

## Giochi della Chimica 2024

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Dati  $6,022 \cdot 10^{24}$  ioni ferro(III) a disposizione, di quale tra i seguenti composti si ottengono 5 moli?  
 A)  $\text{FeCl}_3$                       B)  $\text{FeSO}_4$                       C)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$                       D) Fe

#### 1. Soluzione

Le moli di  $\text{Fe}^{3+}$  a disposizione sono:  $6,022 \cdot 10^{24} / 6,022 \cdot 10^{23} = 10$  mol. Con queste si ottengono 5 moli di un composto che contiene due ioni ferro, cioè di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Risposta C)

2. Data una soluzione di ammoniaca 0,1 mol/L, quale valore di pH si avvicina di più al valore reale?  
 A) 5                                  B) 7                                  C) 11                                  D) 13

#### 2. Soluzione

La reazione è:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  da cui:  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3}$  M.

Quindi:  $\text{pOH} = -\log(1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87$  da cui:  $\text{pH} = 14 - 2,87 = 11,1$ . (Risposta C)

3. L'acido adipico è un acido dicarbossilico a catena satura con sei atomi di carbonio.  
 A) una mole di questo acido contiene quattro atomi di ossigeno  
 B) una mole di questo acido contiene un numero di Avogadro di atomi  
 C) una mole di questo acido contiene dieci moli di atomi di idrogeno  
 D) una mole di questo acido contiene il doppio delle molecole di una mole di acido esanoico, monocarbossilico

#### 3. Soluzione

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  Una molecola di acido adipico contiene 10 atomi di idrogeno. (Risposta C)

4. Date le soluzioni: HCl 37% m/m, HCl 0,05 mol/L,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mol/L e HCN 0,05 mol/L, qual è la più indicata da usare in laboratorio per determinare il grado di purezza in % m/m di un barattolo da 100 g di NaOH che si è carbonatato rimanendo aperto all'aria? Si dispone dei seguenti strumenti di laboratorio: buretta da 50,0 mL, pipetta tarata da 20,00 mL, matraccio tarato da 100,0 mL, bilancia analitica, pHmetro, becker, imbuto, navicella per pesata.

- A)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mol/L                      B) HCl 37% m/m  
 C) HCN 0,05 mol/L                              D) HCl 0,05 mol/L

#### 4. Soluzione

Per titolare un'aliquota di NaOH si deve fare una titolazione acido forte – base forte, quindi si deve titolare con HCl 0,05 M. HCl 37% non va bene perché ha una concentrazione indeterminata e troppo alta. (Risposta D)

5. Il principio di indeterminazione di Heisenberg sussiste tra le coppie di grandezze:

- A) energia e posizione                      B) posizione e quantità di moto  
 C) posizione e tempo                        D) quantità di moto ed energia

#### 5. Soluzione

Il principio di indeterminazione di Heisenberg si può scrivere così:  $\Delta x \Delta p \geq (h/2\pi)/2$  e dice che non si possono conoscere con precisione e contemporaneamente sia la posizione sia la quantità di moto di una particella. Il prodotto delle incertezze su queste due grandezze deve essere maggiore o uguale ad  $(h/2\pi)/2$ . (Risposta B)

6. Stabilire l'effetto di un catalizzatore su una reazione di equilibrio scegliendo fra le seguenti opzioni:  
 A) aumenta l'energia di attivazione                      B) aumenta il valore della costante di equilibrio  
 C) diminuisce il valore della costante di equilibrio                      D) diminuisce l'energia di attivazione

#### 6. Soluzione

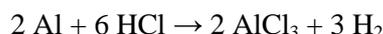
Il catalizzatore accelera le reazioni perchè fornisce un percorso di reazione alternativo con energia di attivazione più bassa. Così molte più molecole hanno energia sufficiente per reagire nell'unità di tempo. (Risposta D)

7. Stabilire il volume di idrogeno, misurato a TPS, che si forma mescolando 0,10 mol di alluminio e 0,22 mol di acido cloridrico.

- A) 4,93 L      B) 2,24 L      C) 1,12 L      D) 2,46 L

### 7. Soluzione

La reazione è:



0,10 mol di Al richiedono 0,30 mol di HCl, quindi le 0,22 moli di HCl sono in difetto e condizionano la reazione.

Si ottengono 0,11 mol di  $\text{H}_2$ . Il volume è:  $V = nRT/P = (0,11 \cdot 0,0821 \cdot 273)/1 = 2,46 \text{ L}$ . (Risposta D)

8. Fra i composti:  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  e  $\text{PCl}_3$  indicare quelli caratterizzati da una geometria planare secondo la teoria VSEPR.

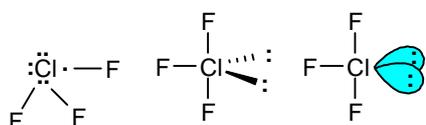
- A)  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{PCl}_3$       B)  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ClF}_3$       C)  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$       D)  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{ClF}_3$

### 8. Soluzione

$\text{NCl}_3$  e  $\text{PCl}_3$  sono piramidali come  $\text{NH}_3$  (A, C, D errate).

$\text{BCl}_3$  e  $\text{BF}_3$  sono planari trigonali dato che il boro ha tre elettroni di valenza ed è ibridato  $\text{sp}^2$ .

Resta da valutare la geometria di  $\text{ClF}_3$ .



Il cloro ha 7 elettroni di valenza. Con tre elettroni lega i tre atomi di fluoro, gli restano 4 elettroni che costituiscono due coppie di non legame.

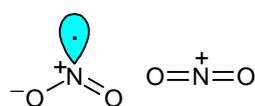
Le coppie di elettroni da sistemare attorno al cloro sono 5 (3 di legame e 2 di non legame) e si dispongono a bipiramide trigonale. Le coppie di non legame (ingombranti) vanno poste su due vertici di base (angoli di  $120^\circ$ ).

I tre atomi di fluoro vanno nelle posizioni rimanenti. La molecola ha una geometria a T (planare). (Risposta B)

9. Secondo la teoria VSEPR, le specie chimiche  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_2^+$  sono, rispettivamente:

- A) angolata, lineare      B) lineare, lineare      C) lineare, angolata      D) angolata, angolata

### 9. Soluzione



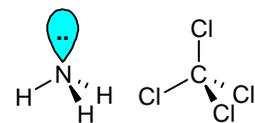
$\text{NO}_2^+$  è isoelettronica di  $\text{CO}_2$  quindi è una molecola lineare (C e D errate)

$\text{NO}_2$  ha un elettrone in più, quindi l'azoto non può fare due doppi legami. L'elettrone in più rimane spaiato in un orbitale attorno all'azoto che quindi dispone i suoi orbitali secondo una geometria planare triangolare. La molecola  $\text{NO}_2$  è angolata. (Risposta A)

10. Stabilire se le molecole  $\text{NH}_3$  e  $\text{CCl}_4$  hanno un momento dipolare diverso da zero.

- A)  $\text{NH}_3$  no e  $\text{CCl}_4$  sì  
B)  $\text{NH}_3$  sì e  $\text{CCl}_4$  no  
C) entrambe hanno un momento dipolare diverso da zero  
D) nessuna delle due ha un momento dipolare diverso da zero

### 10. Soluzione



In  $\text{NH}_3$  (piramidale) i tre dipoli N–H non si annullano tra loro, hanno una risultante che si somma al dipolo degli elettroni di non legame e questo rende polare  $\text{NH}_3$ .

In  $\text{CCl}_4$  (tetraedrica) i quattro dipoli C–Cl si annullano tra loro, a causa della simmetria della molecola. Questo rende apolare  $\text{CCl}_4$ . (Risposta B)

11. Indicare quali, tra le seguenti specie chimiche  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}_3^-$ , presentano la stessa geometria, in base alla teoria VSEPR.

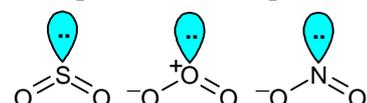
- A)  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$       B)  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}_3^-$       C)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$       D)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{I}_3^-$

### 11. Soluzione

La risposta B è errata perchè  $\text{SO}_2$  è angolata, mentre  $\text{I}_3^-$  è lineare.

La risposta C è errata perchè  $\text{SO}_2$  è angolata, mentre  $\text{CO}_2$  è lineare.

La risposta D è errata perchè  $\text{O}_3$  è angolata, mentre  $\text{I}_3^-$  è lineare.



Nella risposta A le tre molecole sono isoelettroniche e hanno struttura angolata.

In  $\text{SO}_2$ , lo zolfo può andare oltre l'ottetto elettronico usando orbitali 3d per formare un altro doppio legame con l'ossigeno. (Risposta A)

12. Indicare quale tra le seguenti specie allo stato elementare presenta il punto di fusione più basso.

- A) Fe                      B) Al                      C) W                      D) Hg

### 12. Soluzione

Questi sono metalli alto-fondenti a parte il mercurio che è liquido a T ambiente.

(Risposta D)

13. Indicare la coppia costituita da ioni isoelettronici.

- A)  $F^-$ ,  $Ca^{2+}$   
 B)  $F^-$ ,  $Cl^-$   
 C)  $F^-$ ,  $Al^{3+}$   
 D)  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$

### 13. Soluzione

Fluoro e alluminio sono elementi vicini nella tavola e si trovano a cavallo del gas nobile Ne ( ${}_9F$ ,  ${}_{10}Ne$ ,  ${}_{13}Al$ ).

$F^-$  e  $Al^{3+}$  hanno la configurazione elettronica del gas nobile Ne:  $[F^-] = [Ne] = [Al^{3+}]$ .

(Risposta C)

14. Fra le molecole di  $H_2O$  si instaurano legami a ponte di idrogeno, che sono invece assenti fra le molecole di  $H_2S$ . Un'evidenza sperimentale si può ottenere dal confronto:

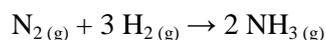
- A) dei rispettivi coefficienti di dilatazione termica  
 B) dei rispettivi indici di rifrazione  
 C) delle rispettive temperature di ebollizione  
 D) nessuna delle altre opzioni è corretta

### 14. Soluzione

La presenza di legami a idrogeno rende i legami intermolecolari più intensi e quindi rende più difficile romperli per le molecole che dallo stato liquido passano allo stato di vapore. Per questo  $H_2O$  ha un punto di ebollizione più alto di  $H_2S$  anche se le sue molecole sono più leggere.

(Risposta C)

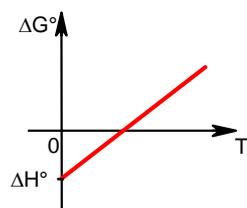
15. Data la reazione:



si osserva che, quando la temperatura aumenta, la costante di equilibrio diminuisce. Assumendo che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  siano indipendenti dalla temperatura, si può affermare che:

- A) la reazione è esotermica  
 B) la reazione è endotermica  
 C) la reazione non produce calore  
 D) nessuna delle precedenti

### 15. Soluzione



Se, con un aumento di temperatura, la reazione si sposta più a sinistra, significa che in questo modo contrasta l'aumento di temperatura, cioè verso sinistra la reazione è endotermica e quindi è esotermica verso destra.

Questo fatto può essere compreso anche considerando la relazione:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  che rappresenta una retta nel piano cartesiano  $\Delta G^\circ/T$ .

In questo problema la retta ha pendenza positiva dato che all'aumentare di T aumenta  $\Delta G^\circ$ .

Se la reazione produce  $NH_3$ , deve avere un tratto della retta con  $\Delta G$  favorevole (negativo),

quindi l'intercetta sull'asse y ( $\Delta H^\circ$ ) è negativa e la reazione è esotermica.

(Risposta A)

16. Indicare il pH di una soluzione di ammoniaca 0,01 mol/L ( $pK_b = 4,75$ ).

- A) 12,44  
 B) 10,62  
 C) 9,50  
 D) 4,75

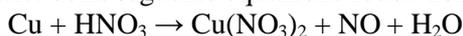
### 16. Soluzione

La reazione è:  $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$  da cui:  $[OH^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,22 \cdot 10^{-4} M$ .

Quindi:  $pOH = -\log(4,22 \cdot 10^{-4}) = 3,375$  da cui:  $pH = 14 - 3,375 = 10,63$ .

(Risposta B)

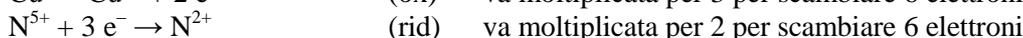
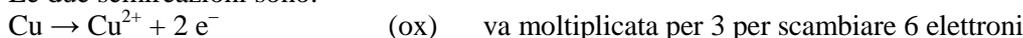
17. Indicare i coefficienti stechiometrici della seguente equazione redox non bilanciata.



- A) 3, 4, 3, 2, 4      B) 3, 2, 3, 2, 2      C) 3, 8, 3, 2, 4      D) 3, 6, 3, 2, 3

### 17. Soluzione

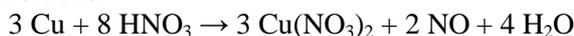
Le due semireazioni sono:



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



Completando il bilanciamento si ottiene:



(Risposta C)

18. Una cella per la misura della conducibilità, piena di una soluzione 0,1 mol/L di KCl ha una conduttività di  $0,0112 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e una resistenza di 510 Ohm. Indicare il valore della costante di cella.

- A)  $0,571 \text{ cm}^{-1}$       B)  $5,71 \text{ cm}^{-1}$       C)  $0,286 \text{ cm}^{-1}$       D)  $2,86 \text{ cm}^{-1}$

### 18. Soluzione

La conducibilità specifica  $\chi$  di una soluzione è la conducibilità misurata in una cella di  $1 \text{ cm}^3$  formata da elettrodi di  $1 \text{ cm}^2$  distanti 1 cm e si misura in Siemens/cm ( $\text{S cm}^{-1}$ ) o in  $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Quindi:  $\chi = \frac{1}{\text{cm}} \frac{1}{\Omega}$  da cui si ricava la costante di cella:  $\frac{1}{\text{cm}} = \chi \Omega = 0,0112 \cdot 510 = 5,71 \text{ cm}^{-1}$ . (Risposta B)

19. 50 mL di HCl 0,1025 mol/L vengono titolati con 48,5 mL di una soluzione di NaOH 0,1057 mol/L. Quale indicatore scegliereste per individuare il punto di arresto della titolazione?

- A) salda d'amido      B) fenolftaleina      C) ferroina      D) nessuna delle altre sostanze

### 19. Soluzione

Titolando un acido forte con una base forte, al punto di equivalenza il pH passa rapidamente da valori acidi a valori basici con un salto vistoso. Basta una goccia di NaOH 0,1 M in 100 mL di soluzione neutra (al punto di equivalenza) per ottenere un pH intorno a 9,5.

Dato che la fenolftaleina vira intorno a pH 9, è l'indicatore ideale per questa titolazione.

(Risposta B)

20. Indicare il pH al punto di equivalenza nella titolazione di 20 mL di un acido debole monoprotico (0,100 mol/L;  $\text{pK}_a = 4,0$ ) con 20 mL di NaOH 0,100 mol/L.

- A) 5,65      B) 7,00      C) 8,35      D) 11,5

### 20. Soluzione

Al punto di equivalenza, l'acido debole HA è stato completamente convertito nella sua base coniugata  $\text{A}^-$ .

Questa è una base debole con  $\text{pK}_b = 14 - 4 = 10$  quindi  $\text{K}_b = 10^{-10}$  Il solo pH debolmente basico è 8,35 (C)

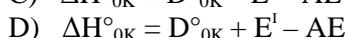
Dato che il volume raddoppia (40 mL), la concentrazione di  $\text{A}^-$  al punto equivalente è dimezzata:  $[\text{A}^-] = 0,05 \text{ M}$

Per una base debole vale:  $[\text{OH}^-] = (\text{K}_b \text{C})^{1/2}$  Quindi:  $[\text{OH}^-] = (10^{-10} \cdot 0,05)^{1/2} = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

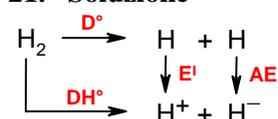
da cui:  $\text{pOH} = 5,65$        $\text{pH} = 14 - 5,65 = 8,35$ .

(Risposta C)

21. L'idrogeno molecolare è la più semplice delle molecole neutre. La sua energia di dissociazione omolitica ( $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}$ ) è  $\text{D}^\circ_{\text{OK}} = 2,68 \text{ eV}$ , mentre la sua energia di dissociazione eterolitica ( $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$ ) è molto maggiore ( $\Delta\text{H}^\circ_{\text{OK}} = 17,4 \text{ eV}$ ). Indicare la relazione per passare dall'una all'altra indicando con  $\text{E}^1$  l'energia di prima ionizzazione dell'idrogeno atomico ( $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) e con AE l'affinità elettronica ( $\text{H} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-$ ).



### 21. Soluzione



Dato che tutte le grandezze in gioco sono entalpie di reazione (funzioni di stato), si può scrivere il bilancio energetico:  $\Delta\text{H}^\circ = \text{D}^\circ + \text{E}^1 + \text{AE}$

(Risposta B)

22. Un processo chimico isoterma spontaneo è caratterizzato da una variazione negativa dell'energia libera  $\Delta G$ . Ricordando che la costante di equilibrio è determinata dalla variazione standard dell'energia libera  $\Delta G^\circ$ , indicare la relazione corretta all'equilibrio, ovvero quando la reazione smette di evolvere verso i prodotti.

- A)  $\Delta G = 0$   
 B)  $\Delta G = \Delta G^\circ$   
 C)  $\Delta G^\circ = 0$   
 D)  $\Delta G + \Delta G^\circ = 0$

### 22. Soluzione

A T e P costanti, la spontaneità di un processo è data dalla semplice condizione:  $\Delta G < 0$ .

Un processo è all'equilibrio (con T e P costanti) quando  $\Delta G = 0$ .

(Risposta A)

23. All'interno di un contenitore ermetico a volume costante (1 L) sono contenute 2 mol di diborano  $B_2H_6$  gassoso a 25 °C. Sapendo che a 150 °C il diborano è completamente dissociato in borano  $BH_3$ , indicare la pressione nel contenitore a 150 °C.

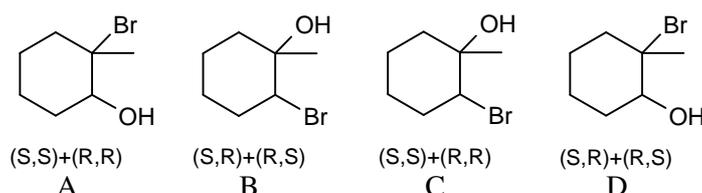
- A) 48,95 atm  
 B) 69,48 atm  
 C) 97,91 atm  
 D) 138,96 atm

### 23. Soluzione

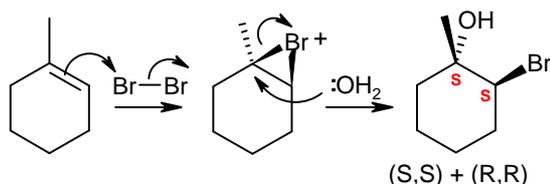
Le moli di borano a 150 °C sono 4, quindi:  $P = nRT/V = (4 \cdot 0,0821 \cdot 423,15)/1 = 138,96$  atm.

(Risposta D)

24. L'1-metilcicloesene reagisce con  $Br_2$  e  $H_2O$  per dare una miscela di bromidrine otticamente inattiva. Indicare quale coppia di stereoisomeri si forma.



### 24. Soluzione

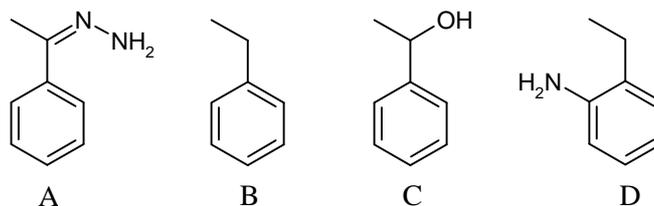


La reazione avviene in due passaggi. Nel primo, il cicloesene reagisce con  $Br_2$  formando un intermedio con ponte bromonio che può trovarsi sopra o sotto il piano molecolare.

Nel secondo passaggio una molecola d'acqua attacca il ponte bromonio sul carbonio più sostituito (il carbonio che regge meglio la carica positiva) e così OH e Br si trovano uno sopra e l'altro sotto il piano molecolare.

(Risposta C)

25. Indicare il prodotto della reazione tra acetofenone (1-feniletan-1-one) e idrazina in ambiente basico per KOH a caldo.



### 25. Soluzione

La reazione di un chetone con idrazina in ambiente basico riduce il chetone ad idrocarburo. Si forma inizialmente l'idrazone A, ma questo, in ambiente basico, perde  $H^+$  dall'azoto terminale e, per tautomeria, trasferisce il doppio legame tra i due atomi di azoto e infine perde  $N_2$  ( $N \equiv N$ ) lasciando la molecola B.

(Risposta B)

26. Quale sequenza di passaggi converte il propino in 4-eptanolo?

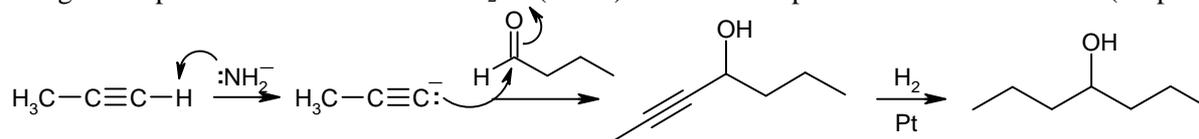
- A) 1.  $\text{NaNH}_2$  2.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  3.  $\text{H}_2(\text{eccesso}), \text{Pt}$   
 B) 1.  $\text{NaNH}_2$  2.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  3.  $\text{H}_2(\text{eccesso}), \text{Pt}$   
 C) 1.  $\text{NaNH}_2$  2.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  3.  $\text{H}_2(1 \text{ mol}), \text{Pt}$   
 D) 1.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  2.  $\text{H}_2(\text{eccesso}), \text{Pt}$

### 26. Soluzione

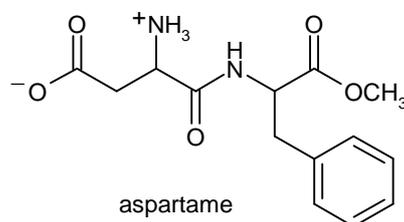
L'idrogeno terminale dell'alchino è leggermente acido ( $\text{pK}_a$  26) e può essere strappato quantitativamente usando sodioamide ( $\text{pK}_a$  36). Lo ione propinuro che si forma è nucleofilo e può attaccare l'aldeide formando un alcol superiore (con 7 carboni) che contiene ancora il triplo legame.

Il triplo legame si può ridurre ad alcano con  $\text{H}_2/\text{Pt}$  (2 mol) ottenendo 4-eptanolo.

(Risposta B)



27. Il dolcificante sintetico aspartame è 160 volte più dolce del saccarosio. Quali prodotti si otterrebbero se l'aspartame fosse idrolizzato completamente in una soluzione acquosa di HCl?

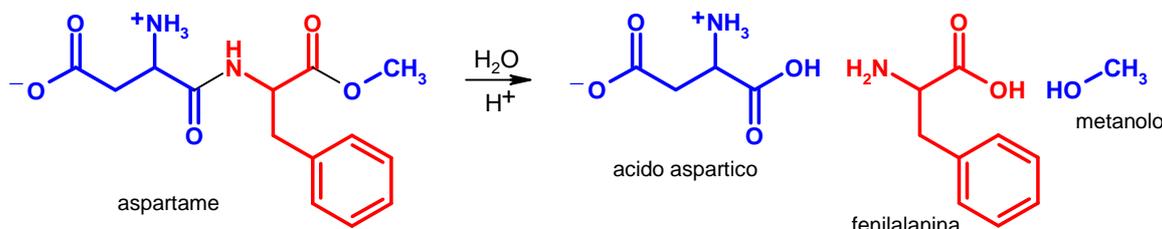


- A) un dipeptide e metanolo  
 B) dimetilestere dell'acido aspartico e fenilalanina  
 C) acido aspartico, fenilalanina e metanolo  
 D) acido aspartico ed estere metilico della fenilalanina

### 27. Soluzione

L'idrolisi dell'aspartame libera acido aspartico, fenilalanina e metanolo.

(Risposta C)

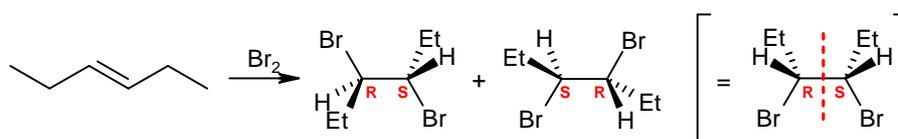


28. Indicare quali stereoisomeri si ottengono dalla reazione di addizione elettrofila di  $\text{Br}_2$  al trans-3-esene.

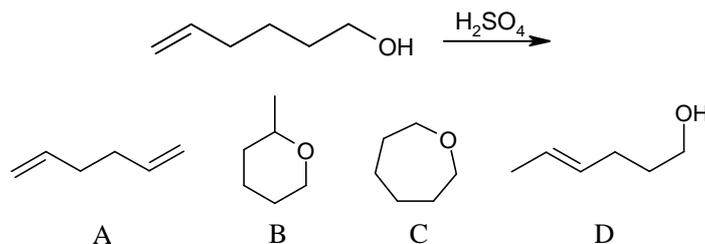
- A) la forma meso del 3,4-dibromoesano  
 B) una miscela racemica degli enantiomeri treo del 3,4-dibromoesano  
 C) una coppia di diastereoisomeri  
 D) tutti i possibili stereoisomeri

### 28. Soluzione

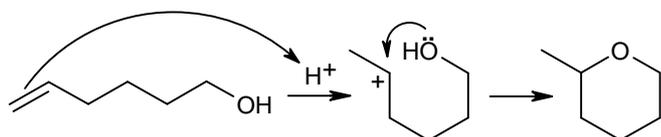
In realtà, i due composti che si ottengono, per l'attacco da sopra e da sotto al piano dell'alchene, sono la stessa molecola: (2R,3S)-3,4-dibromoesano, un composto meso con due centri stereogenici simmetrici. (Risposta A)



29. Indicare il prodotto più probabile che si ottiene dalla reazione:



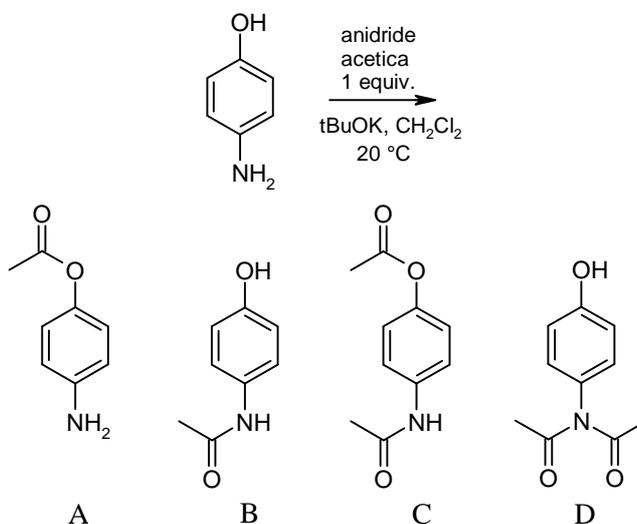
29. Soluzione



L'attacco di  $H^+$  al doppio legame forma un carbocatione secondario. Questo può essere attaccato dall'OH dell'alcol. L'attacco intramolecolare è il più probabile dato che si forma un anello a sei termini.

Si ottiene un etere ciclico. (Risposta B)

30. Indicare il prodotto più probabile della reazione:



30. Soluzione

Qui si tratta di decidere se è più nucleofilo l'ossigeno o l'azoto.

Tra l'ossigeno di un alcol e l'azoto di un'ammina (non aromatici) il più nucleofilo è l'azoto dell'ammina.

In questa molecola, sia O che N sono meno nucleofili a causa della risonanza con l'anello, ma la presenza di un ambiente basico (tBuOK) trasforma l'alcol (ma non l'ammina) in alcossido e quindi in un miglior nucleofilo.

Sarà quest'ultimo a reagire con l'anidride acetica per formare l'estere A.

(Risposta A)

31. Il diossido di cloro allo stato gassoso è prodotto per reazione di clorato di sodio con acido ossalico, in presenza di acido solforico. Indicare il volume di diossido di cloro, a 1 atm e 25 °C, che si ottiene da 2,13 g di clorato di sodio e 0,45 g di acido ossalico, se la reazione avviene con una resa dell'80%.

A) 244 mL      B) 391 mL      C) 0,196 mL      D) 196 mL

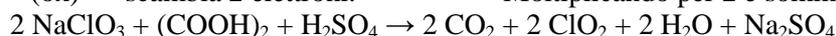
31. Soluzione

La reazione non bilanciata è:  $NaClO_3 + (COOH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + ClO_2 + H_2O + Na_2SO_4$

$Cl^{5+} + e^- \rightarrow Cl^{4+}$  (rid) va moltiplicata per 2 per scambiare 2 elettroni

$2 C^{3+} \rightarrow 2 C^{4+} + 2 e^-$  (ox) scambia 2 elettroni.

Moltiplicando per 2 e sommando si ottiene:



moli (mmol)	20	5	10
MM (g/mol)	106,45	90	
massa (g)	2,13	0,45	

La massa molare di  $NaClO_3$  è:  $23 + 35,45 + 48 = 106,45$  g/mol. Le moli sono:  $2,13/106,45 = 20$  mmol

La massa molare di  $(COOH)_2$  è:  $2(12 + 32 + 1) = 90$  g/mol. Le moli sono:  $0,45/90 = 5$  mmol (in difetto)

Si dovrebbero ottenere 10 mmol di  $ClO_2$  (resa teorica), ma con una resa dell'80% si ottengono solo 8 mmol.

Il volume di  $ClO_2$  è:  $V = nRT/P = (8 \cdot 0,0821 \cdot 298)/1 = 196$  mL.

(Risposta D)

32. Date le costanti di solubilità dei composti:  $\text{AgCl} = 1,77 \cdot 10^{-10}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,64 \cdot 10^{-14}$ , stabilire quale delle seguenti affermazioni è corretta partendo da 1 g di ciascun composto e considerando 1 L di soluzione a pH 3:

- A)  $[\text{Fe}^{2+}] < [\text{Ag}^+]$   
 B)  $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Ag}^+]$   
 C)  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ag}^+]$   
 D) non è possibile rispondere

### 32. Soluzione

La risposta può essere immediata perchè sappiamo che a pH 3  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  diventa solubile.

La massa molare di  $\text{AgCl}$  è:  $107,9 + 35,45 = 143,35$  g/mol. Le moli sono:  $1/143,35 = 6,98$  mmol.

La massa molare di  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  è:  $55,85 + 34 = 89,85$  g/mol. Le moli sono:  $1/89,85 = 11,13$  mmol.

Per  $\text{AgCl}$  si ha:  $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$   $K_{ps} = s^2$  da cui:  $s = (K_{ps})^{1/2}$  quindi:  $[\text{Ag}^+] = (1,77 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,33 \cdot 10^{-5}$  M

A pH 3 si ha:  $\text{pOH} = 11$  e quindi:  $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$  M

Per  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  si ha:  $K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$   $K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}](10^{-11})^2$  da cui  $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{max}} = K_{ps} \cdot 10^{22}$

$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{max}} = (1,64 \cdot 10^{-14}) \cdot 10^{22} = 1,64 \cdot 10^8$  M. Cioè  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  è solubile

Tutto il  $\text{Fe}^{2+}$  resta in soluzione:  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,113 \cdot 10^{-2}$  M. Quindi:  $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Ag}^+]$ . (Risposta B)

33. Indicare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 100 mL di  $\text{HCl}$  0,0030 mol/L e 200 mL di acido acetico 0,15 mol/L ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

- A) 2,32  
 B) 2,52  
 C) 2,71  
 D) 3,00

### 33. Soluzione

Supponendo che i volumi siano additivi, avremo 300 mL di una soluzione nella quale  $\text{HCl}$  sarà completamente dissociato e dovremo calcolare il contributo di  $\text{HAc}$  per la concentrazione finale di  $\text{H}^+$ .

Dopo la diluizione, le moli di  $\text{HCl}$  non cambiano:  $M_1V_1 = M_2V_2$  da cui:  $M_2 = M_1V_1/V_2$ .

quindi:  $[\text{HCl}] = 0,003(100/300) = 0,001$  M (se  $\text{HCl}$  fosse da solo, avremo  $\text{pH} = 3$ )

inoltre:  $[\text{HAc}] = 0,15(200/300) = 0,1$  M

Un calcolo approssimato dell'acidità si può fare considerando che  $\text{HAc}$  sia dissociato circa all'1%

Quindi  $[\text{H}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{HAc}} = 0,001 + (0,1/100) = 0,002$  M. Da cui:  $\text{pH} = 2,7$  (approssimato)

Per calcolare  $[\text{H}^+]$  in modo più rigoroso, dobbiamo considerare (oltre a  $K_w$  e  $K_a$ ) anche il bilancio ionico della soluzione:  $[\text{Cl}^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$  dove:  $[\text{Cl}^-] = 0,001$  M;  $[\text{Ac}^-] = K_a[\text{HAc}]/[\text{H}^+]$ ;  $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$

Quindi:  $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{0,1K_a}{[\text{H}^+]} + 10^{-3}$  che diventa:  $[\text{H}^+]^2 - 10^{-3}[\text{H}^+] - K_w - 0,1K_a = 0$

Sostituendo  $K_w$  e  $K_a$ :  $[\text{H}^+]^2 - 10^{-3}[\text{H}^+] - 10^{-14} - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$  dato che  $10^{-14} \ll 10^{-6}$  si ottiene:  
 $[\text{H}^+]^2 - 10^{-3}[\text{H}^+] - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$  da cui:  $[\text{H}^+] = 1,93 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{pH} = 2,71$ . (Risposta C)

34. Se il  $\Delta G^\circ$  di una reazione è  $+10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , si può affermare che:

- A) il valore della costante di equilibrio della reazione sarà maggiore di 1  
 B) il valore della costante di equilibrio della reazione sarà inferiore a 1  
 C) la costante di equilibrio della reazione avrà valore negativo  
 D) la costante di equilibrio della reazione sarà zero

### 34. Soluzione

Dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$  si ottiene:  $\ln K_{\text{eq}} = -\Delta G^\circ/RT$  da cui si vede che:

Se  $\Delta G^\circ = 0$  allora:  $\ln K_{\text{eq}} = 0$  e quindi:  $K_{\text{eq}} = 1$ ;

Se  $\Delta G^\circ < 0$  allora:  $\ln K_{\text{eq}} > 0$  e quindi:  $K_{\text{eq}} > 1$

Se  $\Delta G^\circ > 0$  allora:  $\ln K_{\text{eq}} < 0$  e quindi:  $0 < K_{\text{eq}} < 1$

(Risposta B)

35. Per la standardizzazione di una soluzione di NaOH circa 0,1 mol/L con ftalato acido di potassio (MM = 204,22 g/mol) sono state effettuate 5 titolazioni come da tabella:

n°	mg di ftalato acido di potassio	mL di NaOH circa 0,1 mol/L
1	408,4	20,10
2	466,0	22,80
3	376,0	18,50
4	373,2	18,30
5	452,0	22,20

Indicare la concentrazione media dell'NaOH e la deviazione standard:

- A) 0,0995; 0,0003  
 B) 0,0997; 0,1000  
 C) 0,0997; 0,0003  
 D) 0,0099; 0,0003

### 35. Soluzione

Le moli di ftalato acido sono:

- 1)  $408,4/204,22 = 1,9998$  mmol       $M_1 = 1,9998/20,10 = 0,09949$        $|M_1 - M_m| = 0,00024$   
 2)  $466,0/204,22 = 2,2819$  mmol       $M_2 = 2,2819/22,80 = 0,10008$        $|M_2 - M_m| = 0,00035$   
 3)  $376,0/204,22 = 1,8412$  mmol       $M_3 = 1,8412/18,50 = 0,09952$        $|M_3 - M_m| = 0,00021$   
 4)  $373,2/204,22 = 1,8274$  mmol       $M_4 = 1,8274/18,30 = 0,09986$        $|M_4 - M_m| = 0,00013$   
 5)  $452,0/204,22 = 2,2133$  mmol       $M_5 = 2,2133/22,20 = 0,09970$        $|M_5 - M_m| = 0,00003$

La molarità media è data da  $M_m = (M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + M_5)/5 = 0,49865/5 = 0,09973$  M (0,0997 M)

Con N piccolo, la deviazione standard o scarto quadratico medio è:  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(M_i - M_m)^2}{N - 1}}$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(24^2 + 35^2 + 21^2 + 13^2 + 3^2) \cdot 10^{-10}}{5 - 1}} = 0,00025 \text{ M}$$

La concentrazione media è 0,0997 M e la deviazione standard è 0,0003 M.

(Risposta C)

36. Quale tecnica analitica si deve utilizzare nella determinazione del rame in una lega di alluminio in concentrazioni dell'ordine di grandezza di ppm?

- A) conduttimetria  
 B) assorbimento atomico  
 C) gravimetria  
 D) nessuna delle altre risposte

### 36. Soluzione

La determinazione di metalli in tracce si fa con la tecnica dell'assorbimento atomico.

(Risposta B)

37. Il pH di una soluzione acquosa 0,1 mol/L di  $K_2HPO_4$  ( $pK_{a1} = 2,13$ ;  $pK_{a2} = 7,21$ ;  $pK_{a3} = 12,32$ ) è:

- A) 13,1  
 B) 9,8  
 C) 6,7  
 D) 3,9

### 37. Soluzione

La dissociazione dell'acido fosforico genera le specie:  $H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$

Il pH prodotto da  $HPO_4^{2-}$  è dato dalla media dei due  $pK_a$  tra cui si trova quindi:

$$pH = (pK_{a2} + pK_{a3})/2 = (7,21 + 12,32)/2 = 9,8.$$

(Risposta B)

38. Una soluzione contiene  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  entrambi in concentrazione  $10^{-2}$  mol/L; per separarli come idrossidi con una precipitazione frazionata è opportuno usare [ $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 10^{-38}$  (mol/L)<sup>4</sup>;  $K_{ps} \text{Cr}(\text{OH})_3 = 10^{-30}$  (mol/L)<sup>4</sup>]:

- A) tampone acetato (pH 4)
- B) tampone fosfato (pH 7)
- C) tampone ammoniacale (pH 9)
- D) HCl 2 M

### 38. Soluzione

Per entrambi i sali si ha:  $\text{Me}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Me}^{3+} + 3 \text{OH}^-$  con  $K_{ps} = [\text{Me}^{3+}][\text{OH}^-]^3$  da cui:  $[\text{Me}^{3+}] = K_{ps}/[\text{OH}^-]^3$

a pH = 4 si ha:  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-38}/10^{-30} = 10^{-8}$  M ( $\text{Fe}^{3+}$  precipita)  
 $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-30}/10^{-30} = 1$  M ( $\text{Cr}^{3+}$  non precipita) a pH 4 si separano

a pH = 7 si ha:  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-38}/10^{-21} = 10^{-17}$  M ( $\text{Fe}^{3+}$  precipita)  
 $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-30}/10^{-21} = 10^{-9}$  M ( $\text{Cr}^{3+}$  precipita) a pH 7 non si separano

a pH più basici di pH 4 entrambi gli idrossidi precipitano e non si possono separare. (Risposta A)

39. Una comune sorgente di radiazione per la spettrofotometria infrarossa è:

- A) filamento di Nernst
- B) lampada a catodo cavo
- C) lampada a deuterio
- D) lampada ad arco

### 39. Soluzione

Per la spettrofotometria infrarossa come sorgente di radiazione si usa il filamento di Nernst. (Risposta A)

40. Un'acqua minerale contiene 60 ppm di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e 6 ppm di ioni  $\text{Mg}^{2+}$ . Indicare la durezza dell'acqua in gradi francesi ( $1^\circ\text{F} = 10$  mg/L di  $\text{CaCO}_3$ ).

- A) 175,0 °F
- B) 17,5 °F
- C) 35,0 °F
- D) 8,7 °F

### 40. Soluzione

ppm significa parti per milione, quindi mg/kg o, per soluzioni acquose diluite, mg/L.

Le moli/L di  $\text{Ca}^{2+}$  sono:  $60/40 = 1,5$  mmol/L

Le moli/L di  $\text{Mg}^{2+}$  sono:  $6/24,3 = 0,25$  mmol/L

Le mol/L totali ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) sono:  $1,5 + 0,25 = 1,75$  mmol/L. La massa molare di  $\text{CaCO}_3$  è 100 g/mol.

La durezza, espressa come massa/L di  $\text{CaCO}_3$  è 175 mg/L, quindi 17,5 mg/100 mL: 17,5 °F. (Risposta B)

41. Il pH di una soluzione acquosa che contiene 2 moli di un acido debole HA e 1 mole di NaOH in 0,5 L è 5,4. Indicare la costante acida di HA.

- A)  $7,3 \cdot 10^{-5}$
- B)  $8,1 \cdot 10^{-7}$
- C)  $4,0 \cdot 10^{-6}$
- D)  $2,9 \cdot 10^{-4}$

### 41. Soluzione

1 mole di NaOH trasforma 1 mole di HA in  $\text{A}^-$ ; la sua base coniugata.

In soluzione avremo, quindi, 1 mole di HA e 1 mole di  $\text{A}^-$ , questi formano una soluzione tampone per cui vale:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log[\text{HA}]/[\text{A}^-]$  cioè:  $\text{pH} = \text{p}K_a - \log 1$  da cui:  $\text{p}K_a = \text{pH} = 5,4$   $K_a = 4,0 \cdot 10^{-6}$ . (Risposta C)

42. Le colonne capillari sono spesso preferite in gascromatografia alle colonne impaccate perché:

- A) prevengono la sovrasaturazione del detector
- B) hanno maggiore potere risolutivo
- C) permettono un'iniezione del campione più agevole
- D) sono più facili da preparare in laboratorio

### 42. Soluzione

Le colonne capillari non sono facili da preparare in laboratorio e richiedono molta attenzione nell'iniezione del campione (serve un apposito iniettore), ma hanno un grandissimo potere risolutivo. (Risposta B)

43. Indicare la % m/m di beta-carotene (MM = 536,88 g/mol) contenuto nelle carote sapendo che:  
 i) una soluzione  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mol/L di beta-carotene ha un'assorbanza di 0,210 a 470 nm in una cella da 1 cm;  
 ii) una soluzione ottenuta sciogliendo 10,00 g di carota in un litro di etanolo 95%, nelle stesse condizioni, ha una trasmittanza di 0,339 che si può attribuire totalmente al beta-carotene.  
 A) 0,018% m/m      B) 0,18% m/m      C) 0,30% m/m      D) 18,0% m/m

#### 43. Soluzione

Dalla legge di Beer:  $A = \varepsilon \ell C$  si ottiene:  $\varepsilon = A/(\ell C)$ . Per il  $\beta$ -carotene:  $\varepsilon = 0,210/(1 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6}) = 140000$

Dalla trasmittanza si può ottenere l'assorbanza sapendo che  $A = -\log T$   $A = -\log 0,339$   $A = 0,47$ .

La concentrazione di  $\beta$ -carotene è:  $C = A/\varepsilon \ell = 0,47/140000 = 3,36 \cdot 10^{-6}$  M.

La massa di  $\beta$ -carotene è:  $3,36 \cdot 10^{-6} \cdot 536,88 = 1,8$  mg/10 g di carota 0,018% (mg/100mg). (Risposta A)

44. L'elettrolisi di un cloruro metallico fuso di formula  $\text{MeCl}_2$  ha fatto depositare al catodo una massa di metallo pari a 0,109 g. Si indichi la massa atomica del metallo Me, sapendo che in una cella d'elettrolisi messa in serie alla prima si sono depositati al catodo 0,970 g di Ag, da una soluzione acquosa di  $\text{AgNO}_3$ .

- A) 24,3      B) 40,1      C) 87,6      D) 55,84

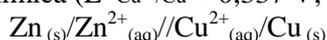
#### 44. Soluzione

Le moli di argento sono:  $0,97/107,87 = 9,0$  mmol che corrispondono alle moli di elettroni fluiti nel circuito.

Ogni atomo di Me richiede 2 elettroni ( $\text{Me}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Me}$ ) quindi si sono ottenute  $9,0/2 = 4,5$  mmol di Me.

La massa atomica di Me è:  $109/4,5 = 24,2$  u. (Risposta A)

45. Si consideri la seguente cella elettrochimica ( $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337$  V;  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763$  V):



le cui soluzioni sono state preparate dai rispettivi sali di solfato di zinco e rame. Se la concentrazione di zinco solfato nella semicella di sinistra è 0,005 M, mentre quella del rame solfato nella semicella di destra è 0,002 M, la differenza di potenziale della cella a 298 K è vicina a:

- A) 1,017 V      B) 1,150 V      C) 1,088 V      D) 0,891 V

#### 45. Soluzione

Se  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  avessero la stessa concentrazione si avrebbe:  $\Delta E = \Delta E^\circ = (0,337 + 0,763) = 1,100$  V.

Dato che  $\text{Zn}^{2+}$  è più concentrato di  $\text{Cu}^{2+}$ , il potenziale sarà appena minore di quello standard: 1,088 V.

$$\Delta E = E^\circ_{\text{Cu}} + (0,059/2)\log[\text{Cu}^{2+}] - E^\circ_{\text{Zn}} - (0,059/2)\log[\text{Zn}^{2+}]$$

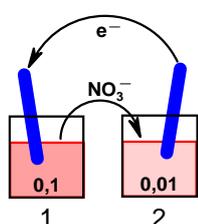
$$\Delta E = \Delta E^\circ + (0,059/2)\log[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$$

$$\Delta E = (0,337 + 0,763) + (0,059/2)\log 2/5 = 1,100 - 0,012 = 1,088$$
 V. (Risposta C)

46. Nella semicella 1 di una cella elettrochimica, un elettrodo d'argento è immerso in una soluzione di nitrato d'argento 0,1 M. Nella semicella 2, un elettrodo d'argento è immerso in una soluzione di nitrato d'argento 0,01 M. Se si collegano le due semicelle con un ponte salino, e si collegano i due elettrodi con un filo metallico, si osserva che:

- A) gli elettroni percorrono il filo dalla semicella 1 alla 2 e gli ioni nitrato attraversano il setto poroso in direzione opposta  
 B) gli elettroni percorrono il filo dalla semicella 2 alla 1 e gli ioni nitrato attraversano il setto poroso in direzione opposta  
 C) gli elettroni percorrono il filo dalla semicella 2 alla 1 e gli ioni nitrato attraversano il setto poroso nella stessa direzione  
 D) gli elettroni percorrono il filo dalla semicella 1 alla 2 e gli ioni nitrato attraversano il setto poroso nella stessa direzione

#### 46. Soluzione



La pila sarà all'equilibrio quando le due concentrazioni di  $\text{Ag}^+$  si saranno uguagliate.

Nella cella 2, l'Ag metallico si ossida per aumentare la concentrazione di  $\text{Ag}^+$ , gli elettroni lungo il filo vanno dalla cella 2 alla 1 dove riducono  $\text{Ag}^+$  e ne diminuiscono la concentrazione. Per mantenere l'elettroneutralità, gli ioni nitrato (negativi) si spostano attraverso il ponte salino nella direzione opposta a quella degli elettroni. (Risposta B)

47. In un contenitore ermetico a volume costante (3 L) sono contenute 3 mol di  $\text{SOCl}_2$  gassoso a  $25^\circ\text{C}$ . Sapendo che a  $300^\circ\text{C}$  la molecola è completamente dissociata in  $\text{SO}$  gassoso e  $\text{Cl}_2$  gassoso, indicare la pressione a  $300^\circ\text{C}$  nel contenitore.

- A) 47,06 atm      B) 48,96 atm      C) 24,48 atm      D) 94,11 atm

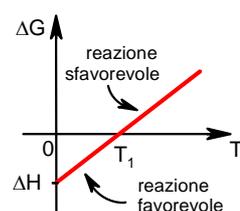
#### 47. Soluzione

A  $300^\circ\text{C}$  le moli di gas sono raddoppiate: 6 mol. La temperatura in gradi Kelvin è:  $300 + 273,15 = 573,15\text{ K}$ .  
La pressione è:  $P = nRT/V$      $P = (6 \cdot 0,0821 \cdot 573,15)/3 = 94,11\text{ atm}$ . (Risposta D)

48. Indicare l'affermazioni ERRATA.

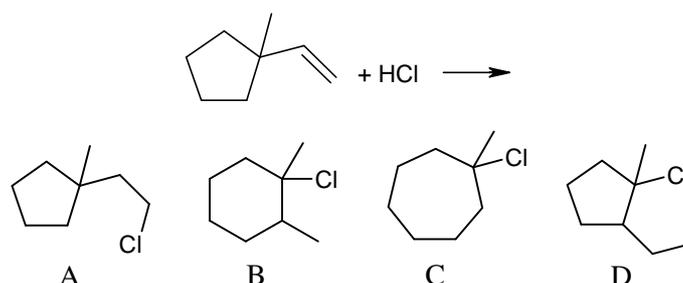
- A) una reazione esotermica è certamente spostata verso la formazione dei prodotti di reazione  
B) una reazione endotermica può essere spostata verso la formazione dei prodotti di reazione  
C) una reazione termicamente neutra non scambia calore con l'ambiente  
D) un processo esotermico cede calore all'ambiente

#### 48. Soluzione



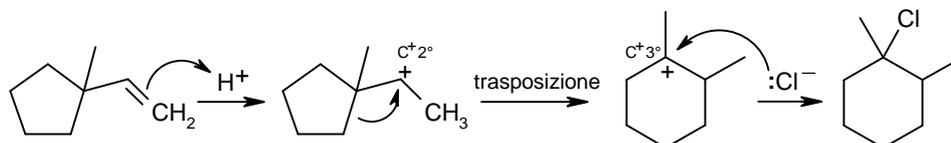
La direzione in cui evolve una reazione è quella per cui  $\Delta G < 0$ . Dato che  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , per valutare l'andamento di una reazione non si può considerare solo il  $\Delta H$ , ma bisogna tener conto anche di  $\Delta S$  e  $T$ . Una reazione esotermica ( $\Delta H < 0$ ) con  $\Delta S > 0$  non è sempre spostata verso la formazione dei prodotti ( $\Delta G < 0$ ), ma è favorevole solo al di sotto di una certa temperatura  $T_1$ . Al di sopra di  $T_1$ , il  $\Delta G$  diventa positivo a causa del contributo  $-T\Delta S$  che cresce all'aumentare di  $T$ . (Risposta A)

49. Indicare il prodotto principale della seguente reazione:

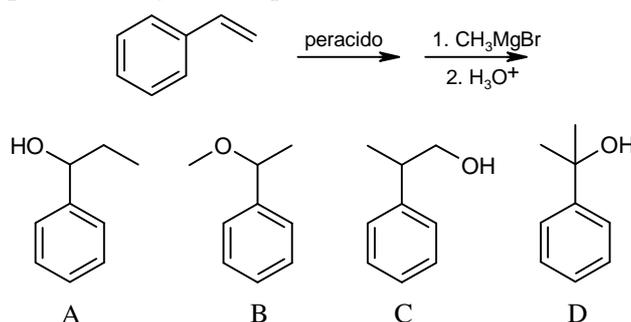


#### 49. Soluzione

Quando l'alchene reagisce con  $\text{H}^+$  si forma inizialmente un carbocatione secondario, ma con una trasposizione della catena primaria (che migra meglio del metile) si può formare un carbocatione  $3^\circ$  molto più stabile. Dato che la velocità della trasposizione è circa uguale a quella dell'addizione di  $\text{Cl}^-$ , questo si può legare sia al carbocatione terziario dopo la trasposizione, sia al carbocatione secondario prima della trasposizione. Il prodotto trasposto, però, sarà il più abbondante. (Risposta B)

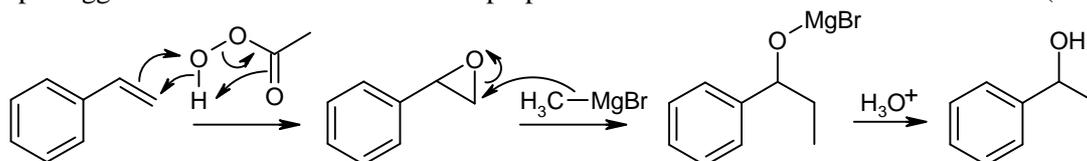


50. Indicare il prodotto principale della seguente sequenza di reazioni:

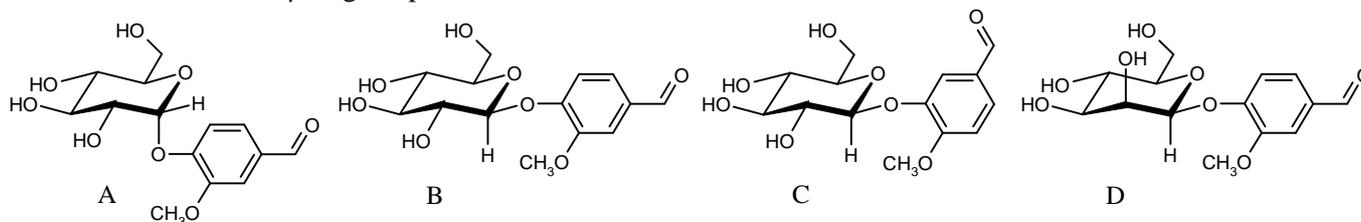
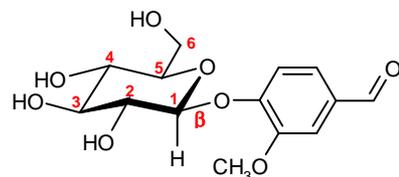


**50. Soluzione**

Il perossiacido trasforma l'alchene in epossido. Questo viene attaccato dal metile del reattivo di Grignard sul carbonio meno sostituito, il meno ingombrato stericamente. L'alcolossido che si forma dall'apertura dell'anello si protona nel passaggio finale acido formando 1-fenilpropan-1-olo. (Risposta A)



**51.** In natura, la vanillina (4-idrossi-3-metossibenzaldeide) è legata al glucosio con legame  $\beta$ -glicosidico. Indicare la struttura del  $\beta$ -D-glucopiranoside della vanillina.

**51. Soluzione**

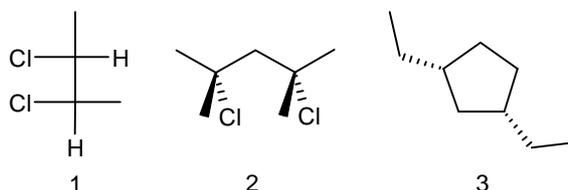
Lo zucchero della molecola D non è glucosio, ma è mannosio perchè ha l'OH sul C-2 in posizione assiale, opposta a quella equatoriale del glucosio, quindi è l'epimero sul C-2 del glucosio.

La molecola C non contiene vanillina, ma 3-idrossi-4-metossibenzaldeide.

La molecola A non è un anomero  $\beta$ , ma è l'anomero alfa dato che ha l'OH sul C-1 verso il basso.

La molecola B contiene glucosio e vanillina legati con legame  $\beta$ -glicosidico. (Risposta B)

**52.** Quali delle seguenti molecole sono forme meso?



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

**52. Soluzione**

Per definizione, una molecola meso contiene due o più centri stereogenici che però sono simmetrici tra loro e la molecola, per questo, è simmetrica e non chirale.

La molecola 1 ha due centri stereogenici, ma non sono simmetrici tra loro infatti hanno configurazione R,R

La molecola 2 non ha centri stereogenici perchè ha due sostituenti uguali sui carboni che legano il cloro.

La molecola 3 ha 2 centri stereogenici simmetrici (R,S) e ha un piano di simmetria che la taglia a metà, quindi non è chirale, è una molecola meso. (Risposta C)

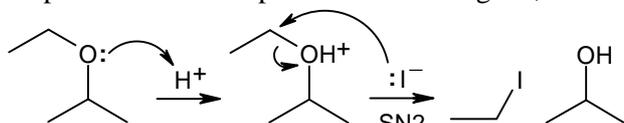
**53.** Qual è il principale alogenuro alchilico prodotto dalla reazione di 2-etossipropano con acido iodidrico?

A)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$     B)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$     C)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$     D)  $\text{CH}_3\text{I}$

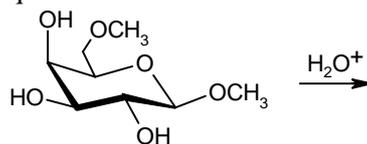
**53. Soluzione**

Dopo che l'etere si è protonato sull'ossigeno,  $\text{I}^-$  dà una reazione di sostituzione nucleofila  $\text{S}_{\text{N}}2$  attaccando il carbonio meno ingombrato adiacente all'ossigeno e così si forma ioduro di metile e 2-propanolo.

Se ci fosse un eccesso di HI, questo darebbe un'altra  $\text{S}_{\text{N}}2$  e formerebbe anche 2-iodopropano. (Risposta B)



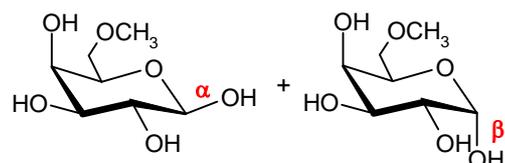
54. La seguente reazione in soluzione acquosa:



- A) provoca la scissione del legame C–O sul C-6  
 B) forma una miscela di emiacetali del D-glucosio  
 C) forma una miscela di due monosaccaridi diastereomerici  
 D) forma monosaccaridi enantiomerici

#### 54. Soluzione

I due gruppi  $\text{OCH}_3$  non sono uguali, ma quello sul C-6 forma un etere, mentre quello sul C-1 forma un acetale. Eteri e acetali sono stabili alle basi, ma in ambiente acido si possono scindere. L'etere richiede condizioni molto forti per scindersi ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc o HI), mentre gli acetali si scindono più facilmente perchè, dopo la protonazione



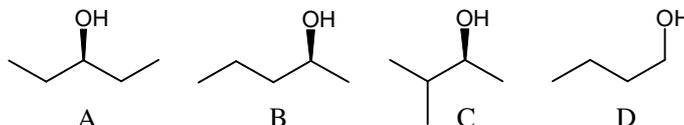
dell'ossigeno, il secondo ossigeno dell'acetale espelle il primo formando un semiacetale. Il semiacetale del glucosio, attraverso la mutarotazione, esiste in due forme anomeriche  $\alpha$  e  $\beta$ . Questi due anomeri sono stereoisomeri, ma non sono enantiomeri perchè sono speculari solo nella configurazione sul C-1, quindi sono diastereoisomeri (C esatta). Il legame C–O sul C-6 non si rompe (A errata).

Le molecole ottenute non sono glucosio, ma sono esteri metilici sul C-6 del glucosio (B errata).

Le molecole formate non sono enantiomeri (D errata).

(Risposta C)

55. Un composto organico X, otticamente inattivo, ha formula molecolare  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . Per ossidazione controllata con  $\text{CrO}_3$  in piridina forma un composto Y, di formula  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ , che non reagisce con il reattivo di Fehling e per riduzione con  $\text{NaBH}_4$  ridà lo stesso composto X di partenza. Indicare quale tra le seguenti è la struttura del composto X.



#### 55. Soluzione

Osservando la formula bruta della molecola  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  si deduce che non ha insaturazioni ( $\text{C}_5\text{H}_{5+2}$ ), quindi non contiene doppi legami nè anelli, dunque è un alcol o un etere.

Dato che viene ossidata con  $\text{CrO}_3$ /piridina è un alcol che per ossidazione controllata forma un'aldeide (alcol primario) o un chetone (alcol secondario) di formula  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  (con una insaturazione sul carbonile).

Se  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  non reagisce col reattivo di Fehling, non è un'aldeide, quindi è un chetone che per riduzione con  $\text{NaBH}_4$  forma lo stesso alcol di partenza.

La molecola D è esclusa perchè è un alcol primario che formerebbe un'aldeide.

Le molecole B e C sono escluse perchè sono alcoli asimmetrici otticamente attivi.

Resta la molecola A che è un alcol secondario simmetrico e otticamente inattivo.

(Risposta A)

56. Quale delle seguenti reazioni non può portare alla formazione di un estere

Reazione 1: alogenuro acilico e alcol in presenza di una ammina terziaria

Reazione 2: acido carbossilico e alcol in presenza di un acido forte (acido solforico) in quantità catalitica

Reazione 3: acido carbossilico e alogenuro alchilico secondario in presenza di una ammina terziaria

Reazione 4: ammidi e alcol ad alta temperatura

- A) reazione 1      B) reazione 2      C) reazione 4      D) reazioni 3 e 4

#### 56. Soluzione

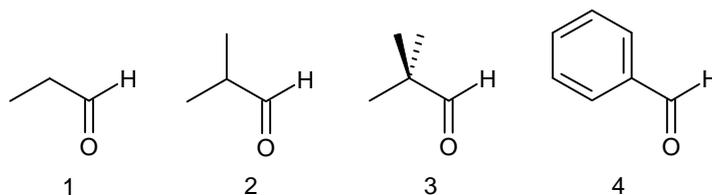
Le reazioni 1 e 2 sono due classiche vie per la sintesi degli esteri.

Nella reazione 3 il carbossilato attacca come nucleofilo un alogenuro alchilico. Il carbossilato, però, è un cattivo nucleofilo (a causa della risonanza che rende meno disponibile il doppietto dell'ossigeno) e quindi questa via di sintesi non è praticabile in modo generale, ma funziona con gli alogenuri più reattivi (metilici, benzilici, allilici), per esempio si può preparare un estere metilico facendo reagire il carbossilato con ioduro di metile  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Nella reazione 4 si cerca di far reagire un'ammide con un alcol, ma l'ammide è una molecola molto più stabile di un estere, quindi questa sintesi non funziona.

(Risposta C)

57. Quali delle seguenti aldeidi danno reazione di condensazione in condizioni acide?

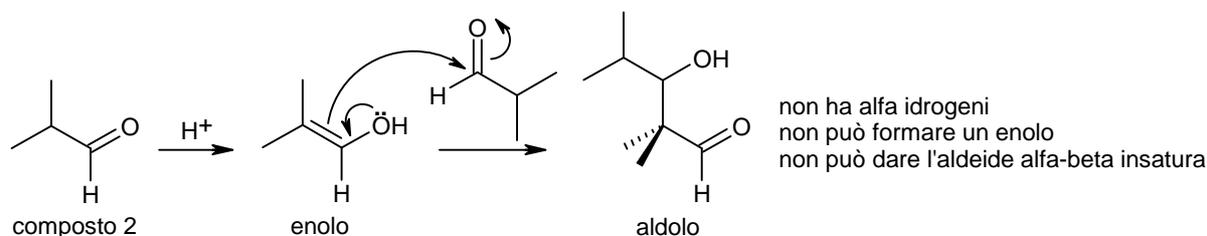
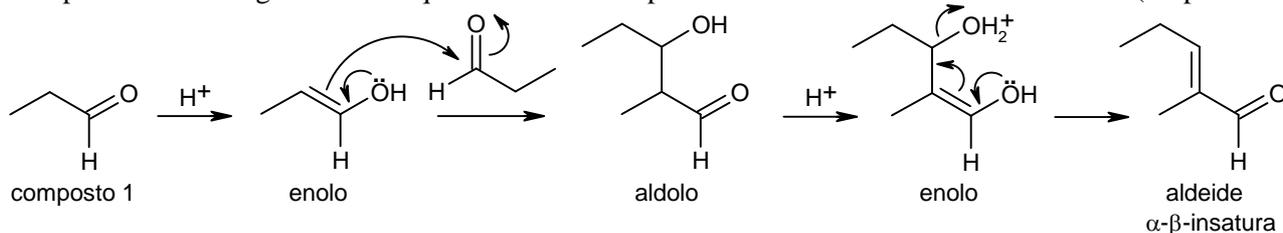


A) solo il composto 1      B) composti 1 e 2      C) composti 1, 2 e 3      D) tutti i composti

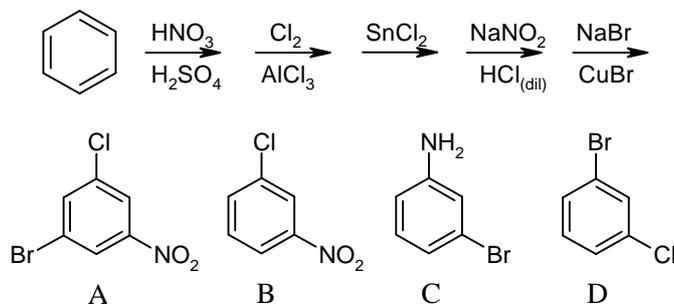
### 57. Soluzione

Per dare addizione aldolica (che forma l'aldolo senza espulsione di acqua), le aldeidi devono formare un enolato quindi devono possedere alfa-idrogeni (i composti 3 e 4 sono da escludere).

Per dare condensazione aldolica (con perdita di acqua) serve un requisito in più, perchè l'aldolo formato inizialmente deve perdere l'OH per formare il doppio legame di un'aldeide alfa-beta insatura. Queste aldeidi devono possedere 2 idrogeni in alfa e quindi anche il composto 2 è da escludere. (Risposta A?)



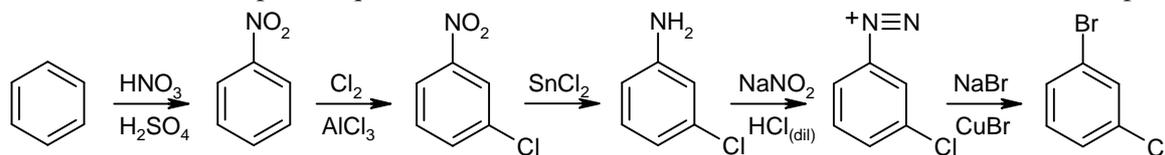
58. Individuare il prodotto che si ottiene al termine della seguente sequenza di reazioni.



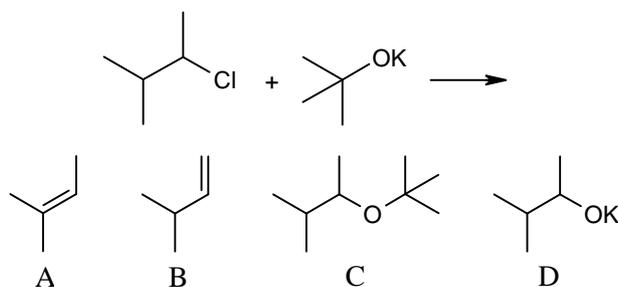
### 58. Soluzione

Come si vede nello schema riportato qui sotto, si ottiene 1-bromo-3-clorobenzene.

(Risposta D)



59. Qual è il prodotto principale della seguente reazione?



### 59. Soluzione

Un alcossido, in teoria, può dare due diverse reazioni con un alogenuro alchilico secondario.

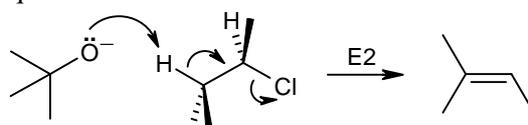
Può dare una sostituzione SN2 o un'eliminazione E2.

In questo caso la sostituzione SN2 non avviene perchè l'alcossido tBuOK è ingombrato, quindi non è nucleofilo.

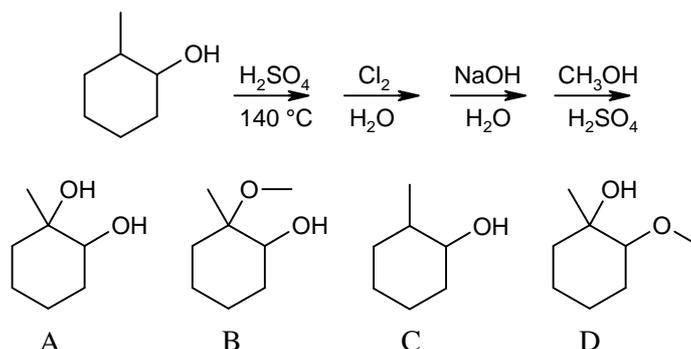
La reazione E2, invece, avviene facilmente sia per il forte carattere basico dell'alcossido, sia perchè si può

formare un alchene tri-sostituito, e quindi stabilizzato dai sostituenti.

(Risposta A)



60. Qual è il prodotto più probabile della seguente serie di reazioni?



### 60. Soluzione

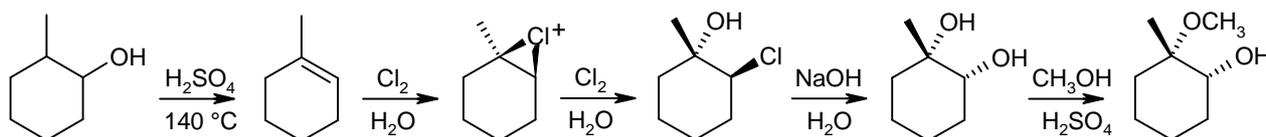
La prima reazione è la disidratazione di un alcol ad alchene che si può fare in ambiente acido con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato a 140 °C.

La seconda reazione è una sintesi di aloidrine che avviene in due tempi. Il doppio legame reagisce prima con Cl<sub>2</sub> formando un ponte cloronio e poi questo reagisce con H<sub>2</sub>O formando la cloridrina anti. La molecola di H<sub>2</sub>O ha attaccato il carbonio più sostituito dell'anello a tre termini, quello che regge meglio la carica positiva.

Poi abbiamo una sostituzione SN2 dell'cloro con OH<sup>-</sup> che forma un nuovo alcol.

Infine abbiamo la sintesi di un etere in catalisi acida con l'attacco del metanolo al carbocatione terziario che si forma come intermedio in ambiente acido per H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quando l'alcol terziario protonato perde una molecola di acqua.

(Risposta B)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato