $AgNO_3$ . La massa di  $AgCl$  ottenuta è 10,144 g. Calcolare la composizione della miscela.

- A) 1,112 g  $AlCl_3$ ; 2,444 g  $CrCl_3$   
 B) 2,678 g  $AlCl_3$ ; 0,878 g  $CrCl_3$   
 C) 1,339 g  $AlCl_3$ ; 2,217 g  $CrCl_3$   
 D) 0,964 g  $AlCl_3$ ; 2,592 g  $CrCl_3$

### 3. Soluzione

La massa molare di  $AlCl_3$  è:  $26,98 + 35,45 \cdot 3 = 133,33$  g/mol. La MM di  $CrCl_3$  è:  $52 + 35,45 \cdot 3 = 158,35$  g/mol  
 La massa molare di  $AgCl$  è:  $107,87 + 35,45 = 143,32$  g/mol. Le moli di  $AgCl$  sono:  $10,144/143,32 = 70,78$  mmol  
 Le moli totali di  $AlCl_3$  e  $CrCl_3$  sono  $1/3 = 70,78/3 = 23,59$  mmol  
 Chiamando x le mmoli di  $AlCl_3$ , le mmoli di  $CrCl_3$  sono  $23,59 - x$   
 Il bilancio di massa è:                    massa di  $AlCl_3$  + massa di  $CrCl_3$  = 3556 mg  
 $133,33x + 158,35(23,59 - x) = 3556$                      $133,33x - 158,35x = 3556 - 3735,48$                      $25,02x = 179,48$   
 da cui:     $x = 7,17$  mmol di  $AlCl_3$ . La massa di  $AlCl_3$  è  $7,17 \cdot 133,33 = 0,956$  g. (Risposta D)

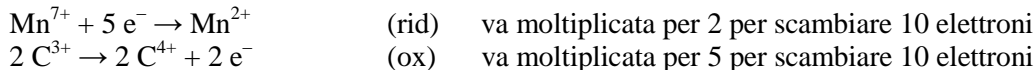
4. Indicare i coefficienti stechiometrici che bilanciano la seguente reazione:



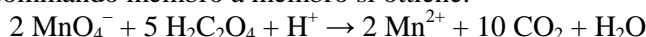
- A) 1, 5, 6, 1, 5, 1                  B) 2, 5, 6, 2, 10, 1                  C) 2, 5, 3, 2, 10, 8                  D) 2, 5, 6, 2, 10, 8

### 4. Soluzione

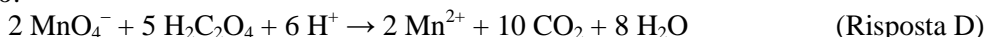
Le due semireazioni sono:



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



Completando il bilanciamento:



5. Un composto ternario ossigenato è costituito dal 43,88% in massa di zolfo e dal 1,38% in massa da idrogeno. Il restante è ossigeno. Stabilire la formula minima del composto.

- A)  $H_2S_2O_5$                     B)  $H_2SO_4$                     C)  $H_2SO_3$                     D)  $H_2S_2O_3$

### 5. Soluzione

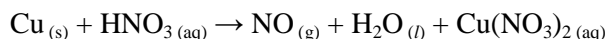
In 100 g le moli di zolfo sono:  $43,88/32 = 1,37$  mol; le moli di idrogeno sono:  $1,38/1,008 = 1,37$  mol.

La massa di ossigeno è:  $100 - 43,88 - 1,38 = 54,74$  g. Le moli di ossigeno sono:  $54,74/16 = 3,42$  mol.

Dividendo per il numero di moli minore si ha: S 1 mol; H 1 mol; O  $3,42/1,37 = 2,5$  mol

La formula è:  $HSO_{2,5}$  moltiplicando per due si ottengono numeri piccoli e interi:  $H_2S_2O_5$ . (Risposta A)

6. Facendo reagire rame metallico con acido nitrico si producono nitrato di rame e ossido di azoto in accordo con la reazione (da bilanciare):

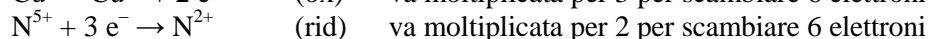


Stabilire quanti grammi di nitrato di rame si ottengono se dalla reazione si ottengono 33,6 L di  $\text{NO}_{(g)}$  a TPS.

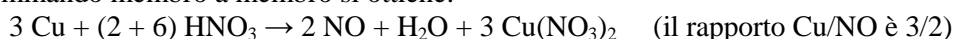
- A) 420,3 g  
B) 460,9 g  
C) 336,8 g  
D) 389,7 g

### 6. Soluzione

Le due semireazioni sono:



moltiplicando per 3 e per 2 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



Le moli di  $\text{NO}$  si ottengono dalla legge dei gas:  $n = PV/RT = (1 \cdot 33,6)/(0,0821 \cdot 273) = 1,5 \text{ mol}$ .

La massa molare di  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  è:  $63,55 + 2(14 + 48) = 187,55 \text{ g/mol}$

Le moli di  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sono:  $1,5 \cdot 3/2 = 2,25 \text{ mol}$ . La massa di  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  è:  $2,25 \cdot 187,55 = 422 \text{ g}$ . (Risposta A)

7. Un'argilla contiene 45,0% di  $\text{SiO}_2$  ed il 10,0% di  $\text{H}_2\text{O}$ . Calcolare la % di  $\text{SiO}_2$  nell'argilla secca.

- A) 62%  
B) 47%  
C) 50%  
D) 33%

### 7. Soluzione

La % si ottiene dalla proporzione:  $45 : 90 = x : 100$  da cui:  $x = 50\%$ .

(Risposta C)

8. Calcolare la concentrazione molare di ioni  $\text{Ba}^{2+}$  in una soluzione satura di  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(s)$  ( $K_{ps} = 6,0 \cdot 10^{-39}$ ) trascurando tutti gli altri equilibri presenti in soluzione.

- A)  $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$   
B)  $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$   
C)  $0,89 \cdot 10^{-8} \text{ M}$   
D)  $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

### 8. Soluzione

La dissociazione è:  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 3 \text{Ba}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$   $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$  se poniamo  $x = [\text{Ba}^{2+}]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}] = (2/3)x$   
Quindi:  $K_{ps} = x^3 (2/3 x)^2 = 4/9 x^5$  da cui:  $x = (9/4 K_{ps})^{1/5} = (2,25 \cdot 6,0 \cdot 10^{-39})^{1/5} = 2,67 \cdot 10^{-8}$ . (Risposta D)

9. Calcolare la concentrazione molare di una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sapendo che 20,0 mL di tale soluzione formano 0,47 g di  $\text{BaSO}_4(s)$ , quando si aggiungono 100 mL di  $\text{BaCl}_2$  0,2 M.

- A) 0,187                      B) 0,202                      C) 0,101                      D) 0,315

### 9. Soluzione

La massa molare di  $\text{BaSO}_4$  è:  $137,33 + 32 + 64 = 233,33 \text{ g/mol}$ . Le moli di  $\text{BaSO}_4$  sono:  $0,47/233,33 = 2,01 \text{ mmol}$ .

La molarità di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  è:  $M = n/V = 2,01/20 = 0,101 \text{ M}$ .

(Risposta C)

10. Calcolare il prodotto di solubilità di  $\text{Bi}_2\text{S}_3(s)$ , sapendo che a  $25^\circ\text{C}$  la sua solubilità è uguale a  $10^{-15} \text{ M}$  (si consideri solo l'equilibrio di solubilità, trascurando tutti gli equilibri acido-base).

- A)  $8,4 \cdot 10^{-70}$                       B)  $1,1 \cdot 10^{-73}$                       C)  $5,2 \cdot 10^{-72}$                       D)  $9,6 \cdot 10^{-72}$

### 10. Soluzione

La dissociazione è:  $\text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow 2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{S}^{2-}$   $K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$  sapendo che  $[\text{Bi}^{3+}] = 2s$  e  $[\text{S}^{2-}] = 3s$

si ha:  $K_{ps} = (2s)^2 (3s)^3 = 108s^5 = 108 (10^{-15})^5 = 1,1 \cdot 10^{-73}$ .

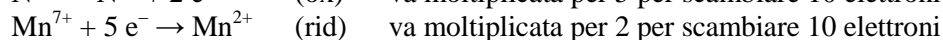
(Risposta B)

11. Calcolare quanti grammi di  $\text{NaNO}_2$  (s) reagiscono con 30,0 mL di  $\text{KMnO}_4$  0,02 M (formando  $\text{NO}_3^-$  (aq) e  $\text{Mn}^{2+}$  (aq)), in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M.

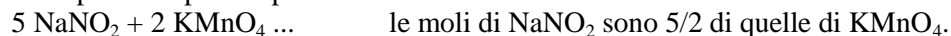
- A) 0,211                      B) 0,175                      C) 0,103                      D) 0,144

### 11. Soluzione

Le due semireazioni sono:



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



Le moli di  $\text{KMnO}_4$  sono:  $n = M V = 0,02 \cdot 30 = 0,6$  mmol. Le moli di  $\text{NaNO}_2$  sono:  $0,6 \cdot 5/2 = 1,5$  mmol.

La massa molare di  $\text{NaNO}_2$  è:  $23 + 13 + 32 = 68$  g/mol. La massa di  $\text{NaNO}_2$  è:  $68 \cdot 1,5 = 0,102$  g. (Risposta C)

12. Dall'analisi di 1,52 g di una lega Cu-Sn-Pb, si ottengono 1,59 g di  $\text{Cu}_2\text{S}$  (s) e 0,28 g di  $\text{SnO}_2$  (s). Calcolare la percentuale di Cu e di Sn nella lega.

- A) 74,1% Cu, 20,9% Sn                      B) 69,3% Cu, 23,1% Sn  
C) 83,8% Cu, 14,4% Sn                      D) 81,4% Cu, 17,5% Sn

### 12. Soluzione

La massa molare di  $\text{Cu}_2\text{S}$  è:  $63,55 \cdot 2 + 32 = 159,1$  g/mol. Le moli di  $\text{Cu}_2\text{S}$  sono:  $1,59/159 = 10$  mmol

La massa molare di  $\text{SnO}_2$  è:  $118,71 + 32 = 150,7$  g/mol. Le moli di  $\text{SnO}_2$  sono:  $0,28/150,7 = 1,86$  mmol

Le moli di Cu sono 20 mmol la sua massa è  $20 \cdot 63,55 = 1,27$  g. La % di Cu è:  $1,27/1,52 = 83,6\%$ . (Risposta C)

13. Quanto vale la capacità termica dell'acqua liquida in equilibrio con il suo vapore alla temperatura di ebollizione?

- A) non si può determinare                      B) zero                      C) infinito                      D)  $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

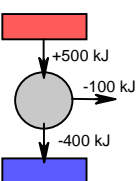
### 13. Soluzione

Alla T di ebollizione, l'acqua assorbe il calore latente non per aumentare la temperatura, ma solo per il passaggio di stato. Quindi la sua capacità termica è infinita:  $c = Q_{\text{lat}}/\Delta T = Q_{\text{lat}}/0 = \infty$ . (Risposta C)

14. Un sistema chiuso, in cui non avvengono reazioni chimiche, subisce una serie di processi reversibili che lo riportano allo stato iniziale. Il sistema può scambiare calore esclusivamente con due corpi a temperatura differente. Se il sistema cede calore ( $-400$  kJ) al corpo freddo e svolge lavoro sull'ambiente esterno ( $-100$  kJ, usando la convenzione termodinamica), quanto calore deve assorbire dal corpo caldo?

- A) 300 kJ                      B)  $-300$  kJ                      C) 500 kJ                      D)  $-500$  kJ

### 14. Soluzione



Per il primo principio della termodinamica (conservazione dell'energia), in una trasformazione che ritorna allo stato iniziale  $\Delta U = 0$ . Quindi la somma dell'energia prelevata dalla sorgente calda più quella perduta come lavoro o calore ceduto alla sorgente fredda deve valere zero:  $E_{\text{in}} + E_{\text{out}} = 0$

$$E_{\text{in}} = -E_{\text{out}} \quad E_{\text{out}} = -100 - 400 = -500 \text{ kJ}. \quad E_{\text{in}} = +500 \text{ kJ} \quad (\text{Risposta C})$$

15. La compressione isoterma di un gas ideale tra due stati A e B può avvenire secondo un processo reversibile o secondo un processo irreversibile. In quale dei due processi il lavoro richiesto è maggiore? In quale dei due processi la variazione dell'energia interna è maggiore?

- A) il lavoro è minore nel processo irreversibile; la variazione dell'energia interna è uguale.  
B) il lavoro è minore nel processo irreversibile; la variazione dell'energia interna è minore nel processo reversibile.  
C) il lavoro è minore nel processo reversibile; la variazione dell'energia interna è uguale.  
D) il lavoro è minore nel processo reversibile; la variazione dell'energia interna è minore nel processo reversibile.

### 15. Soluzione

Nella compressione isoterma  $\Delta U = 0$  quindi il calore ceduto è uguale al lavoro subito  $Q_{\text{ceduto}} = W_{\text{subito}}$

Se il processo è irreversibile, gli attriti richiedono di spendere più lavoro, questo significa che deve essere smaltito più calore per mantenere T costante, ma  $\Delta U$  (funzione di stato) è la stessa:  $\Delta U = 0$ . (Risposta C)

16. Il tempo di dimezzamento di una sostanza che si decompone con una cinetica del primo ordine è 52 s. Quanto tempo è necessario per ridurre la concentrazione di questa sostanza a due quinti del suo valore iniziale?

- A) circa 97 s      B) circa 69 s      C) circa 56 s      D) circa 86 s

### 16. Soluzione

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

Dopo un tempo di dimezzamento:  $(A_0/A) = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / t_{1/2}$   $k = \ln 2 / 52 = 1,333 \cdot 10^{-2}$ .

Dall'equazione iniziale:  $t = \ln(A_0/A)/k$   $t = \ln(5/2)/1,333 \cdot 10^{-2} = 68,7$  s.

(Risposta B)

17. Per spostare l'equilibrio di una reazione esotermica verso i reagenti, cosa è necessario fare?

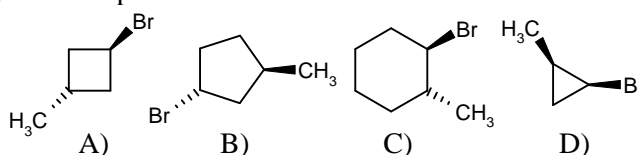
- A) aumentare la temperatura      B) diminuire la temperatura  
C) aggiungere un catalizzatore      D) nessuna delle precedenti

### 17. Soluzione

Per il principio dell'equilibrio mobile, una reazione esotermica si sposta a sinistra (verso i reagenti) se si aumenta la temperatura (la reazione si sposta nella direzione che consuma calore).

(Risposta A)

18. Individuare quale dei seguenti composti è achirale:

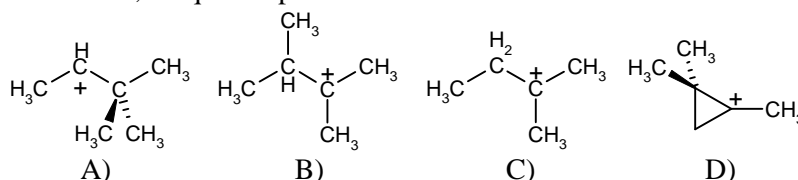


### 18. Soluzione

Un composto è achirale se ha un piano di simmetria. Questo è presente solo nel composto A.

(Risposta A)

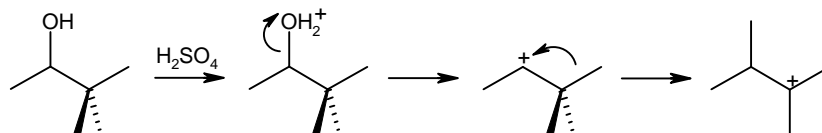
19. Gli alcoli trattati a caldo in presenza di  $H_2SO_4$  concentrato subiscono generalmente una reazione di disidratazione con meccanismo E1, che prevede la formazione di un intermedio carbocationico. Tenendo conto della possibilità di eventuali trasposizioni, indicare il carbocatione più stabile generato dal 3,3-dimetil-2-butanol in una reazione di eliminazione E1, tra quelli riportati sotto:



### 19. Soluzione

L'alcol secondario, in ambiente acido, si protona sull'OH e si disidrata formando inizialmente il carbocatione secondario A. Questo si può trasformare nel carbocatione terziario B, più stabile, per trasposizione di  $CH_3^-$ . La reazione continua, con meccanismo E1, formando 2,3-dimetil-2-butene (l'alchene più stabile).

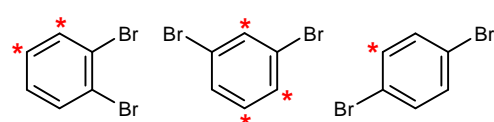
(Risposta B)



20. Un composto aromatico con formula  $C_6H_4Br_2$  viene trattato con acido nitrico e acido solforico, generando tre differenti isomeri, in quantità diverse, con formula molecolare  $C_6H_3Br_2NO_2$ . Qual è la struttura del composto di partenza?

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

### 20. Soluzione



I diversi punti dove un nitrogruppo può entrare nell'anello sono evidenziati con un asterisco rosso nella figura qui a fianco. Solo nel 1,3-dibromobenzene vi sono tre diversi punti di nitrazione che danno luogo a tre diversi nitroderivati.

(Risposta B)

21. In un reattore, alla temperatura di 653 K è introdotto  $\text{NH}_4\text{Cl}$  che si dissocia in accordo con la reazione:



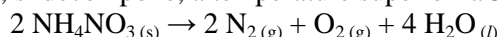
All'equilibrio, la pressione nel reattore è di  $9,09 \cdot 10^4$  Pa. Calcolare la  $K_p$  della reazione.

- A)  $1,11 \cdot 10^{10} \text{ Pa}^2$   
 B)  $6,08 \cdot 10^8 \text{ Pa}^2$   
 C)  $2,06 \cdot 10^9 \text{ Pa}^2$   
 D)  $1,88 \cdot 10^9 \text{ Pa}^2$

### 21. Soluzione

La reazione produce  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCl}$  gassosi in uguale quantità, quindi la pressione parziale di ognuno è la metà del totale:  $9,09 \cdot 10^4 / 2 = 4,545 \cdot 10^4$  Pa. Quindi:  $K_p = p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}} = (4,545 \cdot 10^4)^2 = 2,07 \cdot 10^9 \text{ Pa}^2$ . (Risposta C)

22. Il nitrato di ammonio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , si decompone, a temperature superiori a 573 K, in accordo con la reazione:



Sapendo che la resa della reazione è del 78,2% e che si ottengono 5,54 g di azoto gassoso, calcolare la quantità di sale di partenza.

- A) 22,52 g  
 B) 18,11 g  
 C) 20,26 g  
 D) 21,56 g

### 22. Soluzione

Le moli di azoto sono:  $5,54/28 = 0,198$  mol (78,2%). Le moli di sale sono (100%):  $0,198/0,782 = 0,253$  mol.

La MM di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  è:  $28 + 4 + 48 = 80$  g/mol. La massa di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  è:  $0,253 \cdot 80 = 20,24$  g. (Risposta C)

23. L'analisi elementare di un composto ha fornito i seguenti risultati, espressi in percentuale in massa: 17,46% di cloro e 31,52% di ossigeno. Stabilire la formula minima del composto incognito.

- A)  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_4$   
 B)  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$   
 C)  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$   
 D)  $\text{Sn}(\text{ClO}_4)_4$

### 23. Soluzione

100 g di composto contengono: 17,46 g di Cl, 31,52 g di O e  $100 - (17,46 + 31,52) = 51,02$  g di X

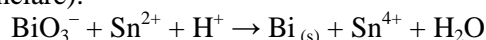
Le moli di Cl sono:  $17,46/35,45 = 0,493$  mol. Le moli di O sono:  $31,52/16 = 1,97$  mol.

Dividendo per il numero minore di moli si ottiene: Cl: 1 mol; O:  $1,97/0,493 = 4$  mol, quindi è presente  $\text{ClO}_4$ .

Se il composto è  $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$ , le moli di X sono la metà di quelle di Cl:  $0,493/2 = 0,2465$  mol (in 51,02 g).

La massa molare di X è:  $51,02/0,2465 = 207$  g/mol quindi X è Pb. Il sale è  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ . (Risposta C)

24. Si consideri la reazione (da bilanciare):

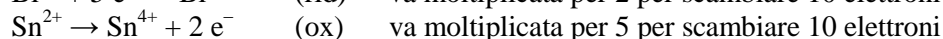


indicare i coefficienti stechiometrici che bilanciano la reazione.

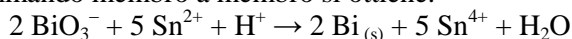
- A) 2, 5, 3, 2, 5, 1  
 B) 2, 5, 12, 2, 5, 8  
 C) 2, 5, 12, 2, 5, 6  
 D) 2, 5, 5, 2, 5, 6

### 24. Soluzione

Le due semireazioni sono:



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



Completando il bilanciamento:



25. Il lattosio, lo zucchero presente nel latte, è fatto bruciare in eccesso di ossigeno producendo acqua ed anidride carbonica. Stabilire quanto di ciascun prodotto si forma partendo da 1,258 g di lattosio ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ).

- A) 0,655 g di  $CO_2$  e 0,728 g di  $H_2O$                       B) 1,940 g di  $CO_2$  e 0,0452 g di  $H_2O$   
 C) il lattosio non dà reazione di combustione              D) 1,940 g di  $CO_2$  e 0,728 g di  $H_2O$

### 25. Soluzione

La massa molare del lattosio è:  $12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16 = 342$  g/mol. Le moli di lattosio sono:  $1,258/342 = 3,68$  mmol

La reazione è:  $C_{12}H_{22}O_{11} + n O_2 \rightarrow 12 CO_2 + 11 H_2O$ .

Le moli di  $CO_2$  sono:  $12 \cdot 3,68 = 44,14$  mmol. La massa di  $CO_2$  è:  $44,14 \cdot 44 = 1,942$  g (A errata).

Le moli di  $H_2O$  sono:  $11 \cdot 3,68 = 40,48$  mmol. La massa di  $H_2O$  è:  $40,48 \cdot 18 = 0,729$  g. (Risposta D)

26. Calcolare la quantità di  $MgCl_2$  in una soluzione, sapendo che il magnesio fatto precipitare come  $Mg_2P_2O_7(s)$ , ne fornisce 1,134 g.

- A) 1,12 g                      B) 0,831 g                      C) 0,970 g                      D) 0,783 g

### 26. Soluzione

La massa molare di  $Mg_2P_2O_7$  è:  $2 \cdot 24,3 + 2 \cdot 31 + 7 \cdot 16 = 222,6$  g/mol. Le sue moli sono:  $1,134/222,6 = 5,09$  mmol

Le moli di  $MgCl_2$  sono il doppio: 10,19 mmol. La massa molare di  $MgCl_2$  è:  $24,3 + 2 \cdot 35,45 = 95,2$  g/mol.

La massa di  $MgCl_2$  è:  $95,2 \cdot 10,19 = 0,970$  g. (Risposta C)

27. Un uomo inspira  $9,00 m^3$  di aria al giorno, misurati alla pressione di 1 atm e a  $20^\circ C$ . Se la concentrazione di  $NO_2$  nell'aria risulta di 8 ppm (v/v), calcolare la quantità di  $NO_2$  (in grammi) inspirata dopo 10 giorni.

- A) 1,65 g                      B) 1,89 g                      C) 1,44 g                      D) 1,37 g

### 27. Soluzione

In 10 giorni un uomo respira:  $9 \cdot 10 = 90 m^3$  di aria. L'aria contiene 8 mL di  $NO_2$  per  $m^3$ :  $90 \cdot 8 = 720$  mL.

Le moli di  $NO_2$  sono:  $n = PV/RT = (1 \cdot 0,720)/(0,0821 \cdot 293) = 30$  mmol.

La massa molare di  $NO_2$  è:  $14 + 32 = 46$  g/mol. La massa di  $NO_2$  è:  $46 \cdot 0,030 = 1,38$  g. (Risposta D)

28. Una soluzione contiene cationi  $Na^+_{(aq)}$  ed anioni  $XOY^{n-}_{(aq)}$ . Stabilire la natura di  $XOY^{n-}_{(aq)}$ , sapendo che tale specie non forma precipitati con:  $Ag^+$  e  $Ba^{2+}$ .

- A)  $SO_4^{2-}$                       B)  $PO_4^{3-}$                       C)  $CO_3^{2-}$                       D)  $NO_3^-$

### 28. Soluzione

Il sale solubile è il nitrato:  $AgNO_3$  e  $Ba(NO_3)_2$ .

(Risposta D)

29. L'elettrodo a vetro (singolo, non combinato) è un elettrodo a membrana utilizzato per la misura del pH di soluzioni. Indicare la composizione della sua soluzione interna.

- A) soluzione  $NaH_2PO_4$  0,01M,  $Na_2HPO_4$  0,01M  
 B) soluzione HCl 0,1 M  
 C) soluzione NaCl 0,1 M  
 D) soluzione  $AgNO_3$  0,01 M

### 29. Soluzione

La soluzione interna di un elettrodo a vetro è formata da HCl 0,1 M ed è separata da una sottile membrana di vetro dalla soluzione da misurare. Le due soluzioni (HCl 0,1 M e soluzione incognita) sono collegate a due elettrodi ad Ag/AgCl. La ddp tra questi è legata al pH della soluzione incognita. (Risposta B)

30. Una bombola contenente 4,0 L di  $CO_{(g)}$ , misurati alla pressione di  $6,0 \cdot 10^5 Pa$  e alla temperatura di 293,0 K, viene svuotata completamente in un locale di dimensioni  $10,0 m \times 6,0 m \times 3,0 m$ . Calcolare la concentrazione di  $CO_{(g)}$  nella stanza (in  $g/m^3$ ).

- A) 0,817                      B) 0,153                      C) 0,622                      D) 0,983

### 30. Soluzione

Il volume della stanza è:  $10 \cdot 6 \cdot 3 = 180 m^3$ . La pressione nella bombola è:  $P = 6,0/1,013 = 5,92$  atm.

Le moli di CO sono:  $n = PV/RT = (5,92 \cdot 4,0)/(0,0821 \cdot 293) = 0,984$  mol

La massa di CO è:  $0,984 \cdot 28 = 27,56$  g. La concentrazione di CO è:  $27,56/180 = 0,153 g/m^3$ . (Risposta B)

**31.** La determinazione della concentrazione di cloruri in un'acqua si esegue mediante titolazione con una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  0,1 M, utilizzando come indicatore una soluzione di  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  al 5% (m/m). In quale intervallo di pH occorre eseguire la titolazione?

- A) 2,0–4,0                      B) 6,0–8,0                      C) 10,0–12,0                      D) 0,0–2,0

**31. Soluzione**

La determinazione dei cloruri col metodo di Mohr è poco usata perché il Cr(VI) è cancerogeno. La reazione va condotta ad un pH quasi neutro perché in ambiente basico precipita  $\text{AgOH}$ , mentre in ambiente acido il cromato si trasforma in dicromato e questo va evitato perché  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  è troppo solubile. (Risposta B)

**32.** Due soluzioni acquose di ugual volume sono separate da una parete permeabile alle sole molecole di acqua. La temperatura delle due soluzioni è uguale, e non si osserva macroscopicamente passaggio di acqua attraverso la parete. Una delle due soluzioni è stata ottenuta sciogliendo 1,5 g di saccarosio in acqua. L'altra soluzione è stata ottenuta sciogliendo del cloruro di calcio in acqua. Quanti grammi di cloruro di calcio sono stati sciolti in essa? Considerare il comportamento delle soluzioni ideale.

- A) 4,5 g                      B) 0,50 g                      C) 1,5 g                      D) 0,16 g

**32. Soluzione**

Se non si osserva passaggio di acqua attraverso la parete semipermeabile, significa che le due soluzioni hanno la stessa pressione osmotica. A parità di volume e temperatura, le due soluzioni contengono lo stesso numero di molecole o ioni sciolti in acqua. La massa molare del saccarosio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) è:  $12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16 = 342$  g/mol. Le moli di saccarosio sono:  $1,5/342 = 4,39$  mmol. Dato che  $\text{CaCl}_2$  si dissocia formando tre ioni, le moli di  $\text{CaCl}_2$  in soluzione sono  $1/3$ , cioè:  $4,39/3 = 1,46$  mmol. La massa molare di  $\text{CaCl}_2$  è:  $40 + 35,45 \cdot 2 = 110,9$  g/mol. La massa di  $\text{CaCl}_2$  è:  $0,00146 \cdot 110,9 = 0,16$  g. (Risposta D)

**33.** La combustione di un campione di una sostanza organica ha causato un incremento di  $3,22$  °C di un calorimetro. Per tarare il calorimetro, si fa fluire in un resistore una corrente di 1,23 A proveniente da una sorgente di 12,0 V per 123 s osservando un incremento di  $4,47$  °C. Calcolare il calore generato dalla combustione del campione.

- A) 1,31 kJ                      B) 131 kJ                      C) 131 J                      D) 1,31 J

**33. Soluzione**

Il calore fornito per la taratura è:  $Q = \text{Watt} \cdot s$        $Q = A V s = 1,23 \cdot 12 \cdot 123 = 1815$  J  
Dato che vale:  $Q = c \Delta T$ , La capacità termica del calorimetro vale:  $c = Q/\Delta T = 1815/4,47 = 406$  J/K.  
Il calore di combustione è:  $Q = 406 \cdot 3,22 = 1307$  J = 1,31 kJ. (Risposta A)

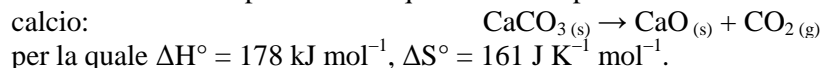
**34.** L'intensità di una radiazione con  $\lambda = 256$  nm, attraversando una soluzione 0,050 M di benzene contenuta in una cella di cammino ottico 1,0 mm, si riduce al 16% del valore iniziale. Calcolare l'assorbanza (A) e il coefficiente molare di assorbimento del benzene ( $\epsilon$ )

- A)  $\epsilon = 8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ;  $A = 0,2$   
B)  $\epsilon = 16 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ;  $A = 0,8$   
C)  $\epsilon = 16 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ;  $A = 0,2$   
D)  $\epsilon = 16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ;  $A = 0,8$

**34. Soluzione**

La trasmittanza è:  $T = I/I_0 = 16/100 = 0,16$ . L'assorbanza vale:  $A = -\log T = -\log 0,16 = 0,796 = 0,8$   
Dalla legge di Beer  $A = \epsilon C l$  si ottiene:  $\epsilon = A/C l = 0,8/(0,05 \cdot 1) = 16 \text{ L mol}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ . (Risposta B)

**35.** Indicare la temperatura alla quale diviene spontanea la reazione di decomposizione termica del carbonato di calcio:



per la quale  $\Delta H^\circ = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = 161 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

- A) circa 110 K                      B) circa -110 K                      C) circa 1100 °C                      D) circa 1100 K

**35. Soluzione**

La temperatura alla quale la reazione diventa spontanea ( $\Delta G^\circ < 0$ ) si ottiene dalla:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$   
 $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$        $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$  da cui:  $T > \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$        $T > 178000/161$        $T > 1105$  K. (Risposta D)

36. Di seguito vengono riportate le costanti cinetiche di decomposizione dell'acetaldeide, misurate a diverse temperature. La reazione è del secondo ordine.

T/K	700	910
$k/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	0,011	20,0

Stimare l'energia di attivazione e il fattore preesponenziale.

- A)  $E_a = 188 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $A = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$   
 B)  $E_a = 188 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $A = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$   
 C)  $E_a = 188 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $A = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$   
 D)  $E_a = 188 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $A = 1,1 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

### 36. Soluzione

Dato che l'energia di attivazione è molto probabile che sia  $E = 188 \text{ kJ/mol}$  (e non  $188 \text{ J/mol}$ ), il fattore preesponenziale si può calcolare rapidamente. L'equazione di Arrhenius è:  $k = A e^{-E/RT}$  da cui:  $A = k e^{E/RT}$   
 $A = 0,011 e^{(188000/8,314 \cdot 700)}$   $A = 0,011 \cdot 1,07 \cdot 10^{14} = 1,18 \cdot 10^{12}$ . (Risposta A)

37. Si consideri una soluzione ideale formata da sostanze liquide A e B. Quale delle seguenti affermazione è vera?

- A) il  $\Delta H$  di mescolamento è nullo; il  $\Delta S$  di mescolamento è positivo; il  $\Delta G$  di mescolamento è negativo.  
 B) il  $\Delta H$  ed il  $\Delta S$  di mescolamento sono positivi; il  $\Delta G$  di mescolamento è negativo.  
 C) il  $\Delta H$  ed il  $\Delta G$  di mescolamento sono negativi; il  $\Delta S$  di mescolamento è positivo.  
 D) il  $\Delta H$  di mescolamento è nullo; il  $\Delta S$  ed il  $\Delta G$  di mescolamento sono positivi.

### 37. Soluzione

Per una soluzione ideale il  $\Delta H$  di mescolamento è nullo (B e C errate).

Il  $\Delta S$  di mescolamento è positivo perchè aumenta il disordine (D errata).

Dato che  $\Delta H$  e  $-\Delta S$  sono entrambi negativi il  $\Delta G$  deve essere negativo:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . (Risposta A)

38. Una macchina termica lavora secondo un ciclo di Carnot tra le temperature di  $700 \text{ K}$  e  $500 \text{ K}$ . Tutti i processi avvengono reversibilmente ed il rendimento è il massimo possibile. Ad ogni ciclo la macchina assorbe  $30 \text{ kJ}$  dal serbatoio di calore (sorgente) caldo. Qual è il rendimento della macchina e quanto lavoro svolge ad ogni ciclo?

- A) il rendimento è  $0,29$  ed il lavoro svolto  $21 \text{ kJ}$   
 B) il rendimento è  $0,71$  ed il lavoro svolto  $8,6 \text{ J}$   
 C) il rendimento è  $0,29$  ed il lavoro svolto  $8,6 \text{ kJ}$   
 D) il rendimento è  $0,71$  ed il lavoro svolto  $21 \text{ kJ}$

### 38. Soluzione

Il rendimento del ciclo di Carnot è dato dal rapporto tra il lavoro generato e il calore prelevato dalla sorgente calda:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{700 - 500}{700} = 200/700 = 0,286 \text{ (B e D errate).}$$

Il lavoro svolto è:  $W = \eta Q_c = 0,29 \cdot 30 = 8,6 \text{ kJ}$ . (Risposta C)

39. La pressione osmotica delle soluzioni acquose di una proteina, misurata a  $298 \text{ K}$  a concentrazione di  $1,00 \text{ g dm}^{-3}$  è  $27 \text{ Pa}$ . Stimare la massa molare della proteina.

- A)  $150 \text{ g mol}^{-1}$       B)  $50 \text{ kg mol}^{-1}$       C)  $250 \text{ g mol}^{-1}$       D)  $92 \text{ kg mol}^{-1}$

### 39. Soluzione

La pressione osmotica in atmosfere è:  $27/1,013 \cdot 10^5 = 2,665 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$  e obbedisce alla legge dei gas:  $PV = nRT$  da cui:  $n = PV/RT = (2,665 \cdot 10^{-4} \cdot 1)/(0,0821 \cdot 298) = 1,089 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ .

La massa molare della proteina è:  $1/1,089 \cdot 10^{-5} = 9,18 \cdot 10^4 \text{ g} = 91,8 \text{ kg/mol}$ . (Risposta D)

Dato che il peso molare medio di un residuo amminoacidico è di  $100 \text{ g/mol}$ , la proteina ha circa  $918$  amminoacidi.

40. Una persona usando una cyclette svolge  $630 \text{ kJ}$  di lavoro e cede  $80 \text{ kJ}$  sotto forma di calore. Qual è la variazione di energia interna della persona?

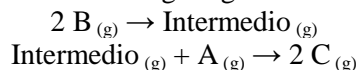
- A)  $710 \text{ kJ}$       B)  $-550 \text{ kJ}$       C)  $-710 \text{ kJ}$       D)  $550 \text{ kJ}$

### 40. Soluzione

Dal primo principio:  $\Delta U = Q_{\text{assorbito}} + W_{\text{subito}}$  si ottiene:  $\Delta U = -630 - 80 = -710 \text{ kJ}$ . (Risposta C)



41. Si ritiene che la reazione:  $A + 2 B \rightarrow 2 C$  avvenga seguendo un meccanismo a due stadi:



il secondo dei quali è estremamente più lento rispetto al primo. Qual è la legge cinetica della reazione?

- A)  $v = k [A][B]$       B)  $v = k [A][B]^2$       C)  $v = k [A]^2[B]$       D)  $v = k [A]^2[B]^2$

#### 41. Soluzione

La velocità della reazione dipende dallo stadio lento, in questo caso è:  $v = k [I][A]$

La concentrazione dell'intermedio è determinata dalla  $K_{eq}$  della prima reazione:  $K_{eq} = [I]/[B]^2$

da cui:  $[I] = K_{eq} [B]^2$  sostituendo:  $v = k [A][B]^2$

(Risposta B)

42. Qual è l'aumento di entropia dell'ambiente dovuto ad una persona che trascorre una giornata a 20 °C? Una persona di costituzione media riscalda l'ambiente al tasso di circa 100 W.

- A) circa  $3 \cdot 10^5 \text{ J K}^{-1}$   
 B) circa  $3 \cdot 10^4 \text{ J K}^{-1}$   
 C) circa  $3 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1}$   
 D) circa  $3 \cdot 10^2 \text{ J K}^{-1}$

#### 42. Soluzione

Il calore ceduto all'ambiente è di 100 J/s il calore ceduto in 24 ore è:  $Q = 100 \cdot 24 \cdot 3600 = 8,64 \cdot 10^6 \text{ J}$

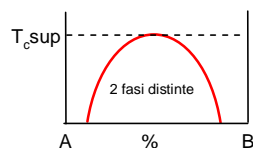
Dalla definizione di entropia:  $\Delta S = Q/T$  si ha:  $\Delta S = 8,64 \cdot 10^6 / 293 = 2,95 \cdot 10^4 \text{ J/K}$ .

(Risposta B)

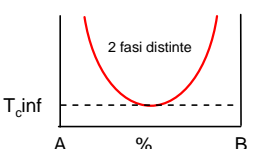
43. Una miscela acqua-nicotina al 40% m/m mostra sia la temperatura inferiore critica di soluzione a 61 °C sia una temperatura superiore critica di soluzione a 210 °C. Ciò significa che:

- A) per temperature superiori a 61 °C e superiori a 210 °C si osserva una separazione di fase  
 B) per temperature superiori a 61 °C e inferiori a 210 °C si osserva una separazione di fase  
 C) per temperature inferiori a 61 °C e superiori a 210 °C si osserva una separazione di fase  
 D) per temperature inferiori a 61 °C e inferiori a 210 °C si osserva una separazione di fase

#### 43. Soluzione



Se un sistema binario forma due fasi liquide, può esistere una temperatura oltre la quale l'agitazione termica (il fattore entropico  $T\Delta S$ ) supera la tendenza dei due liquidi a restare separati e questi diventano completamente miscibili in tutte le proporzioni. Questa è la temperatura critica superiore di solubilità.



Molti sistemi mostrano una temperatura critica inferiore di solubilità, al di sotto della quale sono solubili in tutte le proporzioni, ma al di sopra dalla quale l'agitazione termica rompe i legami labili tra le molecole dei due liquidi e questi si separano in due fasi.

Il sistema acqua-nicotina mostra entrambe queste situazioni: è completamente solubile per T esterne all'intervallo 61–210 °C. Si separa in due fasi solo tra 61 e 210 °C. (Risposta B)

44. La pressione di vapore del clorometano a diversi valori della frazione molare a 25 °C è:

x	0,005	0,009	0,019
p (kPa)	27,3	48,4	101

Stimare il valore della costante di Henry.

- A)  $H_C = 5,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$       B)  $H_C = 5,5 \cdot 10^2 \text{ Pa}$       C)  $H_C = 5,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$       D)  $H_C = 5,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

#### 44. Soluzione

La tensione di vapore del diclorometano è legata alla sua frazione molare dalla:  $p = H x$  con  $H = \text{cost. di Henry}$

Quindi:  $H = p/x = (27,3 \cdot 10^3 \text{ Pa})/0,005$        $H = 5,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ .

(Risposta D)

45. Un gas con comportamento ideale, in due distinti esperimenti separati, è riscaldato da una certa temperatura ad una superiore mantenendo il volume costante (esperimento A) oppure mantenendo la pressione costante (esperimento B). In quale dei due esperimenti è necessario fornire più calore al gas? La variazione dell'energia interna sarà diversa nei due esperimenti?

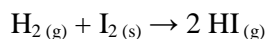
- A) esperimento B; no      B) esperimento B; si  
 C) esperimento A; no      D) esperimento A; si

**45. Soluzione**

Il calore da fornire al gas è legato alle capacità termiche  $c_p$  (capacità termica a pressione costante) e  $c_v$  (capacità termica a volume costante). Per scaldare di un grado una mole di gas a volume costante, bisogna fornire il calore  $c_v$  per incrementare la sua energia traslazionale ( $3 R/2$ ) e rotazionale (0 per una molecola monoatomica,  $2 R/2$  cioè  $R$  per una molecola biatomica, ecc). Se il riscaldamento è fatto a pressione costante si ha un aumento di volume e il gas compie un lavoro. Bisogna fornire un'energia pari a  $c_v$  più un'energia pari al lavoro di volume compiuto ( $P\Delta V$ ). Se  $n = 1$  e  $\Delta T = 1$  per la legge dei gas  $P\Delta V = R$ , quindi:  $c_p = c_v + R$ .

Si deve fornire più calore nell'esperimento B ( $P = k$ ) (C e D errate), ma la variazione di energia interna  $\Delta U$  è la stessa perchè questa è costante sull'isoterma. (Risposta A)

**46.** Per la reazione:



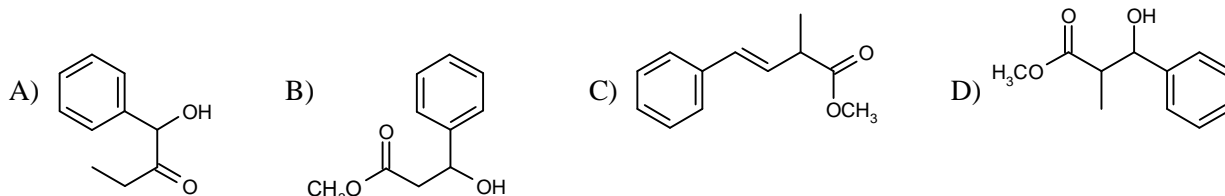
a 25 °C si ha  $\Delta_r G^\circ = +3,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Quanto vale la costante d'equilibrio?

- A)  $K = 0,25$       B)  $K = 7,8 \cdot 10^{-8}$       C)  $K = 4,7 \cdot 10^{-61}$       D)  $K = 1$

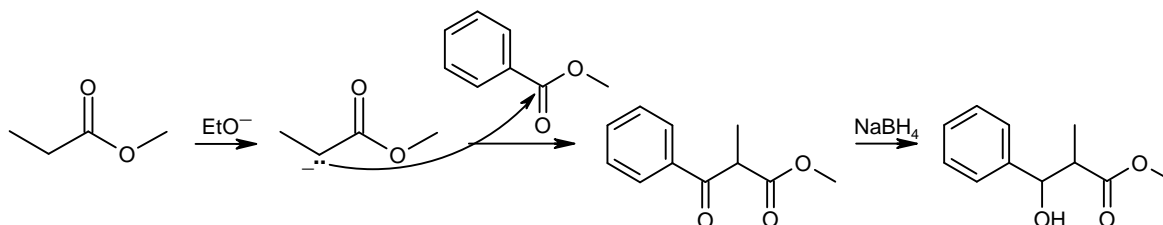
**46. Soluzione**

Da:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si ricava:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = -3400/(8,314 \cdot 298) = -1,372$      $K = 0,25$ . (Risposta A)

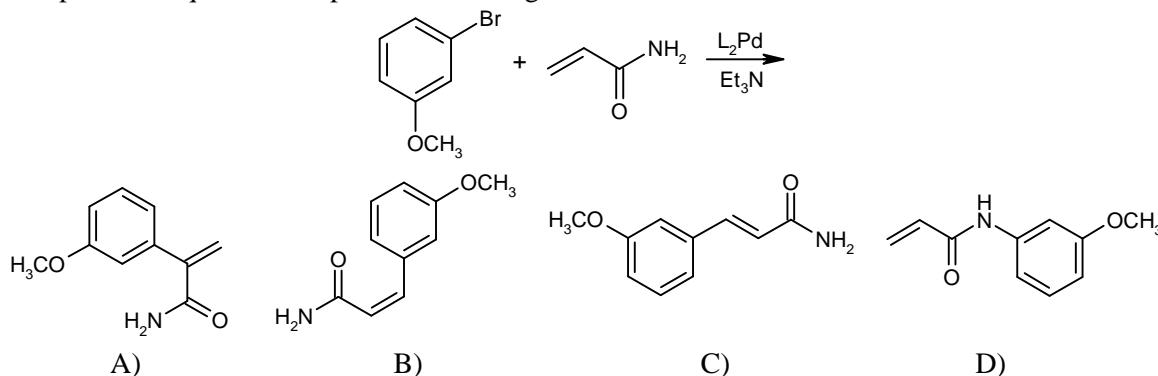
**47.** Quale tra i seguenti composti viene generato da una reazione di condensazione di Claisen incrociata tra propanoato di metile e benzoato di metile, seguita da trattamento con sodio boridruro ( $\text{NaBH}_4$ )?

**47. Soluzione**

Il benzoato di metile non ha alfa idrogeni e può solo essere attaccato da un altro estere. Se il propanoato di metile viene aggiunto goccia a goccia ad una soluzione basica di benzoato di metile, si forma il beta-chetoestere mostrato qui sotto. Il trattamento con  $\text{NaBH}_4$  riduce selettivamente il carbonile del chetone formando un alcol. (Risposta D)



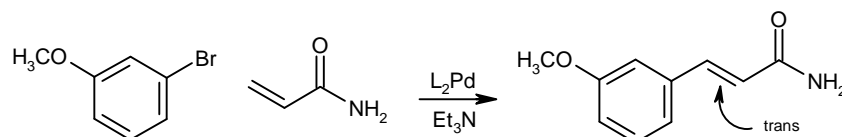
**48.** La reazione di Heck tra un alogenuro vinilico o arilico e un alchene, in presenza di basi deboli e un catalizzatore di palladio, si può considerare una reazione di sostituzione: il gruppo R dell'alogeno sostituisce un idrogeno dell'alchene (il meno ingombrato in caso di alcheni asimmetrici). Se è presente un sostituente sull'alchene, il gruppo R dell'alogeno si collocherà in trans rispetto a questo sostituente nel prodotto. In base a quanto detto prevedere quale sarà il prodotto della seguente reazione di Heck:



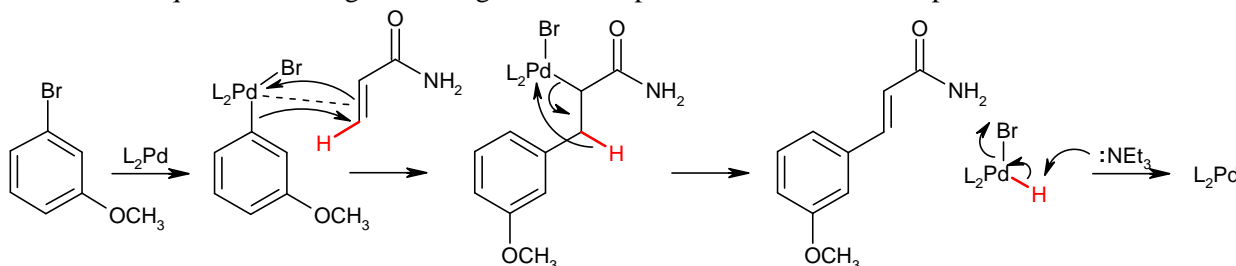
**48. Soluzione**

La reazione ha un andamento lineare in accordo con la descrizione del testo.

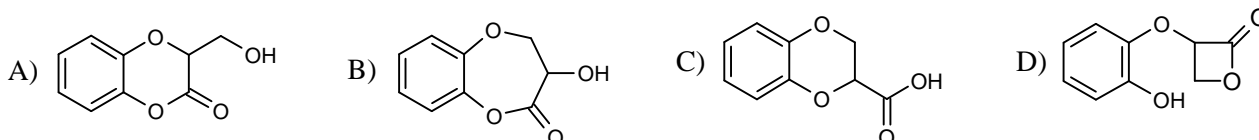
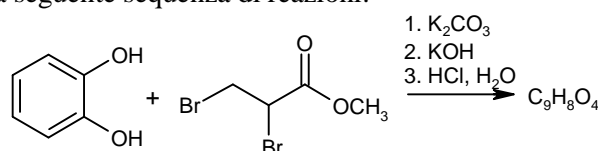
(Risposta C)



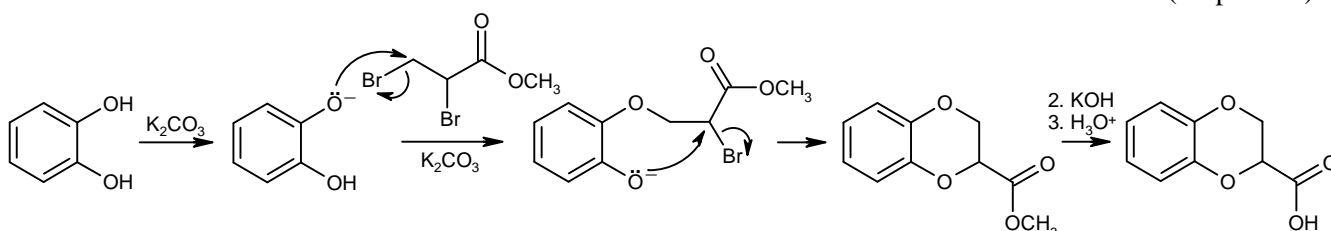
Il palladio si inserisce tra carbonio e bromo con una reazione chiamata addizione ossidativa nella quale il palladio si lega a carbonio e bromo e passa dallo stato di ox 0 a +2. Poi il palladio forma un complesso  $\pi$  col doppio legame dell'amide alfa-beta insatura e trasferisce il gruppo R al C-4, il carbonio più lontano del sistema alfa-beta insaturo, mentre il C-2 si lega al palladio. Poi avviene una beta eliminazione di uno ione idruro che viene accolto dal palladio mentre si riforma il doppio legame con i gruppi ingombranti in trans. Infine avviene un'eliminazione riduttiva nella quale la base lega HBr e rigenera il complesso attivo, ridotto, del palladio  $L_2Pd$ .



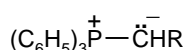
49. Identificare il prodotto della seguente sequenza di reazioni:

**49. Soluzione**

$K_2CO_3$  crea un ambiente moderatamente basico, intorno a pH 10, nel quale il fenolo si deprotona e forma fenato. Questo è nucleofilo e attacca con una  $SN_2$  il C-3 del dialogenuro formando un primo etere aromatico. Poi si deprotona anche il secondo gruppo fenolico e chiude un anello attaccando il secondo atomo di bromo con una  $SN_2$  intramolecolare. La reazione si conclude con l'idrolisi dell'estere e la formazione del carbossile. (Risposta C)



50. Un'ilide di fosfonio è un composto che presenta cariche opposte su un atomo di carbonio e di fosforo adiacenti legati covalentemente:

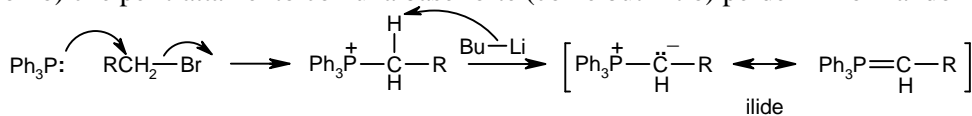


Quale delle seguenti affermazioni sulle ilidi di fosfonio NON è corretta?

- A) ognuno dei due atomi carichi ha l'ottetto elettronico completo  
 B) l'ilide non può essere scritta nella forma con un doppio legame  $C=P$  perché il fosforo non può avere più di otto elettroni di valenza  
 C) il carbonio nucleofilo dell'ilide di fosfonio può addizionarsi a un carbonio carbonilico  
 D) le tre affermazioni sono tutte corrette

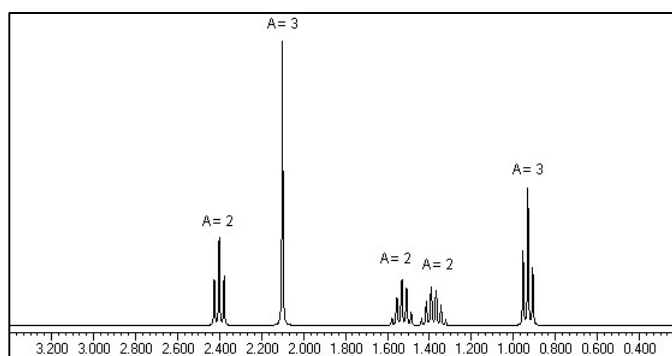
## 50. Soluzione

Le ilidi del fosforo sono composti nei quali il fosforo è legato ad un carbonio con carattere carbanionico e condensano con aldeidi e chetoni per produrre alcheni nei quali la posizione del doppio legame è determinata senza incertezze. Si preparano per reazione della trifenilfosfina con un alogenuro alchilico che forma un sale di fosfonio (simile all'ammonio) che per trattamento con una base forte (come butillitio) perde  $H^+$  formando l'ilide reattiva.



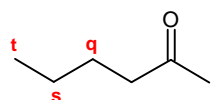
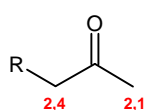
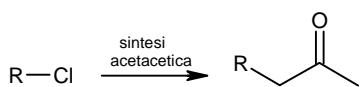
L'ilide si può immaginare come un ibrido di risonanza tra le due forme limite mostrate qui sopra, in una delle quali vi è un doppio legame P=C che è possibile perchè il fosforo può ospitare più di 8 elettroni dato che possiede anche orbitali 3d vuoti. (Risposta B)

51. La sintesi acetoacetica, sfruttando la leggera acidità dell'estere acetoacetico (3-ossobutanoato di etile), permette di preparare metilchetoni. Un esempio è il chetone di cui viene mostrato lo spettro  $^1H$  NMR. Quale alogenuro alchilico è stato utilizzato nella sua sintesi?



- A) 2-cloropropano
- B) 1-cloropropano
- C) cloroetano
- D) 1-clorobutano

## 51. Soluzione



La sintesi acetoacetica può essere schematizzata come è mostrato qui a fianco.

Il chetone che si ottiene è un metilchetone e, dopo averne determinato la struttura analizzando lo spettro NMR, dovremo dedurre la struttura del gruppo R.

I due segnali a maggiore chemical shift sono da attribuire agli idrogeni sui carboni adiacenti al carbonile. Si tratta di un  $CH_3$  a 2,1 ppm e un  $CH_2$  a 2,4 ppm. Il carbonile aumenta di circa 1 ppm la frequenza di assorbimento degli idrogeni vicini:

$$CH_3: 0,9 + 1 = 2,9 \text{ ppm} \quad e \quad CH_2: 1,3 + 1 = 2,3 \text{ ppm}$$

La parte rimanente dello spettro contiene i segnali del gruppo R che cerchiamo. Si vedono tre segnali dovuti a  $CH_2$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ , quindi un gruppo propilico. Il primo  $CH_2$  è un quintetto (è vicino a 4 H: i due  $CH_2$  a monte e a valle), il secondo  $CH_2$  è un sestetto (è vicino a 5 H: il  $CH_2$  precedente e il  $CH_3$  terminale), il  $CH_3$  è un tripletto (è vicino a 2 H: quelli del secondo  $CH_2$ ).

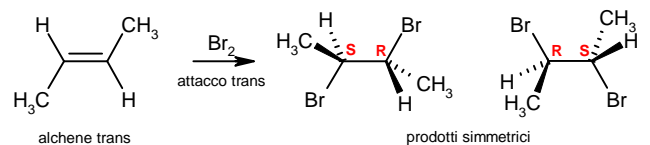
L'alogenuro alchilico della sintesi è quindi 1-cloropropano.

(Risposta B)

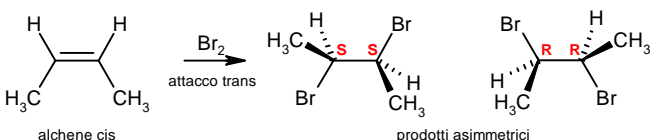
52. L'addizione *anti* di bromo agli alcheni è un esempio di reazione stereoselettiva. Quando è effettuata su alcheni stereoisomerici, come il *cis*- e il *trans*-2-butene, la configurazione del/i prodotto/i finale/i è determinata da quella del composto di partenza. Sulla base di quanto detto identificare l'affermazione corretta tra le seguenti:

- A) quando l'alchene di partenza è il *cis*-2-butene si otterrà una miscela racemica di 2,3-dibromobutano
- B) quando l'alchene di partenza è il *trans*-2-butene si otterrà una miscela racemica di 2,3-dibromobutano
- C) quando l'alchene di partenza è il *cis*-2-butene si otterrà il *meso*-2,3-dibromobutano.
- D) quando l'alchene di partenza è il *trans*-2-butene si otterrà un unico enantiomero del 2,3-dibromobutano

## 52. Soluzione



L'addizione *trans* di  $Br_2$  al *trans*-2-butene forma prodotti simmetrici S,R, che in realtà sono lo stesso prodotto: *meso*-(2S,3R)-2,3-dibromobutano (B e D errate).

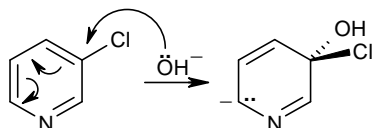


L'addizione *trans* di  $Br_2$  al *cis*-2-butene forma prodotti asimmetrici S,S e R,R, che sono una coppia di enantiomeri e costituiscono una miscela racemica di (S,S) e (R,R) 2,3-dibromobutano. (Risposta A)

53. Le 3-alogenopiridine, a differenza delle 2- e 4-alogenopiridine, risultano poco attive verso la sostituzione nucleofila aromatica. Se però sono trattate con  $\text{KNH}_2$  in ammoniaca liquida forniscono una miscela di 3- e 4-aminopiridina. Come può essere spiegata questa evidenza?

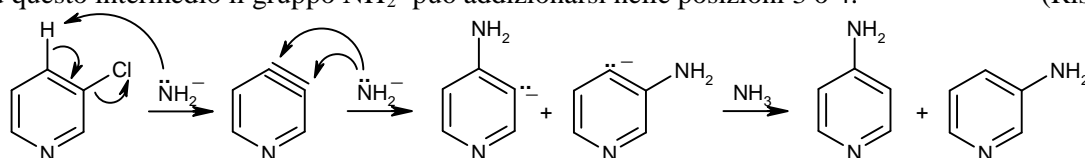
- A) nella prima fase della reazione le 3-alogenopiridine isomerizzano fornendo una miscela di 3- e 4-alogenopiridine, successivamente sostituite dal nucleofilo  $\text{NH}_2^-$ .  
 B) la reazione di sostituzione avviene con meccanismo di addizione-eliminazione, attraverso la formazione di un singolo intermedio reattivo bidentato tipo benzino  
 C) la reazione di sostituzione avviene con meccanismo di eliminazione-addizione, attraverso la formazione di un singolo intermedio reattivo bidentato tipo benzino  
 D) nella prima fase della reazione si forma un intermedio reattivo a tre termini tra i carboni 3, 4 e l'alogeno, che successivamente reagisce con il nucleofilo  $\text{NH}_2^-$

### 53. Soluzione



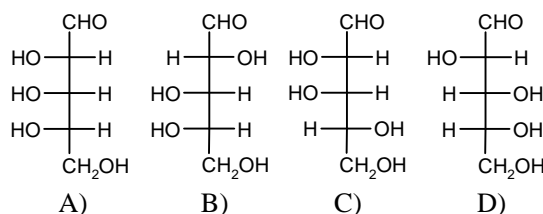
La reazione di sostituzione nucleofila sulla 3-cloropiridina non riesce perché il cloro si trova in posizione meta rispetto all'azoto e la carica negativa dell'intermedio non può arrivare sull'azoto elettronegativo e non è stabilizzata.

In ambiente molto basico per  $\text{NH}_2^-$ , però, si può avere inizialmente un'eliminazione di  $\text{HCl}$  con formazione di un triplo legame anomalo uguale a quello del benzino. Su questo intermedio il gruppo  $\text{NH}_2^-$  può aggiungersi nelle posizioni 3 o 4. (Risposta C)



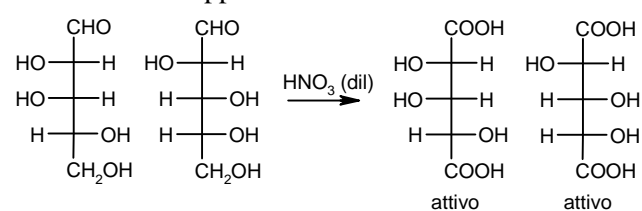
54. Identificare la struttura dell'aldopentoso Y tra quelle proposte sapendo che:

- Y è ossidato generando un diacido otticamente attivo;
- Y può essere degradato ad un aldotetroso che, per ossidazione, produce un diacido otticamente inattivo;
- Y appartiene alla serie D.



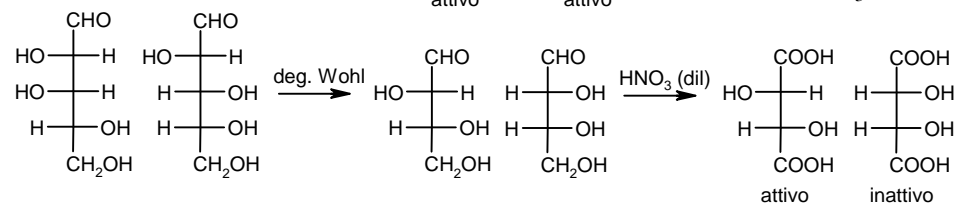
### 54. Soluzione

Se lo zucchero appartiene alla serie D deve avere l'OH sul C-4 a destra nella proiezione di Fischer (A e B errate).



Entrambi gli zuccheri C e D, ossidati con  $\text{HNO}_3$  diluito, formano diacidi otticamente attivi.

Mentre solo lo zucchero D, dopo la degradazione di Wolf a tetrosio, forma un diacido otticamente inattivo per ossidazione con  $\text{HNO}_3$ .

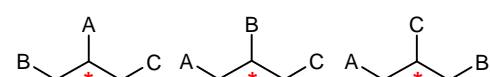


Lo zucchero D ha i due OH in basso nella catena entrambi a destra, quindi forma un diacido simmetrico otticamente inattivo. (Risposta D)

55. Quanti sono tutti i possibili isomeri di un triacilglicerolo composto da una mole di acido oleico, una di linoleico e una di palmitico?

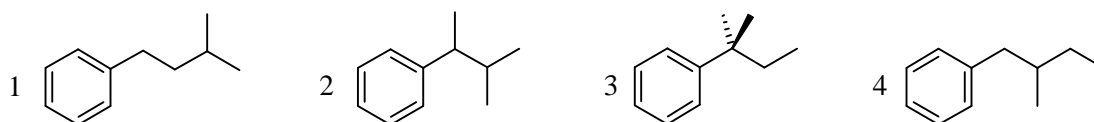
- A) 5                      B) 6                      C) 3                      D) 2

### 55. Soluzione



Le tre catene si possono disporre in tre modi diversi, inoltre il carbonio centrale è asimmetrico e quindi ognuna delle tre molecole esiste come coppia di enantiomeri. Gli isomeri sono quindi  $3 \cdot 2 = 6$ . (Risposta B)

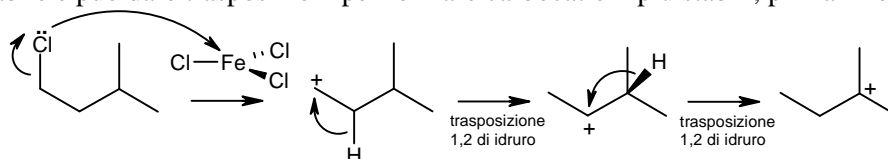
**56.** La reazione di alchilazione di Friedel-Crafts del benzene con 3-metil-1-clorobutano, in presenza del catalizzatore  $\text{FeCl}_3$ , genera una miscela di tre prodotti. Individuare tra le molecole riportate i tre possibili prodotti e quello formato preferibilmente:



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

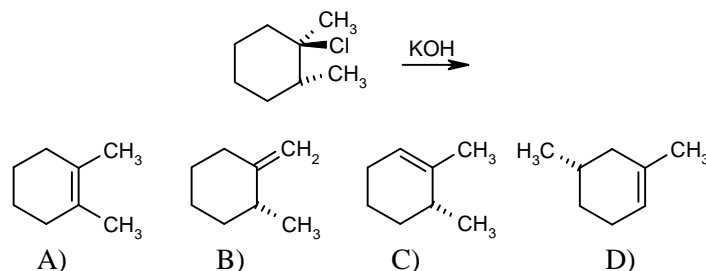
### 56. Soluzione

Il catalizzatore  $\text{FeCl}_3$  estrae  $\text{Cl}^-$  dal 3-metil-1-clorobutano e provoca la formazione di un carbocatione primario. Questo però è instabile e può dare trasposizioni per formare carbocationi più stabili, prima  $2^\circ$  e poi  $3^\circ$ .

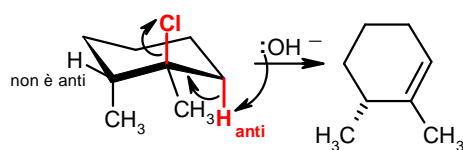


Il benzene può reagire con tutti e tre i carbocationi formando i composti 1, 2 e 3 rispettivamente. Probabilmente il prodotto più abbondante è quello formato col carbocatione  $3^\circ$ , più stabile. (Risposta C)

**57.** La reazione di deidroalogenazione degli alogenuri alchilici in presenza di  $\text{KOH}$  segue un meccanismo di eliminazione concertato  $\text{E}_2$ , in cui è richiesto che il protone e l'alogeno siano in posizione anti-complanare. Inoltre, la regiochimica della reazione prevede la formazione dell'alchene più sostituito. In base a quanto evidenziato prevedere quale alchene si formerà come prodotto principale della seguente reazione:



### 57. Soluzione



La reazione  $\text{S}_\text{N}2$  procede più facilmente se H e Cl sono in posizione anti. Sulla sinistra del Cl la posizione anti è occupata dal  $\text{CH}_3$  (A errata). Vi è un H in anti sul metile, ma porta ad un doppio legame solo due volte sostituito (B errata). La reazione avviene sull'H anti alla destra del Cl che forma un doppio legame tre volte sostituito. (Risposta C)

**58.** Disporre in ordine di basicità crescente le seguenti specie:

sodio acetato, sodio metiluro, sodio acetiluro, sodio idrossido, sodio ammiduro.

- A) sodio acetato < sodio idrossido < sodio acetiluro < sodio ammiduro < sodio metiluro  
 B) sodio acetato < sodio ammiduro < sodio idrossido < sodio acetiluro < sodio metiluro  
 C) sodio idrossido < sodio acetato < sodio ammiduro < sodio acetiluro < sodio metiluro  
 D) sodio acetato < sodio idrossido < sodio ammiduro < sodio metiluro < sodio acetiluro

### 58. Soluzione

L'idrossido  $\text{OH}^-$  ( $\text{H}_2\text{O}$   $\text{pK}_a$  15,5) è una base più forte dell'acetato  $\text{Ac}^-$  ( $\text{HAc}$   $\text{pK}_a$  4,7) (C errata)

La specie più basica è il metiluro  $\text{CH}_3^-$  ( $\text{CH}_4$   $\text{pK}_a$  60) e non l'acetiluro  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$  (acetilene  $\text{pK}_a$  26) (D errata)

La sequenza è:  $\text{Ac}^-$  ( $\text{pK}_a$  4,7),  $\text{OH}^-$  ( $\text{pK}_a$  15,5),  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$  ( $\text{pK}_a$  26),  $\text{NH}_2^-$  ( $\text{pK}_a$  36),  $\text{CH}_3^-$  ( $\text{pK}_a$  60). (Risposta A)

**59.** La deprotonazione di chetoni asimmetrici come il 2-metilcicloesanoone con basi forti porta alla formazione di una miscela di anioni enolato, quello cinetico (meno sostituito) e quello termodinamico (più sostituito), in quantità diverse a seconda delle condizioni utilizzate. Quali sono le migliori condizioni per generare l'enolato termodinamico?

- A) base forte ingombrata stericamente (LDA) e basse temperature ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
 B) base meno forte dell'LDA (NaH) e temperatura ambiente  
 C) base forte ingombrata stericamente (LDA) e temperatura ambiente  
 D) base meno forte dell'LDA (NaH) e basse temperature ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

**59. Soluzione**

L'enolato cinetico, col doppio legame meno sostituito, si forma velocemente perchè l'idrogeno meno sostituito è più acido (la carica negativa è più stabile sui C meno sostituiti), oltre ad essere meno ingombrato.

L'enolato termodinamico, quello col doppio legame più sostituito, si forma in modo preferenziale a tre condizioni:

- 1- con una base più forte (è meno acido),
- 2- con una base meno ingombrata (è più ingombrato),
- 3- con temperature più alte (l'equilibrio termodinamico favorisce il doppio legame più stabile più sostituito)

Quindi base forte e non ingombrata NaH e temperatura ambiente. (Risposta B)

**60.** In quale delle seguenti reazioni la presenza del reattivo di Grignard non è compatibile con le condizioni riportate?

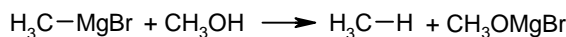


**60. Soluzione**

Il reattivo di Grignard è estremamente basico, quindi non può essere usato con solventi polari protici come acqua o alcol con i quali il reattivo reagirebbe immediatamente protonandosi e formando il corrispondente idrocarburo.

Nella reazione C, in presenza di metanolo, il bromuro di metilmagnesio strappa un  $\text{H}^+$  al metanolo diventando metano e rendendo impossibile la reazione sull'estere.

(Risposta C)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato