Giochi della Chimica 2024
Problemi risolti – Fase regionale a squadre

1. Un composto organico formato da carbonio, idrogeno e ossigeno ha dato all'analisi i seguenti risultati: C = 63,12%, H = 8,85% e O = 28,03%. Indicare la formula minima del composto.
A) C_7HO_3 B) CHO C) CHO_2 D) C_3H_5O

1. Soluzione
In 100 g di composto, le moli sono: C (63,12/12 = 5,26 mol); H (8,85/1,008 = 8,78 mol); O (28,03/16 = 1,75 mol)
Dividendo per il valore minore, le moli diventano: C (5,26/1,75 = 3); H (8,78/1,75 = 5); O (1,75/1,75 = 1).
La formula minima del composto è: C_3H_5O. (Risposta D)

2. Indicare la massa in grammi di 12,6 mmol di $Ca(OH)_2$ (MM = 74,093 g/mol) tenendo conto del corretto numero di cifre significative:
A) 0,93357 g B) 0,934 g C) 933,6 g D) 0,9336 g

2. Soluzione
Nella moltiplicazione, il numero di cifre significative del prodotto è quello della grandezza che ne ha meno.
La massa è: m = n MM = 12,6 · 74,093 = 933,6 mg quindi: 0,934 g (con 3 cifre significative). (Risposta B)

3. Gli isotopi del neon ^{20}Ne e ^{22}Ne differiscono per:
A) due protoni B) due neutroni C) un protone e un elettrone D) un protone e un neutrone

3. Soluzione
Gli isotopi hanno lo stesso numero di protoni (vanno nello stesso posto della tavola periodica) e differiscono per il numero di neutroni. ^{22}Ne ha due neutroni in più di ^{20}Ne. (Risposta B)

4. Indicate quanti atomi sono presenti in una mole di azoto molecolare gassoso.
A) $1{,}204 \cdot 10^{24}$ B) $6{,}022 \cdot 10^{23}$ C) $3{,}011 \cdot 10^{23}$ D) $4{,}818 \cdot 10^{24}$

4. Soluzione
Dato che N_2 contiene due atomi di azoto, in una mole di N_2 ci sono $2N_A$ atomi di azoto. (Risposta A)

5. L'analisi in triplicato di un minerale contenente rame fornisce i seguenti valori di concentrazione espressi in % di Cu: 24,87%, 24,93%, 24,69%. La concentrazione vera del rame era 25,06%. Quale tra i seguenti valori è l'errore assoluto?
A) 0,70% B) 0,15% C) 0,23% D) nessuna delle altre risposte

5. Soluzione
Il valore medio è: (24,87 + 24,93 + 24,69)/3 = 24,83%. L'errore assoluto è: 25,06 – 24,83 = 0,23%. (Risposta C)

6. In cromatografa su colonna di allumina, usando esano come eluente, prevedere l'ordine di eluizione dei composti: butanolo, cloruro di isobutile, *n*-ottano.
A) butanolo, cloruro di isobutile, *n*-ottano
B) *n*-ottano, cloruro di isobutile, butanolo
C) cloruro di isobutile, *n*-ottano, butanolo
D) non è possibile prevedere l'ordine di eluizione

6. Soluzione
La cromatografia su colonna si può fare con una fase stazionaria polare come gel di silice o allumina oppure con una fase stazionaria apolare come gel di silice in fase inversa (derivatizzato con gruppi alchilici).
Se si usa gel di silice o allumina, i composti più polari sono trattenuti di più, mentre i composti apolari escono per primi. Quindi, il n-ottano esce per primo (apolare), poi esce il cloruro di isobutile (leggermente polare) infine esce il butanolo (il più polare). L'unico problema è riconoscere l'uscita dei tre composti dato che sono indistinguibili dall'esano (l'eluente) con i normali rivelatori. (Risposta B)

7. Dire la combinazione di coefficienti stechiometrici corretta per la seguente reazione di combustione:

$$C_5H_{12} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

A) 1, 6, 5, 6 B) 1, 8, 6, 5 C) 1, 8, 5, 6 D) 1, 5, 6, 5

7. Soluzione

La reazione si bilancia direttamente: $C_5H_{12} + 8\ O_2 \rightarrow 5\ CO_2 + 6\ H_2O$. (Risposta C)

8. Nello spettro infrarosso (IR) del 2-propanone, indicare a che valore di numero d'onda sarà posizionata la banda di stretching del legame C=O.

A) 1200 cm^{-1} B) 3200 cm^{-1} C) 900 cm^{-1} D) 1700 cm^{-1}

8. Soluzione

Lo stretching del carbonile dei chetoni è a circa 1700 cm^{-1} dove forma un segnale intenso e stretto che è facilmente riconoscibile nello spettro IR. (Risposta D)

9. Qual è la definizione di risoluzione cromatografica?

A) il limite di rivelabilità in base al detector usato
B) il numero di piatti teorici
C) la distanza tra due picchi risolti in un cromatogramma
D) la capacità di iniettare dell'operatore

9. Soluzione

In chimica analitica, la risoluzione rappresenta la più piccola differenza apprezzabile tra le misure. Quindi, la risoluzione cromatografica è la minima distanza tra due picchi risolti, in un cromatogramma. (Risposta C?)

10. Indicare quale coppia acido/base di H_3PO_4 conviene utilizzare per preparare una soluzione tampone a pH = 7,4 (pK_{a1} = 2,1, pK_{a2} = 7,2, pK_{a3} = 12,3).

A) $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ B) HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} C) $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ D) H_3PO_4/HPO_4^{2-}

10. Soluzione

Il pH di una soluzione tampone è dato dalla relazione: $pH = pK_a + \log[acido]/[base]$. La massima efficacia si ha quando [acido] = [base], quindi quando $pH = pK_a$. Scegliamo l'acido con il pK_a più vicino al pH da tamponare, cioè la coppia con pK_{a2} = 7,2 ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$). (Risposta C)

11. Una pianta in assenza di radiazione solare diretta consuma ossigeno con il processo metabolico nel quale viene liberata anidride carbonica. Questo esempio, dal punto di vista termodinamico è:

A) un sistema termodinamico chiuso che scambia energia ma non materia
B) un sistema termodinamico aperto che scambia energia e materia con l'esterno
C) è un sistema termodinamico in equilibrio
D) un sistema termodinamico chiuso che non scambia energia

11. Soluzione

Al buio, la pianta ha scambi gassosi con l'ambiente (scambia O_2, CO_2 e H_2O) e inoltre scambia energia dato che è in equilibrio termico con l'ambiente. (Risposta B)

12. La reazione spontanea tra le bibite gassate dolcificate e le caramelle zuccherate è esplosiva e dà luogo ad una divertente eruzione di schiuma effervescente. Quale delle seguenti affermazioni è certamente vera?

A) la reazione che si osserva è esotermica
B) la reazione che si osserva è una reazione endoergonica dalla quale viene rilasciata tantissimo ossigeno molecolare in poco tempo
C) la reazione che si osserva è una reazione esoergonica dalla quale viene rilasciata tantissima anidride carbonica in poco tempo
D) la reazione è all'equilibrio

12. Soluzione

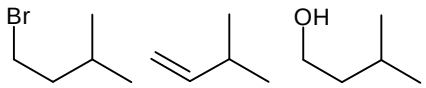
La dissoluzione dello zucchero è spontanea, quindi è esoergonica ($\Delta G < 0$) e anche il processo di liberazione violenta di CO_2, dato che è spontaneo, è esoergonico ($\Delta G < 0$). (Risposta C)

13. La naftalina è una sostanza solida commerciale che corrisponde al naftalene, un idrocarburo aromatico biciclico di formula $C_{10}H_8$. La naftalina non forma alcun liquido ma passa direttamente dallo stato solido allo stato gassoso, senza passare per lo stato liquido. Questo passaggio di stato della materia si chiama:
A) brinamento
B) evaporazione
C) condensazione
D) sublimazione

13. Soluzione
Il passaggio di stato diretto, dallo stato solido allo stato gassoso, è chiamato sublimazione.
Mentre il passaggio inverso (gas → solido) è chiamato brinamento. (Risposta D)

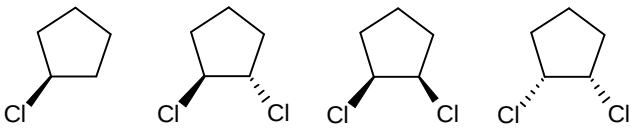
14. Quale dei seguenti composti produce un nitrile quando viene trattato con cianuro di sodio in DMSO come solvente?
A) 1-bromo-3-metilbutano
B) 3-metil-1-butene
C) 3-metil-1-butanolo
D) tutte le risposte sono corrette

14. Soluzione



Cerchiamo una molecola che dia una reazione SN2 con CN^- in DMSO (solvente polare aprotico ideale per le reazioni dei nucleofili). Il gruppo OH^- è un pessimo gruppo uscente. Solo la prima molecola può dare SN2 dato che ha un buon gruppo uscente (Br^-) sul C primario. (Risposta A)

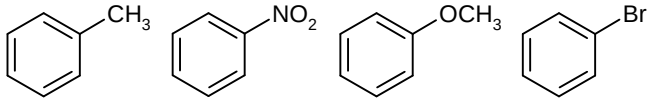
15. Quale delle seguenti molecole è chirale?



A) B) C) D)

15. Soluzione
Le molecole A, C e D hanno un piano di simmetria e quindi non sono chirali.
La molecola A non ha carboni stereogenici.
Le molecole C e D sono identiche e hanno 2 carboni stereogenici speculari di configurazione uno S, l'altro R.
La molecola B ha due carboni stereogenici non speculari, di configurazione S,S e quindi è chirale. (Risposta B)

16. Quale composto reagisce più velocemente nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica?



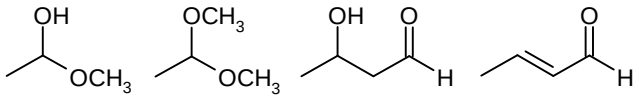
A) B) C) D)

16. Soluzione
Le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica sono più veloci negli anelli ricchi di elettroni che hanno sostituenti elettron-donatori per risonanza come il gruppo OCH_3 dell'anisolo C. (Risposta C)

17. Quali condizioni di reazione convertono un acido carbossilico in un estere metilico?
A) CH_3OH, HCl
B) CH_3I, HCl
C) CH_3OH, NaOH
D) CH_3I, $SOCl_2$

17. Soluzione
Le classiche condizioni dell'esterificazione di Fischer consistono nel trattare l'acido carbossilico con un alcol in ambiente acido anidro. In questo caso si usano CH_3OH e HCl anidro. (Risposta A)

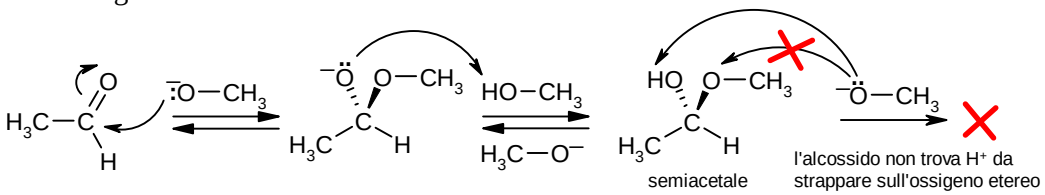
18. Quando l'acetaldeide (CH_3CHO) reagisce in una soluzione di metanolo (CH_3OH) in condizioni basiche, quale composto NON si forma?



A) B) C) D)

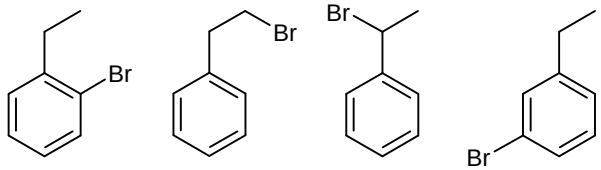
18. Soluzione

La reazione tra un'aldeide (CH_3CHO) e un alcol (CH_3OH) forma un semiacetale (A) sia con catalisi acida che con catalisi basica. In catalisi acida, il semiacetale può continuare a reagire con una seconda molecola di alcol per formare l'acetale (B). In catalisi basica questo non accade, la reazione si ferma allo stadio di semiacetale perchè sull'ossigeno etereo del semiacetale non ci sono H^+ da strappare da parte della base, mentre lo strappo di H^+ dall'OH alcolico fa regredire la reazione fino ad aldeide.



Le molecole C e D si possono formare per addizione e condensazione aldolica. (Risposta B)

19. Quali dei seguenti prodotti si ottiene dalla reazione dell'etilbenzene con Br_2 e luce?

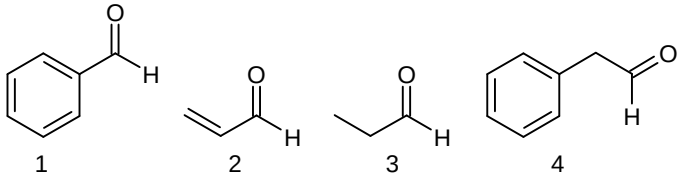


A) B) C) D)

19. Soluzione

Se la reazione del bromo con etilbenzene viene fatta per via ionica (con Br_2 e $AlCl_3$) la bromurazione avviene sull'anello nelle posizioni orto e para (attraverso l'intermedio carbocatione arenio) e si ottiene la molecola A.
Se la reazione viene fatta per via radicalica (con Br_2 e luce) le bromurazione avviene sui carboni alchilici, in particolare sul carbonio benzilico secondario (C) che può formare il radicale intermedio più stabile. (Risposta C)

20. Quali delle seguenti aldeidi NON danno reazione di condensazione aldolica?



1 2 3 4

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

20. Soluzione

Le aldeidi che non danno condensazione aldolica sono quelle che non possono formare l'intermedio enolato e cioè quelle prive di idrogeni in alfa (come la benzaldeide 1) o quelle che hanno idrogeni in alfa vinilici che non sono abbastanza acidi a causa della maggiore elettronegatività del C sp^2 (come il propenale 2). (Risposta B)

21. Un ossido di ferro è costituito da Fe al 72,4% e O al 27,6%. La massa molare del composto è 231,54 g/mol. Indicare la formula del composto.

A) Fe_2O_3 B) Fe_3O_4 C) FeO D) Fe_2O_4

21. Soluzione

In 100 g di composto le moli sono: Fe (72,4/55,85 = 1,30 mol); O (27,6/16 = 1,73).
Dividendo per il numero minore si ottiene: Fe (1,3/1,3 = 1); O (1,73/1,3 = 1,33). Una prima formula è: $FeO_{1,33}$.
Per ottenere numeri interi si deve moltiplicare per 3 e si ottiene: Fe_3O_4. (Risposta B)

22. Stabilire con quali unità di misura si esprime la velocità di una reazione chimica.
A) $mol^{-1}\ L^{-1}\ s^{-1}$ B) $mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ C) $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$ D) mol L s

22. Soluzione
La velocità di reazione è espressa come variazione di concentrazione nel tempo cioè: M/s. (Risposta C)

23. Sapendo che dalla reazione del carbonato di calcio con acido cloridrico si ottiene cloruro di calcio, diossido di carbonio e acqua, stabilire quante moli di diossido di carbonio si formano mescolando 5 moli di carbonato di calcio con 4 moli di acido cloridrico se la reazione avviene con una resa del 50%.
A) 1 mole B) 2 moli C) 4 moli D) 5 moli

23. Soluzione
La reazione è: $CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$
Il rapporto stechiometrico $HCl/CaCO_3$ è 2:1, quindi, con 4 moli di HCl possono reagire solo 2 moli di $CaCO_3$.
Si potrebbero formare 2 moli di CO_2 ma, se la resa è del 50%, si formerà solo 1 mol di CO_2. (Risposta A)

24. Secondo la legge di Lambert-Beer:
A) trasmittanza e concentrazione sono direttamente proporzionali
B) frequenza e concentrazione sono direttamente proporzionali
C) lunghezza d'onda e concentrazione sono direttamente proporzionali
D) assorbanza e concentrazione sono direttamente proporzionali

24. Soluzione
Per la legge di Beer ($A = \varepsilon\ \ell\ C$) assorbanza e concentrazione sono direttamente proporzionali. (Risposta D)

25. Quanti mg di nitrato di neodimio ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$, MM = 438,35 g/mol) devono essere pesati per ottenere una soluzione di 250 mL avente concentrazione di 30 ppm in Nd (MM_{Nd} = 144,24 g/mol)?
A) 22,79 mg B) 24,66 mg C) 2,28 mg D) 0,0221 g

25. Soluzione
30 ppm significa 30 mg/L, quindi in 250 mL ci devono essere: 30/4 = 7,5 mg di Nd.
Le moli di neodimio sono: 7,5/144,24 = 0,052 mmol.
La massa di nitrato è: $m = n\ MM = 0{,}052 \cdot 438{,}35 = 22{,}79$ mg. (Risposta A)

26. Indicare la base più forte tra quelle di seguito riportate.
A) Br^- B) Cl^- C) CH_3COO^- D) I^-

26. Soluzione
I^-, Br^-, Cl^- sono basi coniugate di acidi forti, quindi sono ioni neutri.
CH_3COO^- è la base coniugata di un acido debole, quindi è una base debole. (Risposta C)

27. Indicare la coppia corretta da utilizzare per la standardizzazione di una soluzione di HCl.
A) Na_2CO_3 e fenolftaleina
B) $Na_2C_2O_4$ e nero eriocromo T
C) Na_2CO_3 e rosso metile
D) Na_2CO_3 e violetto di pirocatechina

27. Soluzione
Il pK_{a2} dell'acido carbonico è 10,3, quindi titolando con HCl una soluzione di carbonato, a pH 8,3 si può considerare conclusa la titolazione fino a bicarbonato. La fenolftaleina ha un viraggio intorno a 8 , quindi potrebbe registrare correttamente il punto di equivalenza. Dato però che il pH del bicarbonato è tamponato, il viraggio non è netto e bisogna titolare anche il secondo equivalente.
Il pK_{a1} dell'acido carbonico è 6,3. A pH 4,3 si può considerare conclusa la titolazione. Il rosso metile ha un viraggio intorno a pH 4,5 quindi può registrare correttamente il punto di equivalenza. (Risposta C)

28. Una soluzione acquosa di $KMnO_4$ ha una concentrazione $2{,}83 \cdot 10^{-4}$ mol/L, e un'assorbanza di 0,510 misurata in una cella di 0,982 cm a 520 nm. Determinare il coefficiente di estinzione molare di $KMnO_4$ alla stessa lunghezza d'onda.

A) $1{,}84 \cdot 10^{3}$ cm^{-1} L mol^{-1} B) $1{,}14 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1} L mol^{-1}
C) $2{,}84 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} L mol^{-1} D) mancano alcuni dati per il calcolo

28. Soluzione

Dalla legge di Beer $A = \varepsilon \ell C$ si ha: $\varepsilon = A/\ell C = 0{,}510/(0{,}982 \cdot 2{,}83 \cdot 10^{-4}) = 1{,}84 \cdot 10^{3}$ M^{-1}cm^{-1}. (Risposta A)

29. Nella titolazione del Fe^{2+} con $KMnO_4$ in ambiente acido (da bilanciare)

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$$

($E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V; $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$ V), il pH della soluzione al punto di equivalenza è pH = 2,3. In tali condizioni il potenziale al punto equivalente risulta di:

A) 1,42 V B) 1,66 V C) 0,89 V D) 1,21 V

29. Soluzione

Le due semireazioni sono:

$Mn^{7+} + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+}$ (rid) scambia 5 elettroni

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ (ox) va moltiplicata per 5 per scambiare 5 elettroni

Moltiplicando per 5 e sommando membro a membro si ottiene:

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + H_2O$$

Completando il bilanciamento: $MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$

All'equilibrio, i potenziali delle due specie devono essere uguali ($\Delta G = 0$) quindi: $E_{Mn} = E_{Fe}$

Una soluzione rapida si ottiene ricalcolando il potenziale E° del MnO_4^- a pH 2,3. Si ottiene: E°' = 1,293 V.

Considerando che Mn^{7+} consuma 5 elettroni, servono 5 moli di Fe^{2+} per ogni mole di Mn^{7+}. Il potenziale di equilibrio non va a metà tra quelli di Mn^{7+} e Fe^{2+}, ma il ΔE va diviso in sei parti (5+1): (1,293 – 0,77)/6 = 0,087 V

Il potenziale di equilibrio è 1/6 sotto quello di Mn^{7+} (o 5/6 sopra quello di Fe^{2+}): 1,293 – 0,087 = 1,21 V

La soluzione completa è la seguente:

La reazione è:	MnO_4^-	$+ 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \rightarrow$	Mn^{2+}	$+ 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$
Moli iniziali	C	5C	0	0
Moli finali	x	5x	C	5C

Il potenziale standard del Mn a pH 2,3 è: $E^{\circ\prime} = E^\circ + (0{,}059/5)\log[H^+]^8 = 1{,}51 - 8\ pH\ (0{,}059/5)$

$E^{\circ\prime} = 1{,}51 - 8 \cdot 2{,}3 \cdot (0{,}059/5) = 1{,}293$ V

Il potenziale del Mn è: $E_{Mn} = E^{\circ\prime} + (0{,}059/5)\log[MnO_4^-]/[Mn^{2+}]$ $E_{Mn} = 1{,}293 + (0{,}059/5)\log(x/C)$

Il potenziale del Fe è: $E_{Fe} = E^\circ + 0{,}059\log[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ $E_{Fe} = 0{,}77 + 0{,}059\log(5C/5x)$

All'equilibrio i due potenziali devono essere uguali ($\Delta G = 0$) quindi: $E_{Mn} = E_{Fe}$

$1{,}293 + (0{,}059/5)\log(x/C) = 0{,}77 + 0{,}059\log(C/x)$

$(0{,}059/5)\log(x/C) - 0{,}059\log(C/x) = 0{,}77 - 1{,}293$

$0{,}059\log(x/C) + 5 \cdot 0{,}059\log(x/C) = -5 \cdot 0{,}523$

$6 \cdot 0{,}059\log(x/C) = -2{,}615$

$\log(x/C) = -2{,}615/(6 \cdot 0{,}059)$ da cui $\log(x/C) = -7{,}39$

$E_{Mn} = 1{,}293 + (0{,}059/5)\log(x/C)$ $E_{Mn} = 1{,}293 - 7{,}39\ (0{,}059/5) = 1{,}293 - 0{,}087 = 1{,}21$ V. (Risposta D)

30. Quattro litri di acqua (densità 1000 g/L) sono posti in una pentola con un coperchio e vengono portati ad ebollizione (T = 100 °C) su un fornello per cuocere della pasta. La massa della pentola di metallo è 700 g. Appena l'acqua bolle il fornello viene spento e in quel momento il metallo della pentola è a 130 °C. Conoscendo il calore specifico dell'acciaio (502 J/K kg) e dell'acqua (4184 J/K kg), indicare l'affermazione corretta.

All'equilibrio termico la pentola piena d'acqua:

A) supposta come sistema isotermo, avrà temperatura omogenea tra acqua e metallo di 101,7 °C
B) supposta come sistema adiabatico, avrà temperatura omogenea tra acqua e metallo di 102 °C
C) supposta come sistema adiabatico, avrà temperatura omogenea tra acqua e metallo di 100 °C
D) supposta come sistema adiabatico, avrà temperatura omogenea tra acqua e metallo di 99 °C

30. Soluzione

L'acqua si trova a 100 °C, l'acciaio della pentola si trova a 130 °C. Per andare all'equilibrio termico, un po' di calore passa dall'acciaio all'acqua, ma questa è già all'ebollizione e usa tutto il calore che assorbe per il passaggio di stato acqua-vapore (ha capacità termica infinita). All'equilibrio termico la pentola di acciaio e l'acqua si trovano entrambi alla massima temperatura consentita per l'acqua liquida: 100 °C. (Risposta C)

31. Il sale da cucina è un miscuglio di vari cloruri di metalli alcalini (sodio e potassio) e alcalino terrosi (magnesio e calcio). Industrialmente esso può essere separato dal cloruro di potassio che è il suo principale contaminante naturale mediante la sua dissoluzione selettiva da salamoie naturali e riprecipitazione. Le solubilità in acqua a temperatura ambiente dei due sali sono: NaCl 360 g/L, KCl 330 g/L. Quindi, entrambi i cloruri hanno energia libera di solvatazione in acqua a 298 K:

A) minore di zero con $\Delta G°_{KCl}/\Delta G°_{NaCl} < 1$
B) minore di zero con $\Delta G°_{KCl}/\Delta G°_{NaCl} > 1$
C) maggiore di zero con $\Delta G°_{KCl}/\Delta G°_{NaCl} < 1$
D) maggiore di zero con $\Delta G°_{KCl}/\Delta G°_{NaCl} > 1$

31. Soluzione

Entrambi i sali si sciolgono bene in acqua, quindi entrambi hanno $\Delta G°$ di solvatazione minore di zero, ma il ΔG del sale meno solubile (KCl) è minore in valore assoluto: $\Delta G°_{KCl}/\Delta G°_{NaCl} < 1$. (Risposta A)

32. In un contenitore ermetico cilindrico dotato di un pistone è presente un gas ideale che viene sottoposto ad un raffreddamento a volume costante. In seguito a tale trasformazione il gas ideale:

A) aumenta e poi diminuisce la sua pressione
B) aumenta la sua pressione stabilmente
C) diminuisce la sua pressione stabilmente
D) varia la sua pressione ma non è possibile valutare in quale verso

32. Soluzione

In questo esperimento il volume e il numero di moli sono costanti, quindi: $P = nRT/V$ diventa: $P = (nR/V)T = kT$. La pressione dipende linearmente dalla temperatura, quindi se diminuisce T, diminuisce P. (Risposta C)

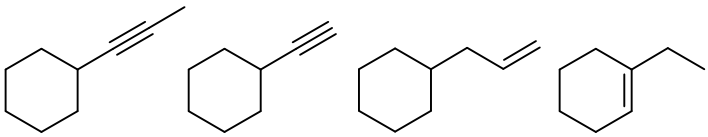
33. Il raggio atomico lungo il secondo periodo della Tavola Periodica diminuisce al crescere del numero atomico. Questo andamento è dovuto:

A) all'occupazione dei livelli più esterni caratterizzati da un numero quantico principale *n* crescente
B) all'aumento dell'attrazione nucleo-elettroni a causa dell'aumento della carica nucleare
C) all'espansione degli orbitali dei livelli interni delle varie configurazioni elettroniche
D) all'occupazione dei livelli più esterni caratterizzati da un numero quantico *l* crescente con il periodo

33. Soluzione

Lungo il periodo aumenta la carica nucleare, mentre gli elettroni non si schermano tra loro perchè appartengono allo stesso livello energetico, quindi aumenta l'attrazione nucleo-elettroni. (Risposta B)

34. Indicare quale composto reagisce più velocemente nella reazione di addizione di H_2O in catalisi acida.



A) B) C) D)

34. Soluzione

Gli alchini A e B reagiscono più lentamente degli alcheni nell'addizione di H_2O in catalisi acida perchè devono formare come intermedio un carbocatione vinilico che è molto instabile.
Tra i due alcheni, l'alchene D reagisce più velocemente perchè può formare come intermedio un carbocatione 3°, più stabile di quello 2° che si forma dall'alchene C. (Risposta D)

35. Un chimico desidera separare l'acido benzoico dalla 4-idrossibenzaldeide. Qual è il metodo migliore per ottenere questa separazione attraverso una estrazione liquido-liquido?

acido benzoico 4-idrossibenzaldeide

A) ripartizione della miscela tra etere etilico ed una soluzione acquosa di $NaHCO_3$ 1 M
B) ripartizione della miscela tra etere etilico e acqua
C) ripartizione della miscela tra etere etilico ed una soluzione acquosa di NaOH 1 M
D) ripartizione della miscela tra etere etilico ed una soluzione acquosa di HCl 1 M

35. Soluzione

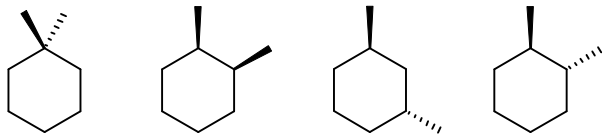
L'acido benzoico è più acido del fenolo, una soluzione debolmente basica ($NaHCO_3$ 1 M, pH 8,3) è sufficiente per strappargli l'H^+ e formare l'anione carbossilato, solubile in acqua.
A questo pH, la 4-idrossibenzaldeide non perde l'H^+ dall'OH fenolico e rimane nella fase eterea. (Risposta A)

36. Quale affermazione sui grassi insaturi NON è corretta?
A) contengono doppi legami carbonio-carbonio
B) possono essere convertiti in grassi saturi mediante trattamento con H_2 in presenza di un catalizzatore metallico
C) hanno generalmente punti di fusione più elevati rispetto ai grassi saturi con lo stesso numero di atomi di carbonio
D) devono contenere ossigeno

36. Soluzione

Le catene dei grassi insaturi naturali sono piegate in corrispondenza del doppio legame (che ha configurazione cis) e quindi si sovrappongono peggio rispetto a quelle lineari dei grassi saturi. Per questo i grassi insaturi formano legami di van der Waals più deboli e hanno punti di fusione più bassi.
Ad esempio, a 20 °C, l'olio di oliva è liquido (ricco di acido oleico C-18, monoinsaturo), mentre lo strutto è solido (ricco di acido stearico C-18, saturo). (Risposta C)

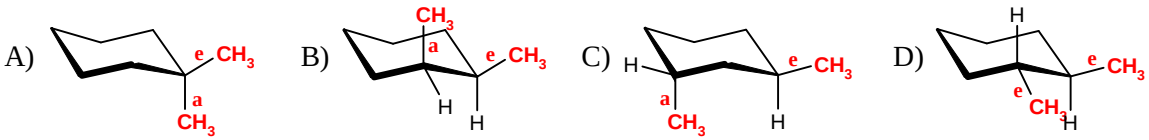
37. In quale dimetilcicloesano i gruppi metilici sono entrambi equatoriali nella conformazione a sedia più stabile?



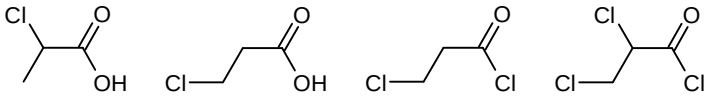
A) B) C) D)

37. Soluzione

Nelle molecole A, B, C uno solo dei due metili può essere in posizione equatoriale (e), l'altro è nella posizione assiale (a) che è meno stabile a causa dell'ingombro sterico.
Nella molecola D entrambi i sostituenti metilici sono in posizione equatoriale, più stabile. (Risposta D)



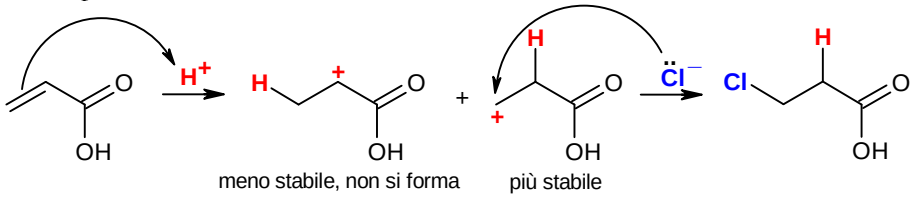
38. Quali dei seguenti prodotti si ottiene dalla reazione dell'acido propenoico con eccesso di HCl?



A) B) C) D)

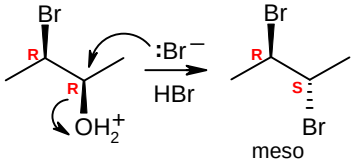
38. Soluzione

Per sintetizzare un cloruro acilico non basta far reagire l'acido carbossilico con HCl, bisogna usare condizioni che aiutino a disidratare l'acido come la reazione con $SOCl_2$ (C e D errate).
L'addizione di HCl ad un alchene forma il cloruro che passa attraverso il carbocatione intermedio più stabile.
In un normale idrocarburo, il carbocatione più stabile è quello più sostituito perchè i gruppi alchilici sostituenti sono elettron-donatori e stabilizzano il carbocatione. Nell'acido propenoico, però, il sostituente è il carbossile, fortemente elettron-attrattore, che ha l'effetto opposto: destabilizza il carbocatione. Quindi il carbocatione più stabile è quello primario, più lontano dal carbossile, da cui si forma la molecola B. (Risposta B)



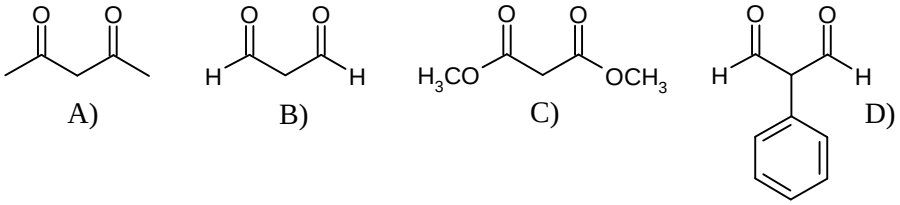
39. Trattando il (2*R*,3*R*)-3-bromo-2-butanolo con HBr si ottiene:
A) un enantiometro B) un composto meso
C) (2*R*,3*R*)-2,3-dibromobutano D) (2*S*,3*S*)-2,3-dibromobutano

39. Soluzione

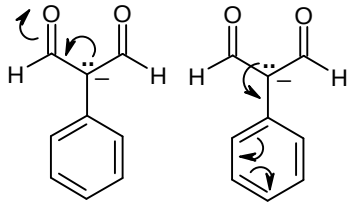


La reazione di un alcol con HBr porta all'alogenazione dell'alcol con una reazione SN2 che procede con inversione di configurazione.
Si ottiene (2S,3R)-2,3-dibromobutano con una configurazione invertita sul C-2 da 2R a 2S. La molecola ha due centri stereogenici, ma non è più chirale perchè ha un piano di simmetria, è diventata un composto meso. (Risposta B)

40. Quale delle seguenti molecole è più acida?



40. Soluzione
Il carbonio in alfa ad un carbonile è più acido di un normale carbonio alchilico. Questo accade perchè la carica negativa, lasciata sul carbonio in alfa quando l'H^+ viene perso, è stabilizzata per risonanza dall'ossigeno del carbonile adiacente. Se poi il carbonio in alfa ha 2 carbonili adiacenti, la sua acidità aumenta ancora.



Il carbonio in alfa in un estere ha pK_a 25, in un chetone ha pK_a 20, in un'aldeide ha pK_a 16.
Questo permette di prevedere che il composto meno acido è quello con due esteri legati al carbonio in alfa (C), poi avremo quello con due chetoni (A), poi quello con due aldeidi (B).
Il composto più acido dei quattro è D perchè, oltre a due aldeidi, ha anche un anello benzenico che contribuire ulteriormente a stabilizzare la carica negativa per risonanza. (Risposta D)

41. Indicare il $\Delta H°$ della reazione: $2\ Al_{(s)} + 3\ Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2\ AlCl_{3\,(s)}$
avvalendosi dei seguenti dati:

$2\ Al_{(s)} + 6\ HCl_{(aq)} \rightarrow 2\ AlCl_{3\,(aq)} + 3\ H_{2\,(g)}$ $\Delta H° = -1049$ kJ
$HCl_{(g)} \rightarrow HCl_{(aq)}$ $\Delta H° = -74{,}8$ kJ
$H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2\ HCl_{(g)}$ $\Delta H° = -185$ kJ
$AlCl_{3\,(s)} \rightarrow AlCl_{3\,(aq)}$ $\Delta H° = -323$ kJ

A) –1632 kJ B) +864 kJ C) –466 kJ D) –1407 kJ

41. Soluzione
Per ottenere la reazione del problema, si devono sommare le prime tre reazioni date e poi sottrarre l'ultima:

$2\ Al_{(s)}$ + $6\ HCl_{(aq)} \rightarrow 2\ AlCl_{3\,(aq)} + 3\ H_{2\,(g)}$ $\Delta H° =$ –1049 kJ
$6\ HCl_{(g)} \rightarrow 6\ HCl_{(aq)}$ $\Delta H° = 6(-74{,}8) = -448{,}8$kJ
$3\ H_{2\,(g)}$ + **$3\ Cl_{2\,(g)}$** $\rightarrow 6\ HCl_{(g)}$ $\Delta H° = 3(-185) = -555$ kJ
$2\ AlCl_{3\,(aq)}$ **$\rightarrow 2\ AlCl_{3\,(s)}$** $\Delta H° = 2(+323) = +646$ kJ

$2\ Al_{(s)} + 3\ Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2\ AlCl_{3\,(s)}$ $\Delta H° =$ –1407 kJ (Risposta D)

42. Stabilire qual è il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo 100 mL di KOH 0,1 mol L^{-1} a 200 mL di NaH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} (per H_3PO_4: $K_{a1} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$).
A) 7,2 B) 6,8 C) 4,1 D) 13

42. Soluzione
Le moli di KOH sono metà di quelle dell'acido debole $H_2PO_4^-$, quindi convertono metà dell'acido nella sua base coniugata HPO_4^{2-}. Si forma così una soluzione tampone nella quale l'acido e la base coniugata sono presenti in uguale quantità chimica. $pH = pK_{a2} - \log[H_2PO_4^-]/[HPO_4^{2-}]$ $pH = pK_{a2} - \log 1$
$pH = pK_{a2}$ $pH = (-\log 6{,}3 \cdot 10^{-8}) = 7{,}2$. (Risposta A)

43. Stabilire la concentrazione molale di una soluzione di NaCl al 5,0% *m/m* la cui densità è 1,05 g/mL.
A) 0,86 mol/kg B) 0,90 mol/L C) 0,86 mol/L D) 0,90 mol/kg

43. Soluzione
La massa di NaCl è di 5 g/100 g di soluzione, quindi è di 50 g/1000 g di soluzione
1000 g di soluzione al 5% sono composti da 950 g di H_2O e 50 g di NaCl.
La massa di NaCl in 1000 g di H_2O è: $m_{(NaCl)} = (50/950)\cdot 1000 = 52,63$ g/kg di solvente
La MM di NaCl è 23 + 35,45 = 58,45 g/mol. La molalità è : 52,63/58,45 = 0,90 mol/kg. (Risposta D)

44. 0,8864 g di $H_2C_2O_4$ (acido ossalico, MM = 90,02 g/mol) impuro sono titolati con 49,7 mL di NaOH 0,0526 mol/L. Qual è il grado di purezza (%) di $H_2C_2O_4$?
A) 35,0% B) 99,9% C) 13,3% D) 26,5%

44. Soluzione
La reazione è: $(COOH)_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2(COO^-)_2 + 2\ H_2O$
Le moli di NaOH sono: n = MV = 0,0526 · 49,7 = 2,614 mmol
Le moli di acido ossalico titolate sono la metà: 2,614/2 = 1,307 mmol.
La massa di acido ossalico titolata è: 1,307 · 90,02 = 117,67 mg
La % di acido ossalico nel campione é: 0,11767/0,8864 = 13,3%. (Risposta C)

45. In una titolazione potenziometrica acido forte-base forte (es. HCl/NaOH), conoscendo il valore del potenziale standard dell'elettrodo (420 mV) ionoselettivo per l'H^+, determinare il valore di pH iniziale corrispondente a 300 mV:
A) 2,03 B) 2,27 C) 2,60 D) 4,30

45. Soluzione
Il potenziale dell'elettrodo sensibile ad H^+ è: $E = E° + 0,059 \log[H^+]$ da cui: $E = E° - 0,059$ pH
Si ottiene: $pH = (E°–E)/0,059$ sostituendo i dati: $pH = (0,420 – 0,300)/0,059 = 2,03$. (Risposta A)

46. Calcolare la solubilità a pH = 3 del generico sale poco solubile MA ($pK_{ps\ MA} = 12,00$; $pK_{a\ HA} = 5,50$).
A) $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L
B) $0,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L
C) $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L
D) $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L

46. Soluzione
La dissociazione è: $MA \rightarrow M^+ + A^-$ con $K_{ps} = 10^{-12} = [M^+][A^-]$
A pH = 3 A^- e HA sono in equilibrio con la reazione: $HA \rightarrow H^+ + A^-$ con $K_a = [H^+][A^-]/[HA]$
Da cui: $[A^-]/[HA] = K_a/[H^+]$ con: $K_a = 10^{-5,5} = 3,16 \cdot 10^{-6}$ e $[H^+] = 10^{-3}$
Si ottiene: $[A^-]/[HA] = (3,16 \cdot 10^{-6})/(10^{-3})$ da cui: $[A^-]/[HA] = 3,16 \cdot 10^{-3}$
Dato che quasi tutto A^- si è trasformato in HA, possiamo dare la solubilità: $s = [A^-]+[HA] \approx [HA]$
Proseguendo: $[A^-] = 3,16 \cdot 10^{-3}[HA]$ da cui: $[A^-] \approx 3,16 \cdot 10^{-3} \cdot s$
Dalla relazione: $K_{ps} = [M^+][A^-]$ si ottiene: $K_{ps} = (s)(3,16 \cdot 10^{-3} \cdot s)$ $K_{ps} = s^2 \cdot 3,16 \cdot 10^{-3}$
Da cui: $s = (K_{ps}/3,16 \cdot 10^{-3})^{1/2}$ $s = (10^{-12}/3,16 \cdot 10^{-3})^{1/2}$ $s = 1,8 \cdot 10^{-5}$ M. (Risposta C)

47. Calcolare la forza ionica m di una soluzione contenente i seguenti sali solubili: KCl 0,1 mol/L e K_2SO_4 0,1 mol/L.
A) 0,4 mol/L
B) 0,2 mol/L
C) 0,3 mol/L
D) 0,25 mol/L

47. Soluzione
L'espressione della forza ionica è: $I = {}^1/_2 \sum_i (c_i z_i^2)$
Le concentrazioni sono: K^+ (0,1 + 0,2 = 0,3 M); Cl^- (0,1 M); SO_4^{2-} (0,1 M).
Quindi: $I = {}^1/_2 [(0,3 \cdot 1^2) + (0,1 \cdot 1^2) + (0,1 \cdot 2^2)] = {}^1/_2 (0,3 + 0,1 + 0,4) = 0,4$ M. (Risposta A)

48. La determinazione dell'ossigeno disciolto in acqua si può effettuare mediante analisi iodometrica secondo il metodo Winkler che sfrutta le seguenti reazioni (non bilanciate):

$$Mn^{2+} + OH^- \rightarrow Mn(OH)_2$$
$$Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow MnO(OH)_2$$
$$MnO(OH)_2 + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + Mn^{2+} + H_2O$$

Lo iodio che si libera è titolato con tiosolfato di sodio

$$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$$

Un campione di 500 mL di acqua di fiume ha richiesto 4,70 mL di tiosolfato 0,025 mol/L. Indicare la concentrazione in mg/L dell'ossigeno disciolto.

A) 1,88 mg/L B) 3,76 mg/L C) 7,52 mg/L D) 11,28 mg/L

48. Soluzione

Le reazioni bilanciate sono:

$$2\ Mn^{2+} + 4\ OH^- \rightarrow 2\ Mn(OH)_2$$
$$2\ Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2\ MnO(OH)_2$$
$$2\ MnO(OH)_2 + 4\ I^- + 8\ H^+ \rightarrow 2\ I_2 + 2\ Mn^{2+} + 6\ H_2O$$
$$4\ S_2O_3^{2-} + 2\ I_2 \rightarrow 2\ S_4O_6^{2-} + 4\ I^-$$

Per ogni mole di O_2 si formano 2 moli di I_2 che richiedono 4 moli di tiosolfato.
Le moli di tiosolfato sono: $n = MV = 0{,}025 \cdot 4{,}70 = 0{,}1175$ mmol
Le moli di O_2 sono un quarto: $0{,}1175/4 = 0{,}029375$ mmol (O_2)
La massa di O_2 è: $m = n\,MM = 0{,}029375 \cdot 32 = 0{,}94$ mg/0,5 L. Quindi 1,88 mg/L. (Risposta A)

49. Una soluzione di un analita X (MM = 158,0 g/mol) presenta T% = 60%. Sapendo che il coefficiente di estinzione molare è 1693,3 (L cm^{-1} mol^{-1}) e che il cammino ottico è di 5 cm, calcolare la concentrazione di analita in g/L e in ppm:

A) $4{,}140 \cdot 10^{-4}$ g/L; 0,4140 ppm B) $2{,}07 \cdot 10^{-3}$ g/L; 2,050 ppm
C) $4{,}140 \cdot 10^{-3}$ g/L; 4,140 ppm D) $2{,}07 \cdot 10^{-4}$ g/L; 0,050 ppm

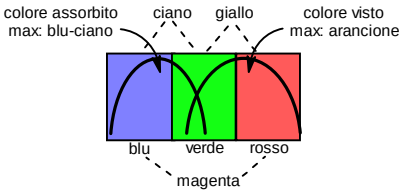
49. Soluzione

L'assorbanza vale: $A = -\log T$ dove la trasmittanza T è compresa tra 0 e 1. Quindi: $A = -\log(0{,}6) = 0{,}222$
Dalla legge di Lambert-Beer: $A = \varepsilon\,\ell\,C$ si ottiene: $C = A/\varepsilon\,\ell = 0{,}222/(1693{,}3 \cdot 5) = 2{,}62 \cdot 10^{-5}$ M
La massa è: $m = n\,MM = 2{,}62 \cdot 10^{-5} \cdot 158 = 4{,}140 \cdot 10^{-3}$ g/L (4,140 mg/L o ppm). (Risposta C)

50. Un succo di frutta ACE ha una colorazione arancione intensa. Pertanto, la radiazione solare che colpisce un bicchiere trasparente riempito di succo di frutta ACE:

A) viene riflessa quasi completamente salvo alcuni fotoni con le lunghezze d'onda del giallo e del rosso
B) viene assorbita quasi completamente salvo alcuni fotoni con le lunghezze d'onda del verde e del blu
C) viene assorbita quasi completamente salvo alcuni fotoni con le lunghezze d'onda del giallo e del rosso
D) viene parzialmente diffusa selezionando fotoni nelle lunghezze d'onda del verde e del blu

50. Soluzione



Lo spettro di colori della luce visibile è formato da tantissime frequenze diverse che costituiscono i colori dell'arcobaleno.
Per vedere queste migliaia di colori diversi, il nostro occhio usa solo tre tipi di recettori (coni) che sono sensibili a tre bande di frequenze da 400 a 500 nm, da 500 a 600 nm e da 600 a 750 nm. Se vengono eccitati singolarmente, i coni ci danno la sensazione del blu, del verde e del rosso. Gli altri colori li percepiamo quando più coni vengono eccitati insieme. Se si eccitano i coni del blu e del verde, vediamo ciano. Se si eccitano i coni del verde e del rosso vediamo giallo. Se si eccitano i coni del blu e del rosso vediamo magenta. Se si eccitano tutti i coni vediamo bianco. Quando manca luce vediamo nero. Lo schermo del televisore produce i vari colori usando solo tre tipi di pixel che emettono luce blu, verde e rossa (sintesi additiva del colore).
Le soluzioni colorate non producono luce, ma ci appaiono colorate perché sottraggono alcuni colori alla luce bianca che le attraversa e lasciano passare la luce residua.
Se una soluzione è **rossa**, significa che dalla luce bianca ha assorbito lo spettro dal **blu al verde** (cioè ciano).
Se una soluzione è **gialla**, dalla luce bianca ha sottratto il **blu** e a noi giunge lo spettro dal verde al rosso.
Se una soluzione è **arancione**, sta assorbendo un insieme di colori con un massimo tra il blu e il ciano. Tutta la luce non assorbita arriva ai nostri occhi che vedono una dominante tra il rosso e il giallo. In questa luce, però, ci sono tutte le frequenze dello spettro dal blu al rosso. Alcune frequenze sono parzialmente assorbite dalla soluzione (dipende dalla concentrazione) e ci giunge una dominante tra il rosso e il giallo. (Risposta C?)

51. Una delle metodologie di produzione industriale dell'acido cloridrico avviene mediante trattamento del sale marino con acido solforico concentrato. Il processo è veloce ed esotermico e porta al rilascio di grandi quantità di acido cloridrico gassoso. Quale variazione dei parametri chimico-fisici può rallentarne la velocità?

A) una diminuzione della temperatura del sistema
B) una diminuzione della pressione totale della fase gassosa
C) un aumento delle masse dei reagenti nel sistema
D) un aumento della temperatura del sistema

51. Soluzione

L'equilibrio termodinamico di una razione esotermica si sposta a sinistra con un aumento della temperatura. La velocità di reazione, invece, rallenta con una diminuzione della temperatura in accordo con la legge di Arrhenius: $k = A\, e^{(-E/RT)}$. (Risposta A)

52. L'atomo neutro di calcio e il catione Ga^+ hanno entrambi 2 elettroni nel guscio di valenza. Quale delle seguenti affermazioni è corretta:

A) nonostante le due configurazioni elettroniche di valenza siano identiche ($4s^2$), gli elettroni di valenza in Ga^+ sono più tenacemente legati al nucleo carico rispetto all'elettrone legato in Ca neutro a causa della maggiore elettronegatività
B) nonostante le due configurazioni elettroniche di valenza siano identiche ($4s^2$), gli elettroni di valenza in Ga^+ soffrono di una maggiore repulsione elettrone-elettrone rispetto all'atomo neutro di Ca
C) nonostante le due configurazioni elettroniche di valenza siano identiche ($4s^2$), gli elettroni di valenza in Ga^+ sono più tenacemente legati al nucleo carico rispetto all'elettrone legato in Ca neutro a causa della maggiore carica nucleare
D) giacché le due configurazioni elettroniche sono identiche nei sistemi Ga^+ e Ca, i due elettroni di valenza hanno interazioni attrattive con il nucleo energeticamente identiche

52. Soluzione

Rispetto al Ca, il Ga^+ ha una carica netta positiva e ha anche una carica nucleare maggiore (ha 11 protoni in più). I suoi due elettroni di valenza ($4s^2$) sono trattenuti con più forza rispetto al Ca. (Risposta C)

53. Il trattamento del cloruro di acetile con una quantità equimolare di dietilammina, a temperatura ambiente in etere etilico come solvente, fornisce non più del 50% in resa della *N*,*N*-dietilacetammide. Qual è la migliore spiegazione per questa osservazione?

A) il legame a idrogeno tra le molecole di dietilammina rende la reazione del secondo ordine rispetto alla dietilammina
B) metà della dietilammina viene consumata dalla neutralizzazione dell'HCl prodotto nella reazione
C) tracce di acqua nel solvente convertono almeno metà del cloruro di acetile in acido acetico
D) la dietilammina è una base forte, ma un nucleofilo debole

53. Soluzione

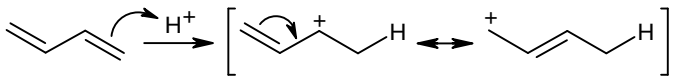
La reazione del cloruro di acetile con dietilammina forma l'ammide e HCl, ma l'HCl protona l'ammina residua che diventa ione ammonio non nucleofilo. Quando metà dell'ammina ha formato l'ammide, l'altra metà è persa come sale d'ammonio e si devono usare due equivalenti di ammina per completare la reazione. (Risposta B)

54. Per quale motivo i dieni coniugati mostrano una maggiore reattività rispetto agli alcheni semplici nelle reazioni di addizione elettrofila?

A) ogni legame π nei dieni coniugati è meno stabile del legame π negli alcheni semplici
B) i dieni coniugati sono non planari mentre gli alcheni semplici sono planari
C) i dieni coniugati possono formare carbocationi allilici reagendo con elettrofili, mentre gli alcheni semplici no
D) nessuna delle altre risposte è corretta

54. Soluzione

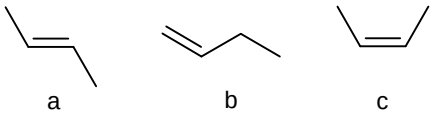
Il passaggio difficile nelle reazioni di addizione elettrofila (ad es. di HCl) al doppio legame è l'attacco di H^+ che forma il carbocatione intermedio. Con i dieni coniugati questo passaggio è più facile perchè si forma un carbocatione allilico stabilizzato per risonanza dal secondo doppio legame. (Risposta C)



55. L'ormone peptidico insulina diventa biologicamente inattivo dopo essere stato trattato con un blando agente riducente. Qual è la spiegazione per questa osservazione?
A) l'agente riducente scinde i legami peptidici, rompendo l'ormone in polipeptidi più piccoli
B) l'agente riducente rompe i legami disolfuro, alterando la struttura dell'ormone
C) l'agente riducente modifica le catene laterali contenenti alcol di alcuni aminoacidi, diminuendo l'affinità dell'ormone per il suo recettore cellulare
D) l'agente riducente diminuisce la carica complessiva dell'ormone, facendolo legare in modo non selettivo alle membrane cellulari

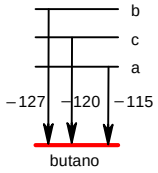
55. Soluzione
I ponti disolfuro dell'insulina sono essenziali per la sua attività dato che l'insulina è composta da due catene tenute insieme da due ponti disolfuro. Per riduzione, ogni ponte disolfuro R–S–S–R libera i due gruppi tiolici R–SH dei due amminoacidi di cisteina coinvolti in quel legame e le due catene si separano. L'insulina si denatura in modo irreversibile perchè le due catene sono piccole e dopo che si sono separate non riescono più a ricomporre la corretta struttura tridimensionale per ricostruire i due ponti disolfuro. (Risposta B)

56. Abbinare a ciascuno dei seguenti alcheni il corretto calore di idrogenazione (kJ/mol): –127, –120, –115



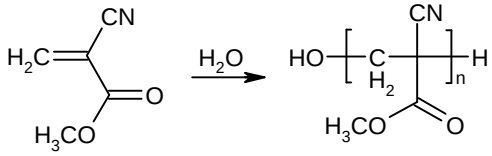
A) a, –120; b, –127; c, –115
B) a, –115; b, –120; c, –127
C) a, –120; b, –115; c, –127
D) a, –115; b, –127; c, –120

56. Soluzione
Gli alcheni più sostituiti sono più stabili, quindi, l'alchene mono sostituito (b) è il meno stabile dei tre.
Tra i due alcheni disostituiti il meno stabile è (c) che ha configurazione cis (ha più ingombro sterico).



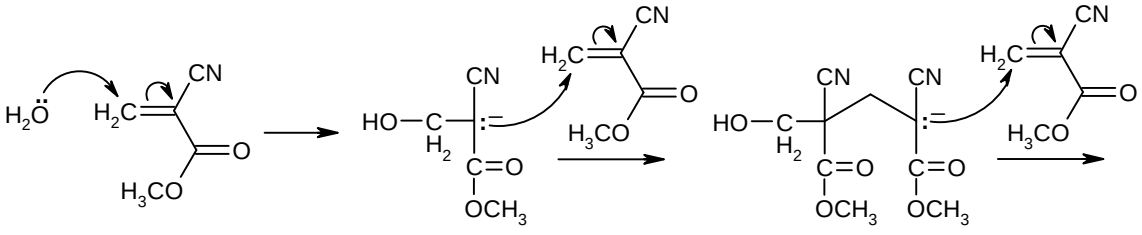
L'alchene più stabile di tutti è (a) disostituito e trans.
Dato che la reazione di idrogenazione trasforma i tre alcheni nello stesso alcano (butano), il calore maggiore (–127 kJ/mol) viene liberato dall'alchene meno stabile (b) monosostituito.
Il calore intermedio (–120 kJ/mol) è liberato dall'alchene (c) disostituito cis
Il calore minore (–115 kJ/mol) è liberato dall'alchene (a) disostituito trans. (Risposta D)

57. Le supercolle (policianoacrilati) sono utilizzate per applicazioni in diverse aree dalla meccanica alla medicina. Come si può classificare la reazione di polimerizzazione coinvolta nell'indurimento delle supercolle?



A) cationica B) radicalica C) anionica D) di Ziegler-Natta

57. Soluzione
Questa reazione sfrutta la particolare stabilità (per risonanza e per effetto induttivo) di una carica negativa nella posizione alfa compresa tra il carbonile e il ciano-gruppo.
La reazione di polimerizzazione è iniziata da un qualsiasi nucleofilo come acqua, o i gruppi OH sulla superficie della cellulosa, o i gruppi OH e NH_2 delle proteine della pelle.
L'attacco del nucleofilo forma una carica negativa sul C-alfa che a sua volta attacca un'altra molecola di monomero e così via. Si tratta, quindi di una polimerizzazione anionica. (Risposta C)



58. L'anidride cromica (CrO_3) in soluzione di acetone/acqua e in presenza di acido solforico (reattivo di Jones) è in grado di condurre l'ossidazione di alcol primari ad acidi carbossilici. Al contrario, quando lo stesso alcol primario viene trattato con anidride cromica in piridina la reazione produce un'aldeide. Qual è il motivo di questa diversa reattività?

A) dal momento che gli acidi carbossilici sono più polari delle aldeidi, il solvente acquoso favorisce la formazione dei primi e il solvente organico la formazione delle seconde

B) la formazione dell'acido carbossilico richiede catalisi acida, mentre la catalisi basica favorisce la formazione dell'aldeide

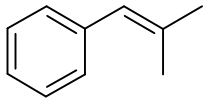
C) la presenza di acqua ed acido solforico convertono l'anidride cromica in un ossidante più reattivo

D) l'intermedio determinante per la formazione dell'acido è la forma idrata dell'aldeide, che non può formarsi in assenza di acqua

58. Soluzione

Per funzionare, questa reazione di ossidazione deve formare, come intermedio, un estere dell'acido cromico. Gli alcoli primari formano l'estere facilmente e così vengono ossidati ad aldeidi. Dato che le aldeidi non possiedono gruppi alcolici OH, non possono formare esteri con l'acido cromico e non possono essere ossidate ad acidi. Se è presente acqua, però, le aldeidi si idratano formando dioli geminali, questi possiedono due gruppi alcolici OH e possono formare esteri e così le aldeidi si ossidano diventando acidi carbossilici. Per arrestare l'ossidazione degli alcoli primari allo stadio di aldeide, è necessario usare un ambiente di reazione anidro per impedire all'aldeide di formare dioli. Questo si ottiene usando anidride cromica e piridina. (Risposta D)

59. Per quale motivo l'addizione di acqua al seguente alchene non segue la regola di Markovnikov?



A) la regola di Markovnikov non si applica ai composti aromatici

B) il carbocatione che si forma in seguito alla formazione del legame tra l'elettrofilo ed il carbonio più sostituito è più stabile per l'effetto di coniugazione del residuo fenilico

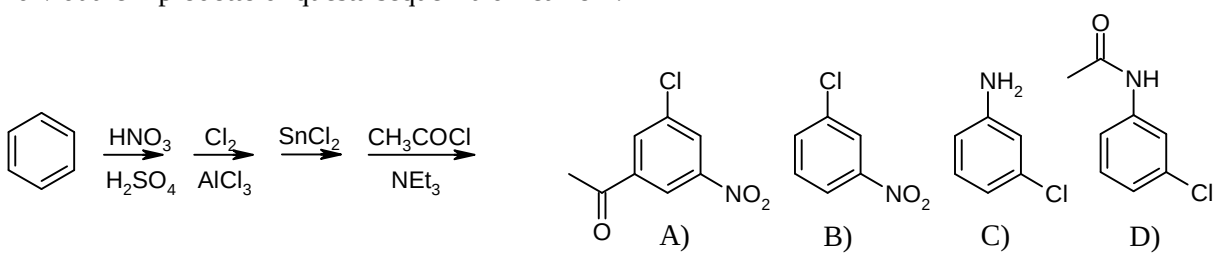
C) l'ingombro sterico del fenile è maggiore rispetto a quello dei due metili

D) la coniugazione con il residuo fenilico rende più nucleofilo il carbonio più sostituito dell'alchene

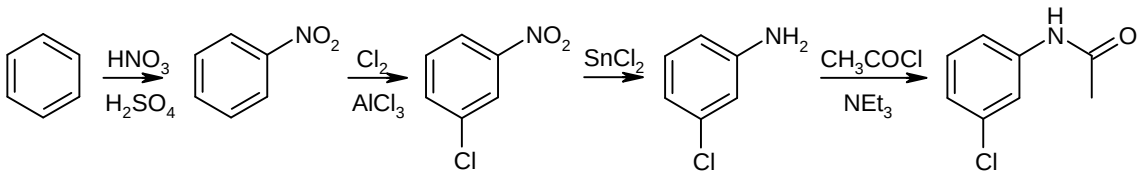
59. Soluzione

Nell'addizione elettrofila di acqua agli alcheni, l'intermedio di reazione è un carbocatione, una specie instabile che costringe la reazione a passare per il carbocatione più stabile. La regola di Markovnikov cerca di individuare il carbocatione più stabile solo in base al grado di sostituzione, ma questo criterio è valido solo per i carbocationi alchilici. Con la molecola del problema, bisogna usare il criterio più moderno di carbocatione più stabile.
In questa reazione, i due possibili carbocationi sono terziario e benzilico secondario. Quest'ultimo è più stabile a causa della risonanza con l'anello benzenico. (Risposta B)

60. Individuare il prodotto di questa sequenza di reazioni:



60. Soluzione



Questa serie di reazioni forma N-(3-clorofenil)acetammide. (Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato