

Giochi della Chimica 2023

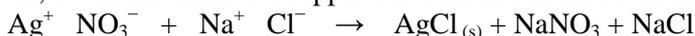
Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Si mescolano volumi uguali di una soluzione acquosa di nitrato di argento 0,1 M e di una soluzione acquosa di cloruro di sodio 0,2 M. Sapendo che si ottiene cloruro d'argento, un sale praticamente insolubile in acqua, indicare le concentrazioni delle specie in soluzione.

- A) $[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{Ag}^+] = 0,05 \text{ M}$
 B) $[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ M}$
 C) $[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{Ag}^+] = 0 \text{ M}$
 D) $[\text{Na}^+] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Ag}^+] = 0 \text{ M}$

1. Soluzione

Mescolando volumi uguali, il volume finale raddoppia e le concentrazioni diventano la metà. La reazione è:



Conc iniziale (mol/L)	0,05	0,05	0,1	0,1			
Conc finale (mol/L)	0	0,05	0,1	0,05	(0,05)	0,05	0,05

Alla fine avremo: $[\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M}$ (D errata) e $[\text{NO}_3^-] = 0,05 \text{ M}$ (B errata). In un litro, 0,05 mol di Ag^+ precipitano come AgCl sottraendo 0,05 mol di Cl^- quindi resta $[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ M}$, ed infine $[\text{Ag}^+] = 0 \text{ M}$. (Risposta C)

2. Una soluzione è stata ottenuta mescolando $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ di HCl e $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ di NaF e portando a volume con acqua in un matraccio da 250 mL. Sapendo che HF ha $K_a = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a 298 K, indicare il valore del pH.

- A) 3,87 B) 1,41 C) 1,96 D) 2,69

2. Soluzione

La reazione è: $\text{HCl} + \text{NaF} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HF}$ Dato che HCl è un acido forte, la reazione è tutta spostata a destra.

Alla fine avremo: $[\text{HF}] = n/V = 0,5/0,25 = 2 \text{ M}$. La concentrazione di H^+ prodotta da un acido debole è:

$$[\text{H}^+] = (K_a C)^{1/2} = (7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 2)^{1/2} = 0,0387 \text{ M} \quad \text{da cui } \text{pH} = 1,41. \quad (\text{Risposta B})$$

3. Stabilire il valore a 25 °C della concentrazione di H_3O^+ in una soluzione acquosa di HCl $5,00 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

- A) $5,00 \cdot 10^{-8} \text{ M}$
 B) $1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
 C) $7,80 \cdot 10^{-8} \text{ M}$
 D) $1,28 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

3. Soluzione

Alla concentrazione di H^+ contribuiscono sia la dissociazione dell'acido forte sia la dissociazione dell'acqua.

Dato che l'acqua è un acido molto debole, in generale il suo contributo si trascura, ma se la quantità di acido è molto piccola (inferiore a 10^{-6} M) bisogna considerare entrambi i contributi. Aggiungendo una piccola quantità di acido all'acqua, la concentrazione di H^+ sarà sempre maggiore di 10^{-7} M anche se di poco (A, B e C errate).

Quindi, anche senza fare calcoli, sappiamo che il solo valore accettabile è $1,28 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. (Risposta D)

Per esercizio, risolviamo comunque il problema.

La dissociazione dell'acqua è: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ per cui vale: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

Per l'elettroneutralità della soluzione deve valere: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$ da cui si ottiene: $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - [\text{Cl}^-]$

Sostituendo si ottiene: $K_w = [\text{H}^+]([\text{H}^+] - [\text{Cl}^-])$ e quindi: $K_w = [\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+][\text{Cl}^-]$

questa è un'equazione di 2° grado: $[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+][\text{Cl}^-] - K_w = 0$ dove: $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-8}$ e $K_w = 10^{-14}$.

$$\text{Risolvendo si ottiene: } [\text{H}^+] = \frac{5 \cdot 10^{-8} + \sqrt{25 \cdot 10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = \frac{0,5 \cdot 10^{-7} + 2,06 \cdot 10^{-7}}{2} = 1,28 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

4. A 100,00 mL di una soluzione acquosa di HCl 0,010 M si aggiunge 1,00 mL di una soluzione di NaOH 0,100 M; indicare la variazione del pH.

- A) +0,050 B) -0,100 C) -0,050 D) +0,010

4. Soluzione

Il pH iniziale è $\text{pH} = -\log C = -\log(10^{-2}) = 2$ Le moli di HCl sono: $n = MV = 0,01 \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol}$.

Le moli di NaOH sono: $n = MV = 0,1 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol}$. Le moli residue di HCl sono: $10^{-3} - 10^{-4} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

La concentrazione di HCl diventa: $C = n/V = 9 \cdot 10^{-4}/0,101 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Il pH finale è: $\text{pH} = -\log C = -\log(8,9 \cdot 10^{-3}) = 2,05$ $\Delta\text{pH} = 2,05 - 2 = 0,05$. (Risposta A)

5. In un contenitore chiuso a 25 °C si è instaurato il seguente equilibrio:



Indicare l'azione più efficace per spostare l'equilibrio verso destra.

- A) triplicare la quantità di CaO
- B) aumentare la temperatura a 50°C
- C) dimezzare la quantità di CaCO₃ presente
- D) aumentare la P_{tot} del sistema

5. Soluzione

Aumentare o diminuire la quantità di reagenti solidi non ne cambia l'attività e quindi è ininfluente (A e C errate).

Aumentare la temperatura, in una reazione esotermica, sposta l'equilibrio a sinistra e non a destra (B errata).

Aumentare la pressione di CO₂ sposta la reazione verso destra (per consumare CO₂). (Risposta D)

6. Una soluzione tampone contiene Na₂HPO₄ 0,040 M e KH₂PO₄ 0,080 M; indicare il pH della soluzione, sapendo che pK_{a2}(H₃PO₄) = 7,21 a 25 °C:

- A) 8,10
- B) 6,91
- C) 7,00
- D) 7,21

6. Soluzione

La concentrazione della specie acida (KH₂PO₄ 0,08 M) è doppia di quella della sua base coniugata (0,04 M).

Il pH della soluzione tampone è: $\text{pH} = \text{pK}_a - \log(\text{acido/base}) = 7,21 - \log 2 = 6,91$. (Risposta B)

7. Indicare il valore del pH di una soluzione acquosa 0,100 M di cloruro di trimetilammonio (HNMe₃)Cl, sale che può essere considerato completamente dissociato e il cui catione è un acido debole con pK_a = 9,80.

- A) 7,00
- B) 9,30
- C) 5,40
- D) 2,50

7. Soluzione

La reazione è: $\text{HNMe}_3^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{NMe}_3$ semplificata in: $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ $\text{K}_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ $\text{K}_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$
da cui $[\text{H}^+] = (\text{K}_a C)^{1/2}$ $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C$ $\text{pH} = 9,80/2 + 1/2 = 5,40$. (Risposta C)

8. Se in una reazione in equilibrio si modifica la concentrazione di una specie che compare nella costante di equilibrio, senza cambiare altri parametri, quale delle seguenti variazioni si osserva:

- A) in alcuni casi cambia il valore della costante di equilibrio, in altri l'equilibrio viene spostato
- B) l'equilibrio viene spostato, ma non cambia il valore della costante di equilibrio
- C) cambia il valore della costante di equilibrio, ma l'equilibrio non viene spostato
- D) cambia il valore della costante di equilibrio e l'equilibrio viene spostato

8. Soluzione

L'equilibrio si sposta verso destra o verso sinistra per contrastare la variazione di concentrazione, ma la costante di equilibrio K_{eq} (che dipende solo dalla temperatura) resta invariata. (Risposta B)

9. Sapendo che l'autoprotolisi dell'acqua è un processo endotermico, indicare cosa succede al pH dell'acqua distillata al variare della temperatura.

- A) il pH non varia, perché l'acqua distillata è sempre neutra
- B) il pH non varia, perché il prodotto ionico dell'acqua è costante
- C) aumentando la temperatura il pH diminuisce
- D) aumentando la temperatura aumenta anche il pH

9. Soluzione

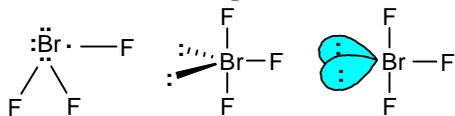
All'aumentare di T, la reazione esotermica $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ si sposta a destra, nella direzione che fa diminuire T. Questo fa aumentare K_w e quindi aumentano [H⁺] e [OH⁻]. Il pH diminuisce (-log[H⁺]). (Risposta C)

10. Secondo il modello VSEPR, indicare la molecola che ha una forma a T.

- A) BrF_3 B) PCl_3 C) SO_3 D) COCl_2

10. Soluzione

PCl_3 (come NH_3) è piramidale a base trigonale. SO_3 e COCl_2 sono planari trigonali, resta solo BrF_3 .



Il bromo ha 7 elettroni di valenza. Tre elettroni servono per legare i tre atomi di fluoro, restano 4 elettroni che costituiscono 2 coppie di non legame. Le coppie da sistemare attorno al bromo sono 5 (3 di legame e 2 di non legame) e si dispongono a bipiramide a base trigonale. Le due

coppie di non legame (più ingombranti) vanno poste nella base trigonale (angoli di 120°), nelle altre posizioni si dispongono gli atomi di fluoro. La molecola ha una forma a T. (Risposta A)

11. A 60 mL di una soluzione acquosa contenente solfato di sodio si aggiungono 15 mL di una soluzione di BaCl_2 0,10 M. Per titolare l'eccesso di BaCl_2 sono stati necessari 5,0 mL di EDTA 0,10 M. Indicare la concentrazione molare dello ione solfato nella soluzione iniziale.

- A) 0,029 M
B) 0,034 M
C) 0,017 M
D) 0,103 M

11. Soluzione

La reazione iniziale è: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{NaCl}$

I due sali reagiscono in rapporto 1:1. Le moli aggiunte di BaCl_2 sono: $n = MV = 0,1 \cdot 15 = 1,5$ mmol.

Le moli di EDTA sono: $MV = 0,1 \cdot 5 = 0,5$ mmol e corrispondono al BaCl_2 in eccesso. Quindi 1 mmol di BaCl_2 ha reagito con 1 mmol di Na_2SO_4 . La concentrazione di questo era: $C = n/V = 1/60 = 0,017$ M. (Risposta C)

12. Indicare la definizione di curva di titolazione acido-base eseguita mediante volumetria classica.

È un grafico bidimensionale che descrive:

- A) la variazione del potenziale elettrico in funzione del volume di titolante aggiunto in un grafico di coordinate (E, V)
B) un grafico che riporta la concentrazione della specie titolata in funzione del volume di titolante con un grafico cartesiano di coordinate (C, V)
C) l'andamento del pH durante la titolazione con un grafico di coordinate (pH, V)
D) nessuna delle altre opzioni

12. Soluzione

La curva di titolazione acido-base in volumetria classica riporta il pH misurato dopo ogni aggiunta di titolante e quindi mette in grafico il pH contro il volume V di titolante (pH, V). (Risposta C)

13. Nella spettrofotometria di assorbimento UV-Vis si utilizzano:

- A) sorgenti che emettono una luce discontinua
B) sorgenti che emettono una luce continua
C) sorgenti che possono essere regolate per emettere luce continua o discontinua
D) nessuna delle altre opzioni

13. Soluzione

In uno spettrofotometro UV-Vis si usa una sorgente di luce continua che poi viene dispersa nelle varie lunghezze d'onda con un monocromatore che le invia al campione una alla volta per misurare l'assorbanza in sequenza in tutto lo spettro. (Risposta B)

14. Lo ione Fe^{3+} ha una configurazione di spin, nello stato elettronico fondamentale, identica a quella di:

- A) Mg^{2+} B) Mn^{2+} C) Ca^{2+} D) Co^{3+}

14. Soluzione

${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ ha: $26-3 = 23$ elettroni. Mg e Ca sono lontani nella tavola periodica e sono da scartare. Restano Mn e Co.
 ${}_{27}\text{Co}^{3+}$ ha: $27-3 = 24$ elettroni (errato). ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$ ha: $25-2 = 23$ elettroni (come il Fe^{3+}). (Risposta B)

15. Nello spettro infrarosso degli etani monosostituiti ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$) con un sostituito alogeno ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), le bande di assorbimento relative ai gruppi $-\text{CH}_2\text{X}$ cadono a numeri d'onda (cm^{-1}) con la sequenza:

- A) i dati forniti non consentono una previsione anche approssimata
 B) cadono tutte a numeri d'onda simili
 C) $\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_2\text{I}$
 D) $\text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Br} < \text{CH}_2\text{I}$

15. Soluzione

La frequenza di oscillazione caratteristica del legame tra due atomi è:
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

La frequenza aumenta con la forza del legame (k), mentre diminuisce con la massa ridotta degli atomi (m_r).

Quindi il legame tra carbonio e alogeni oscilla a frequenze (numeri d'onda) che diminuiscono passando dal cloro, più leggero, al bromo e allo iodio, via via più pesanti. (Risposta C)

16. Il 3-esino per trattamento con idrogeno molecolare in presenza del catalizzatore di Lindlar ($\text{Pd}/\text{CaCO}_3/\text{PbO}$) dà preferenzialmente luogo alla formazione di:

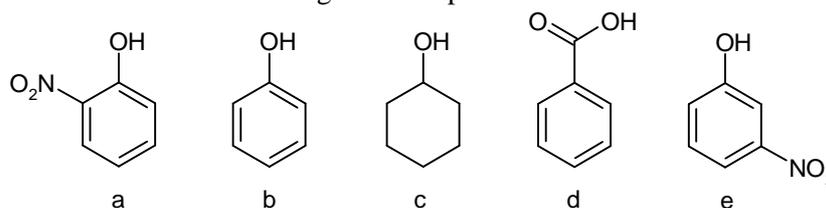
- A) esano B) 2-esino C) (*E*)-3-esene D) (*Z*)-3-esene

16. Soluzione



La riduzione degli alchini con H_2 e catalizzatore disattivato si ferma allo stadio di alchene e forma alcheni di configurazione *cis* dato che è un'addizione *sin* nella quale i due atomi di idrogeno si legano dallo stesso lato dell'alchino. Qui si forma (*Z*)-3-esene. (Risposta D)

17. Mettere in ordine di acidità decrescente i seguenti composti:

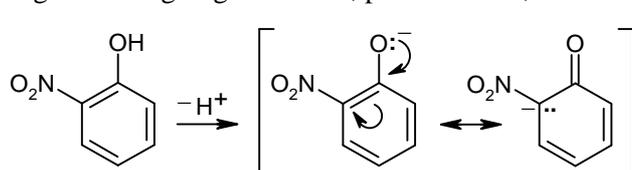


- A) $d > a > e > b > c$ B) $a > e > d > b > c$ C) $c > b > d > e > a$ D) $d > e > a > b > c$

17. Soluzione

Il composto più acido è l'acido benzoico (d) ($\text{pK}_a \approx 4$), il meno acido è il cicloesanoolo (c) ($\text{pK}_a \approx 18$) (B e C errate). Entrambe le risposte A e D concordano con il fatto che i due nitrofenoli (a, e) siano più acidi del fenolo (b).

Resta da vedere quale dei due nitrofenoli sia il più acido. Il nitrogruppo è elettrone-attrattore e stabilizza la carica negativa che giunge in anello, per risonanza, dall'ossigeno dell'OH fenolico che ha perso l' H^+ . La carica negativa



arriva nelle posizioni orto-para dell'anello, quindi il nitrogruppo dell'orto-nitrofenolo (a) stabilizza la carica negativa per risonanza (oltre che per effetto induttivo), mentre il nitrogruppo del meta-nitrofenolo (e) la può stabilizzare solo per effetto induttivo e quindi è il meno acido dei due. (Risposta A)

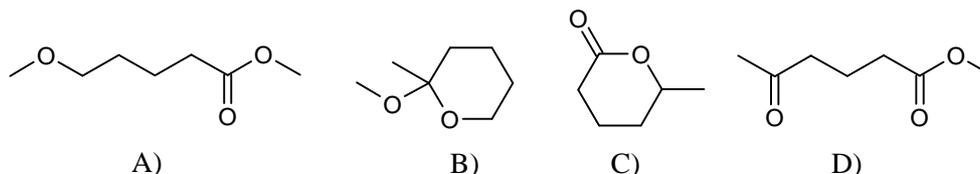
18. Un chimico separa una miscela complessa di biomolecole da un campione solido finemente tritato usando un estrattore Soxhlet e impiegando etere etilico come solvente. Quale delle classi di biomolecole tra carboidrati, proteine e trigliceridi si ritrova nel pallone di raccolta?

- A) proteine e carboidrati B) trigliceridi
 C) trigliceridi e proteine D) proteine

18. Soluzione

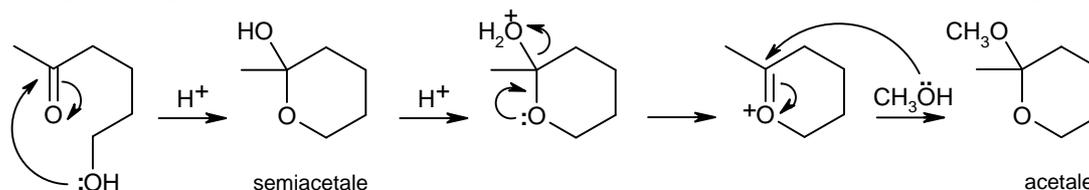
L'estrattore Soxhlet realizza una serie di estrazioni con solvente riciclando il solvente per distillazione. Dato che l'etere etilico è un solvente apolare, scioglie (e quindi estrae) le sostanze apolari, cioè i lipidi (in questo caso i trigliceridi), mentre i carboidrati e le proteine non sono solubili in etere. (Risposta B)

19. Quale dei seguenti composti è il prodotto della reazione del 6-idrossiesan-2-one in metanolo debolmente acido?

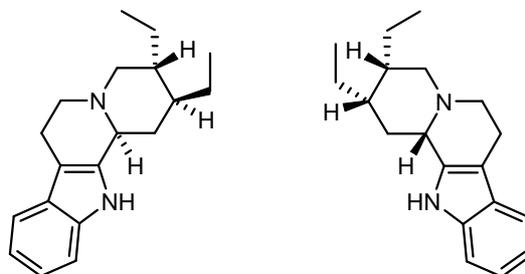


19. Soluzione

I chetoni possono reagire con gli alcoli in ambiente acido per formare semiacetali e la reazione, per questioni entropiche, è più favorevole se è intramolecolare e chiude un anello. In metanolo, il semiacetale ciclico può reagire ancora, perde acqua e si lega al metanolo formando un acetale. (Risposta B)



20. Quale dei seguenti termini descrive la coppia dei seguenti composti?



- A) enantiomeri
- B) sono lo stesso composto
- C) conformeri
- D) diastereoisomeri

20. Soluzione

Le due molecole sono stereoisomeri perchè sono composte dagli stessi atomi legati nello stesso ordine. Mentre il carbonio chirale in alto è speculare, gli altri due hanno la stessa configurazione, quindi le due molecole sono stereoisomeri non speculari, cioè sono diastereoisomeri. (Risposta D)

21. Alla pressione di 1 bar l'etanolo bolle con una variazione entalpica di 854 kJ kg^{-1} e una variazione entropica di $2,430 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Qual è, circa, la temperatura di ebollizione dell'etanolo?

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

21. Soluzione

Durante l'ebollizione, il sistema è in equilibrio termodinamico, quindi avrà $\Delta G = 0$.

Dalla relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ all'equilibrio si ottiene: $\Delta H - T\Delta S = 0$ $T\Delta S = \Delta H$

Quindi $T = \Delta H/\Delta S$ $T = 854/2,43 = 351 \text{ K}$.

(Risposta B)

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

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

22. Soluzione

Dato che i volumi sono proporzionali alle moli, la reazione è: $3 N_xH_y \rightarrow N_2 + 4 NH_3$

A destra gli idrogeni sono 12, quindi, a sinistra, y vale 4.

A destra gli atomi di azoto sono 6, quindi, a sinistra, x vale 2. La molecola è N_2H_4 .

(Risposta D)

23. Indicare la geometria dello ione PCl_4^+ secondo la teoria VSEPR.
A) a sella B) planare quadrata C) tetraedrica D) nessuna delle altre opzioni

23. Soluzione

PCl_3 ha la stessa struttura di NH_3 (piramidale a base trigonale) visto che P e N sono dello stesso gruppo. Quindi PCl_4^+ ha la stessa struttura di NH_4^+ , cioè struttura tetraedrica. (Risposta C)

24. In gascromatografia, la separazione di una miscela di analiti si effettua:
A) secondo una programmata di temperatura
B) ad una temperatura più bassa della temperatura di ebollizione del componente meno volatile
C) ad una temperatura più alta della temperatura di ebollizione del componente più volatile
D) ad una temperatura media delle temperature di ebollizione dei componenti la miscela

24. Soluzione

In gascromatografia normalmente si opera con una programmata di temperatura cominciando da temperature più basse in modo da separare tra loro i componenti più basso bollenti, per salire progressivamente a temperature più alte che facciano uscire di colonna i componenti più altobollenti. (Risposta A)

25. Nel rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), quando una sostanza viene eluita:
A) i vapori combusti vengono caricati elettricamente producendo ioni
B) gli analiti vengono ridotti formando specie neutre
C) gli analiti reagiscono con altre sostanze per formare nuove specie chimiche
D) nessuna delle altre opzioni

25. Soluzione

Nel rivelatore a ionizzazione di fiamma le molecole organiche, in uscita dalla colonna, attraversano una fiamma prodotta da H_2 e O_2 e quindi bruciano con l'ossigeno in eccesso producendo intermedi radicalici che per il grande calore formano cationi ed elettroni che innescano una corrente tra i due elettrodi posti a lato della fiamma. Il FID è insensibile ai composti che non bruciano (O_2 , N_2 , CO_2 , CO , NO , NO_2 , H_2O , ecc). (Risposta A)

26. Nei comuni spettrofotometri di assorbimento atomico si utilizzano:
A) sorgenti continue
B) sorgenti discontinue che emettono più di una sola lunghezza d'onda caratteristica del metallo
C) sorgenti discontinue che emettono una sola lunghezza d'onda caratteristica del metallo
D) sorgenti laser

26. Soluzione

Le tipiche sorgenti nell'assorbimento atomico sono le lampade a catodo cavo che emettono uno spettro a righe discrete identico a quello che può assorbire il metallo in esame perchè il catodo di queste lampade è formato dallo stesso metallo da analizzare. La differenza di potenziale applicata tra anodo e catodo, nella lampada, provoca la ionizzazione del gas inerte contenuto (neon o argon), gli ioni positivi del gas colpiscono la superficie del catodo e provocano l'espulsione di atomi del metallo. Questi urtano gli ioni del gas inerte, si eccitano ed emettono uno spettro a righe discrete. Questa luce arriva alla fiamma e va a colpire gli atomi del metallo da analizzare che a loro volta si eccitano assorbendo le radiazioni.

Un monocromatore, dopo la fiamma, seleziona la lunghezza d'onda che interessa.

La lampada a catodo cavo, quindi, non emette una sola lunghezza d'onda, ma uno spettro a righe che contiene le lunghezze d'onda caratteristiche del metallo. (Risposta B?)

27. Nella cromatografia su carta e su strato sottile il valore di R_f viene definito come:
A) la distanza percorsa dal soluto
B) la distanza percorsa dal solvente
C) rapporto tra la distanza percorsa dal solvente e la distanza percorsa dal soluto
D) rapporto tra la distanza percorsa dal soluto e la distanza percorsa dal solvente

27. Soluzione

L' R_f è un valore compreso tra zero e uno che indica, come una percentuale, il rapporto tra la distanza percorsa dal soluto e la distanza percorsa dal solvente. (Risposta D)

28. 25,00 mL di una soluzione X contenente NaCl a concentrazione incognita e altre specie non interferenti sono titolati con una soluzione di AgNO_3 0,100 M con il metodo di Fajans. Calcolare la concentrazione della soluzione X sapendo che sono necessari 24,35 mL di titolante per arrivare al punto di fine titolazione evidenziato dalla fluoresceina:

- A) 0,1948 M
- B) 0,0974 M
- C) 0,2922 M
- D) 0,9740 M

28. Soluzione

Le moli di AgNO_3 sono: $n = MV = 0,1 \cdot 24,35 = 2,435$ mmol. La reazione è: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$
Le moli di NaCl sono uguali a quelle di AgNO_3 . La concentrazione è: $n/V = 2,435/25 = 0,0974$ M. (Risposta B)

29. La durezza dell'acqua viene generalmente espressa in gradi francesi ($^\circ\text{F}$). Secondo la definizione, 1 $^\circ\text{F}$ corrisponde a:

- A) 100 mg di Ca in 1 L di H_2O
- B) 10^{-3} mol di Ca e/o Mg in 100 mL di H_2O
- C) 10 mg di CaCO_3 in 1 L di H_2O
- D) 10^{-3} g di CaCO_3 e/o MgCO_3 in 1 L di H_2O

29. Soluzione

Un grado francese ($^\circ\text{F}$) corrisponde a 1 mg di CaCO_3 su 100 mL di H_2O e quindi 10 mg/L. (Risposta C)

30. Mettere in ordine di densità le seguenti specie molecolari (D_2O , H_2O , H_2S) a temperatura ambiente:

- A) i dati forniti con consentono una previsione anche approssimata
- B) $\text{D}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O} \approx \text{H}_2\text{S}$
- C) $\text{H}_2\text{O} > \text{D}_2\text{O} \gg \text{H}_2\text{S}$
- D) $\text{D}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O} \gg \text{H}_2\text{S}$

30. Soluzione

A temperatura ambiente H_2S è un gas e quindi è il meno denso dei tre composti.

L'acqua pesante D_2O contiene atomi di deuterio che, avendo un neutrone in più nel nucleo, la rendono più pesante e quindi più densa dell'acqua H_2O . (Risposta D)

31. Assumendo concentrazioni unitarie di reagenti e prodotti, stabilire quale delle seguenti reazioni elettrochimiche NON avviene spontaneamente:

- A) $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
- B) $\text{Fe}^{3+} + \text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{Fe}^{2+}$
- C) $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Br}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2$
- D) $\text{Li} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{Cu}^+$

31. Soluzione

Fe^{3+} e Cu^{2+} ossidano sicuramente il litio metallico che ha il potenziale di riduzione più basso di tutti (B e D ok).

Nelle reazioni A e C si mettono due alogenuri (I^- e Br^-) a reagire con Fe^{3+} . Sappiamo che tra gli alogeni il più facilmente ossidabile è I^- (il meno elettronegativo, perde più facilmente l'elettrone) quindi, anche senza consultare le tabelle, possiamo dire che la reazione che potrebbe non avvenire è quella del bromo (C).

Dalle tabelle si vede, infatti, che il Fe^{3+} ($E^\circ = 0,77$ V) non può ossidare Br^- ($E^\circ = 1,08$ V). (Risposta C)

32. Data la pila Zn/ZnSO_4 1M// CuSO_4 1M/ Cu , quale affermazione è ERRATA?

- A) il rame si ossida
- B) lo zinco rappresenta l'anodo
- C) il rame rappresenta il catodo
- D) gli ioni Cu^{2+} si riducono al catodo

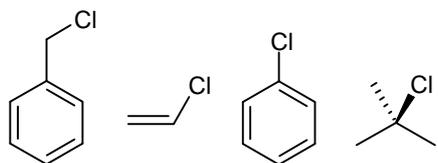
32. Soluzione

In questa pila, lo zinco è il metallo che si ossida (ha il potenziale più basso $E^\circ = -0,76$ V) e quindi rappresenta l'anodo (vocale-vocale, o-a), mentre il rame si riduce (ha il potenziale di riduzione più alto $E^\circ = 0,34$ V) e quindi rappresenta il catodo (consonante-consonante, r-c). (Risposta A)

33. Indicare quale dei seguenti composti è in grado di reagire con NaBr in acetone attraverso una reazione di sostituzione nucleofila S_N2 .

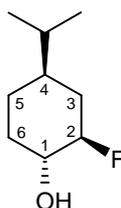
- A) cloruro di benzile B) cloruro di vinile C) clorobenzene D) 2-cloro-2-metilpropano

33. Soluzione



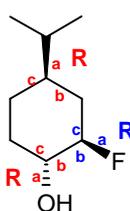
Dopo aver disegnato le quattro molecole, vediamo che solo la prima (A) può dare facilmente reazioni S_N2 perché ha il cloro legato ad un carbonio primario. Le altre tre molecole non possono dare reazioni S_N2 perché hanno il cloro legato rispettivamente ad un carbonio vinilico, fenilico e terziario. La molecola A non solo dà reazioni S_N2 , ma le dà con grande velocità: 200 volte più velocemente di un cloruro primario alchilico. Questo perché gli orbitali 2p pigreco dell'anello stabilizzano lo stato di transizione S_N2 che contiene un orbitale 2p pigreco. (Risposta A)

34. Indicare la configurazione assoluta secondo le regole CIP per la seguente molecola:



- A) 1S,2R,4S B) 1R,2R,4R C) 1S,2S,4R D) 1S,2S,4S

34. Soluzione



Attribuiamo le priorità a-b-c-d ai sostituenti dei tre carboni stereogenici 1,3,4.

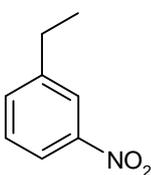
La priorità minore (d) è assegnata all'idrogeno che è sottointeso nei tre carboni.

Nel carbonio 1 l'idrogeno sottointeso è diretto verso di noi, dalla parte opposta a quella convenzionale, quindi la rotazione a-b-c che osserviamo (verso sinistra) va capovolta: la configurazione è 1R. Sui carboni 2 e 4 gli idrogeni sottointesi sono lontani da noi (dal lato corretto), le rotazioni a-b-c osservate (entrambe verso destra) sono corrette e le configurazioni sono 2R e 4R. (Risposta B)

35. Scegliere la sequenza corretta di reazioni per sintetizzare il 3-nitroetilbenzene a partire dal benzene.

- A) alchilazione di Friedel-Crafts, nitrurazione
 B) acilazione di Friedel-Crafts, riduzione di Wolff-Kishner, nitrurazione
 C) acilazione di Friedel-Crafts, nitrurazione, riduzione di Clemmensen
 D) acilazione di Friedel-Crafts, nitrurazione, riduzione con idrazina e Pd/C

35. Soluzione



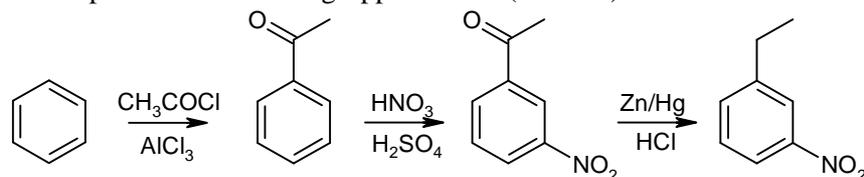
Nell' 1-etil-3-nitrobenzene i due sostituenti sono in posizione meta, quindi la reazione deve essere diretta da un gruppo meta-orientante come il nitrogruppo o un gruppo chetonico.

Quindi è errato introdurre per primo il gruppo alchilico, che è orto-para orientante, con l'alchilazione di Friedel-Crafts (A errata).

Non si può nemmeno fare per prima la nitrurazione perché le reazioni di Friedel-Crafts non funzionano su benzeni disattivati (infatti in nessuna delle risposte si inizia con la nitrurazione).

Il primo passaggio deve essere l'acilazione di Friedel-Crafts che introduce un gruppo chetone meta-orientante.

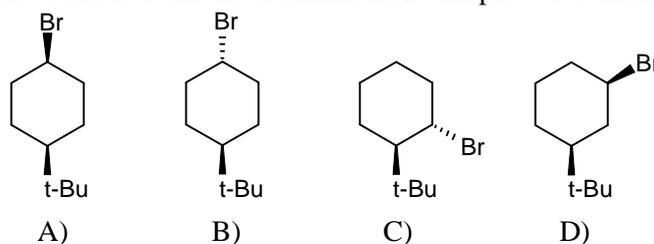
Dopo il primo passaggio di acilazione, non si deve ridurre il chetone prima di aver fatto la nitrurazione, ma si deve nitrare il chetone aromatico per mandare il nitrogruppo in meta (B errata).



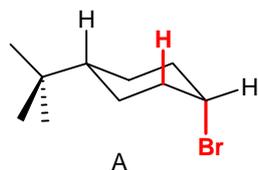
La riduzione finale che riduce il chetone ad idrocarburo è la riduzione di Clemmensen con HCl e Zn/Hg.

Non si può, invece, usare idrazina e Pd che reagirebbe col carbonile formando un idrazone e ridurrebbe il nitrogruppo. (Risposta C)

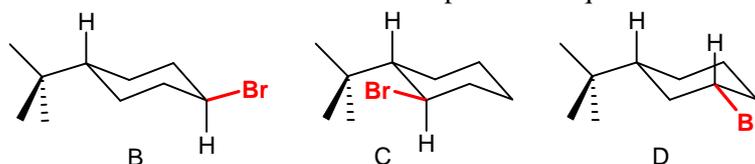
36. Quale dei seguenti isomeri subirà la reazione di eliminazione E2 più velocemente?



36. Soluzione



Il sostituente ingombrante terzbutilico deve essere in posizione equatoriale altrimenti darebbe interazioni 1,3 diassiali con gli idrogeni dell'anello. Il requisito delle reazioni di eliminazione E2 è che gli atomi coinvolti (H e Br) si trovino in posizione anti-coplanare. Questo richiede che il bromo si trovi in posizione assiale, ma questo accade solo nella molecola A mostrata qui a sinistra. Nelle altre tre molecole il bromo è in posizione equatoriale. (Risposta A)



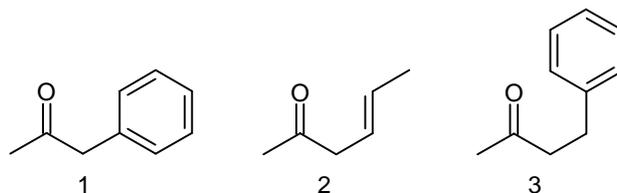
37. È possibile distinguere i disaccaridi maltosio (A), saccarosio (B) e lattosio (C) mediante un saggio che utilizza la variazione di colore di una soluzione basica di CuSO_4 . Quale di queste affermazioni è corretta?

- A) A e B danno colorazione azzurra; C rossa B) A e C danno colorazione rossa; B azzurra
C) B e C danno colorazione rossa; A azzurra D) A e C danno colorazione rossa; B e C azzurra

37. Soluzione

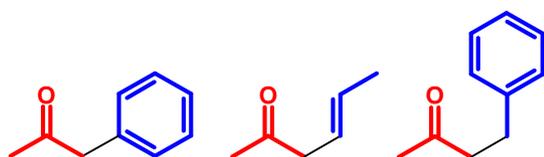
Sia il maltosio (A) (glucosio-glucosio) che il lattosio (C) (galattosio-glucosio) terminano con una molecola di glucosio in forma semiacetale e quindi col saggio di Fehling si ossidano e riducono il Cu^{2+} a CuO rosso. Il saccarosio (B) è formato da due zuccheri (glucosio e fruttosio) legati con legame acetalico testa-testa e quindi non contiene semiacetali e non reagisce nel saggio di Fehling e la soluzione rimane azzurra. (Risposta B)

38. Indicare quali dei seguenti chetoni possono essere preparati attraverso la "sintesi acetoacetica".



- A) composti 1, 2 e 3 B) composto 1 C) composti 1 e 2 D) composto 3

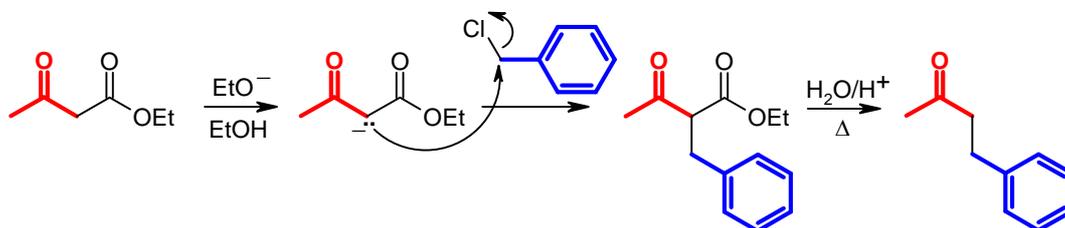
38. Soluzione



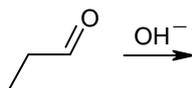
La sintesi acetacetica permette di legare una molecola di acetone al gruppo R di un alogenuro tramite una reazione $\text{S}_{\text{N}}2$. Nelle molecole qui a lato la struttura dell'acetone è evidenziata in rosso, la struttura del gruppo R è mostrata in blu.

Per preparare la molecola 1 si dovrebbe usare un alogenuro fenilico, per la molecola 2 un alogenuro vinilico, ma questi hanno l'alogeno legato direttamente al benzene o al doppio legame e non possono dare reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$.

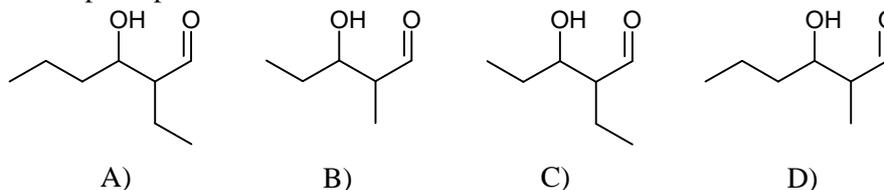
Il solo alogenuro che può dare reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$ è quello benzilico della molecola 3. (Risposta D)



39. Data la seguente reazione:



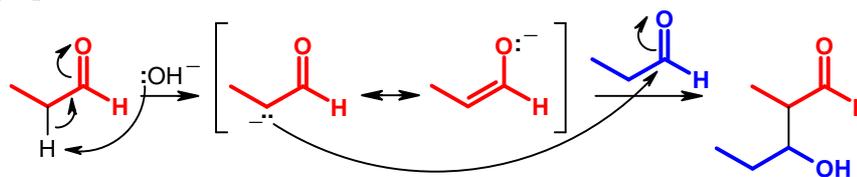
Indicare qual è il prodotto principale che si ottiene.



39. Soluzione

Le risposte A, C, D sono errate perchè contengono catene di 4 carboni.

Questa aldeide, propanale, in ambiente basico dà addizione aldolica secondo la reazione mostrata qui sotto:

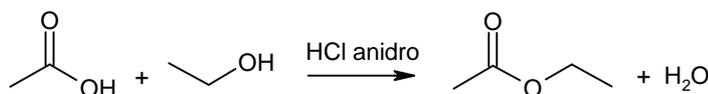


(Risposta B)

40. Quale delle seguenti condizioni è in assoluto la più favorevole alla formazione dell'estere per mezzo della reazione di esterificazione di Fischer?

- A) rimozione dell'acqua formatasi
- B) aggiunta di un acido inorganico come catalizzatore
- C) sia rimozione dell'acqua formatasi sia aggiunta dell'alcol
- D) aggiunta dell'alcol

40. Soluzione



L'esterificazione di Fischer è mostrata qui a fianco. La formazione dell'estere è una reazione di equilibrio (ha una resa circa del 60%) perchè ogni passaggio della sintesi è reversibile.

La reazione può essere spostata a destra usando un eccesso di uno dei reagenti (l'acido o l'alcol a seconda di quale sia il più economico) oppure rimuovendo l'acqua che si libera (per esempio per distillazione). (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato