

## 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: 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:  $m = n \text{ MM} = 12,6 \cdot 74,093 = 933,6$  mg quindi: 0,934 g (con 3 cifre significative). (Risposta B)

3. Gli isotopi del neon  $^{20}\text{Ne}$  e  $^{22}\text{Ne}$  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.  $^{22}\text{Ne}$  ha due neutroni in più di  $^{20}\text{Ne}$ . (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:  $(24,87 + 24,93 + 24,69)/3 = 24,83\%$ . Errore assoluto:  $25,06 - 24,83 = 0,23\%$ . (Risposta C)

6. In cromatografia su colonna di allumina, usando esano come eluente, prevedere l'ordine di eluizione dei composti: butanolo, cloruro di isobutile, *n*-ottano.

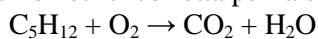
- A) butanolo, cloruro di isobutile, *n*-ottano  
B) *n*-ottano, cloruro di isobutile, butanolo  
C) cloruro di isobutile, *n*-ottano, butanolo  
D) non è possibile prevedere l'ordine di eluizione

#### 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 del *n*-ottano dato che è indistinguibile dal solvente esano con i normali rivelatori. (Risposta B)

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



- 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:  $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . (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)  $1200 \text{ cm}^{-1}$       B)  $3200 \text{ cm}^{-1}$       C)  $900 \text{ cm}^{-1}$       D)  $1700 \text{ cm}^{-1}$

**8. Soluzione**

Lo stretching del carbonile dei chetoni è a circa  $1700 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conviene utilizzare per preparare una soluzione tampone a  $\text{pH} = 7,4$  ( $\text{pK}_{a1} = 2,1$ ,  $\text{pK}_{a2} = 7,2$ ,  $\text{pK}_{a3} = 12,3$ ).

- A)  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$       B)  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$       C)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$       D)  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HPO}_4^{2-}$

**10. Soluzione**

Si deve usare una coppia acido-base nella quale l'acido ha il  $\text{pK}_a$  più vicino al  $\text{pH}$  da tamponare. Quindi scegliamo la coppia con  $\text{pK}_{a2} = 7,2$  ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ). (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**

La pianta ha scambi gassosi con l'ambiente (scambia  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) 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  $\text{CO}_2$ , 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.

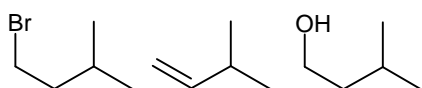
Mentre il passaggio inverso (gas  $\rightarrow$  solido) è chiamato brinamento.

(Risposta D)

14. Quale dei seguenti composti produce un nitrile quando viene trattato con cianuro di sodio in DMSO come solvente?

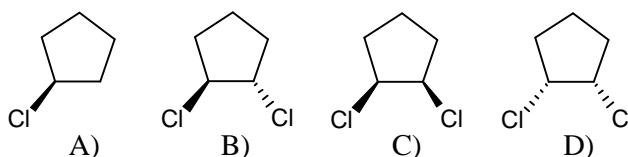
- A) 1-bromo-3-metilbutano
- B) 3-metil-1-butene
- C) 3-metil-1-butanololo
- D) tutte le risposte sono corrette

### 14. Soluzione



Cerchiamo una molecola che dia una reazione  $S_N2$  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  $S_N2$  dato che ha un buon gruppo uscente sul C primario. (Risposta A)

15. Quale delle seguenti molecole è chirale?

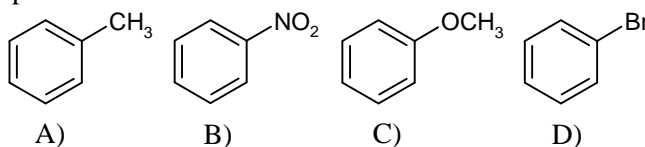


### 15. Soluzione

Le molecole A, C e D hanno un piano di simmetria e quindi non sono chirali. C e D hanno 2 carboni stereogenici speculari tra loro che, infatti, hanno configurazione S,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?



### 16. Soluzione

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

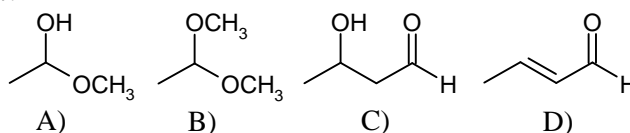
17. Quali condizioni di reazione convertono un acido carbossilico in un estere metilico?

- A)  $CH_3OH$ , HCl
- B)  $CH_3I$ , HCl
- C)  $CH_3OH$ , NaOH
- D)  $CH_3I$ ,  $SOCl_2$

### 17. Soluzione

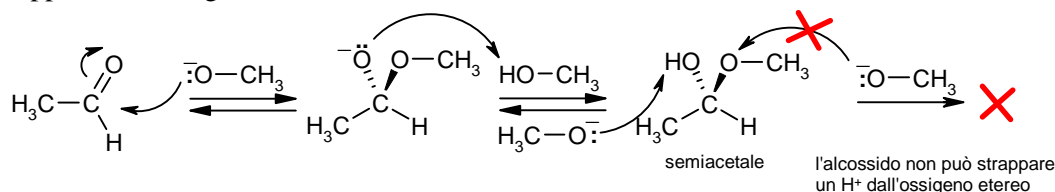
Le classiche condizioni dell'esterificazione di Fischer consistono nel trattare l'acido carbossilico con  $CH_3OH$  e HCl anidro. (Risposta A)

18. Quando l'acetaldeide ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) reagisce in una soluzione di metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) in condizioni basiche, quale composto NON si forma?



### 18. Soluzione

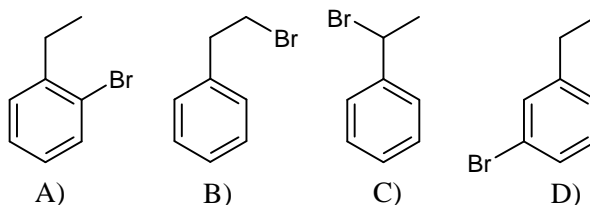
La reazione tra un'aldeide ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) e un alcol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) forma un semiacetale (A) sia con catalisi acida che con catalisi basica. In teoria, la reazione può continuare, aggiungendo una mole di alcol, fino a formare l'acetal (B), ma questo accade solo in catalisi acida, mentre con catalisi basica la reazione si ferma allo stadio di semiacetale perchè sull'ossigeno etero del semiacetale (A) non ci sono  $\text{H}^+$  da strappare da parte della base, mentre sull' $\text{OH}$  alcolico lo strappo di  $\text{H}^+$  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  $\text{Br}_2$  e luce?

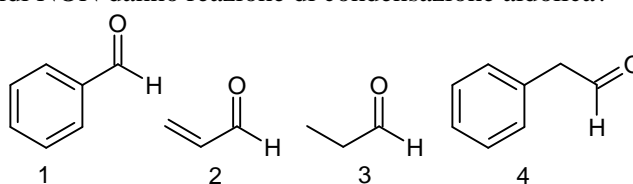


### 19. Soluzione

Se la reazione del bromo con etilbenzene viene fatta per via ionica (con  $\text{Br}_2$  e  $\text{AlCl}_3$ ) la bromurazione avviene sull'anello nelle posizioni orto e para e si ottiene la molecola A.

Se la reazione viene fatta per via radicalica (con  $\text{Br}_2$  e luce) la bromurazione avviene sui carboni alchilici, in particolare sul carbonio benzilico secondario che può formare il radicale intermedio più stabile. (Risposta C)

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



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) e quelle che hanno idrogeni in alfa vinilici che non sono abbastanza acidi a causa della maggiore elettronegatività del  $\text{C sp}^2$  (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)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

B)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

C)  $\text{FeO}$

D)  $\text{Fe}_2\text{O}_4$

### 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 ( $1,73/1,3 = 1,33$ ) e quindi:  $\text{FeO}_{1,33}$ .

Per ottenere numeri interi si deve moltiplicare per 3 e si ottiene:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

(Risposta B)

22. Stabilire con quali unità di misura si esprime la velocità di una reazione chimica.

- A)  $\text{mol}^{-1} \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$     B)  $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$     C)  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$     D)  $\text{mol L s}$

**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:  $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Il rapporto stechiometrico HCl/CaCO<sub>3</sub> è 2:1, quindi, con 4 moli di HCl possono reagire solo 2 moli di CaCO<sub>3</sub>.

Se la resa è del 50%, invece di 2 moli di CaCO<sub>3</sub> ne reagirà solo una e si formerà 1 mol di CO<sub>2</sub>. (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**

Dalla legge di Beer ( $A = \epsilon \ell C$ ) si vede che l'assorbanza è proporzionale alla concentrazione. (Risposta D)

25. Quanti mg di nitrato di neodimio ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , MM = 438,35 g/mol) devono essere pesati per ottenere una soluzione di 250 mL avente concentrazione di 30 ppm in Nd (MM<sub>Nd</sub> = 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:  $0,052 \cdot 438,35 = 22,79$  mg. (Risposta A)

26. Indicare la base più forte tra quelle di seguito riportate.

- A)  $\text{Br}^-$     B)  $\text{Cl}^-$     C)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$     D)  $\text{I}^-$

**26. Soluzione**

$\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  sono basi coniugate di acidi forti, quindi sono ioni neutri.

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  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)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e fenolftaleina  
 B)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e nero eriocromo T  
 C)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e rosso metile  
 D)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e violetto di pirocatechina

**27. Soluzione**

Il  $\text{pK}_{a2}$  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 conviene titolare anche il secondo equivalente.

Il  $\text{pK}_{a1}$  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)

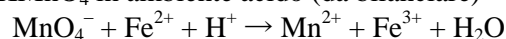
**28.** Una soluzione acquosa di  $\text{KMnO}_4$  ha una concentrazione  $2,83 \cdot 10^{-4}$  mol/L, e un'assorbanza di 0,510 misurata in una cella di 0,982 cm a 520 nm. Determinare il coefficiente di estinzione molare di  $\text{KMnO}_4$  alla stessa lunghezza d'onda.

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

### 28. Soluzione

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

**29.** Nella titolazione del  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{KMnO}_4$  in ambiente acido (da bilanciare)

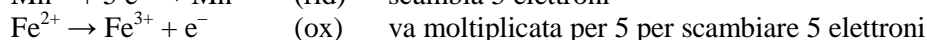
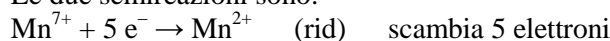


( $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$ ), il pH della soluzione al punto di equivalenza è  $\text{pH} = 2,3$ . In tali condizioni il potenziale al punto equivalente risulta di:

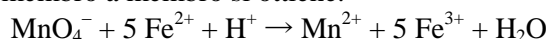
- A) 1,42 V                      B) 1,66 V                      C) 0,89 V                      D) 1,21 V

### 29. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento:  $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

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

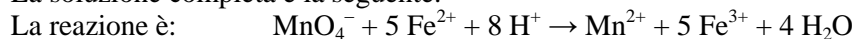
Una soluzione rapida si ottiene ricalcolando il potenziale  $E^\circ$  del  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{pH} 2,3$ . Si ottiene:  $E^\circ = 1,293 \text{ V}$ .

Considerando che  $\text{Mn}^{7+}$  consuma 5 elettroni, servono 5 moli di  $\text{Fe}^{2+}$  per ogni mole di  $\text{Mn}^{7+}$ . Il potenziale

all'equilibrio non va a metà tra quelli di  $\text{Mn}^{7+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , ma il  $\Delta E$  va diviso in sei parti:  $(1,293 - 0,77)/6 = 0,087 \text{ V}$

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

La soluzione completa è la seguente:



Moli iniziali                      C                      5C                      0                      0

Moli finali                      x                      5x                      C                      5C

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

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

Il potenziale del Mn è:  $E_{\text{Mn}} = E^\circ + (0,059/5) \log[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]$                        $E_{\text{Mn}} = 1,293 + (0,059/5) \log(x/C)$

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

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

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

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

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

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

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

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

**30.** Quattro litri di acqua (densità 1000 g/L) sono posti in una pentola con un coperchio e vengono portati ad ebollizione ( $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 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  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Conoscendo il calore specifico dell'acciaio ( $502 \text{ J/K kg}$ ) e dell'acqua ( $4184 \text{ J/K kg}$ ), indicare l'affermazione corretta. All'equilibrio termico la pentola piena d'acqua:

- A) supposta come sistema isoterma, avrà temperatura omogenea tra acqua e metallo di  $101,7 \text{ }^\circ\text{C}$   
 B) supposta come sistema adiabatico, avrà temperatura omogenea tra acqua e metallo di  $102 \text{ }^\circ\text{C}$   
 C) supposta come sistema adiabatico, avrà temperatura omogenea tra acqua e metallo di  $100 \text{ }^\circ\text{C}$   
 D) supposta come sistema adiabatico, avrà temperatura omogenea tra acqua e metallo di  $99 \text{ }^\circ\text{C}$

### 30. Soluzione

L'acqua si trova a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , l'acciaio della pentola si trova a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Per andare all'equilibrio termico, un po' di calore passa dall'acciaio verso l'acqua, ma questa è all'ebollizione e usa tutto il calore che assorbe per il passaggio di stato acqua-vapore. All'equilibrio termico la pentola di acciaio e l'acqua si trovano entrambi alla massima temperatura consentita per l'acqua liquida:  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . (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  $\Delta G^\circ_{\text{KCl}}/\Delta G^\circ_{\text{NaCl}} < 1$       B) minore di zero con  $\Delta G^\circ_{\text{KCl}}/\Delta G^\circ_{\text{NaCl}} > 1$   
 C) maggiore di zero con  $\Delta G^\circ_{\text{KCl}}/\Delta G^\circ_{\text{NaCl}} < 1$       D) maggiore di zero con  $\Delta G^\circ_{\text{KCl}}/\Delta G^\circ_{\text{NaCl}} > 1$

### 31. Soluzione

Entrambi i sali si sciolgono bene in acqua, quindi entrambi hanno  $\Delta G^\circ$  di solvatazione minore di zero, ma il  $\Delta G$  del sale meno solubile (KCl) è minore in valore assoluto:  $\Delta G^\circ_{\text{KCl}}/\Delta G^\circ_{\text{NaCl}} < 1$ . (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:  $P = (nR/V)T$ . La pressione dipende linearmente dalla temperatura, quindi se diminuisce T, diminuisce P. (Risposta C)

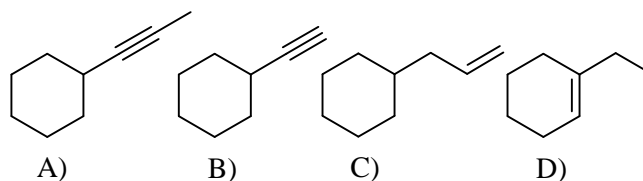
33. Il raggio atomico lungo il secondo periodo della Tavola Periodica diminuisce al crescere del numero atomico. Questo andamento è dovuto:

- 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  $\text{H}_2\text{O}$  in catalisi acida.

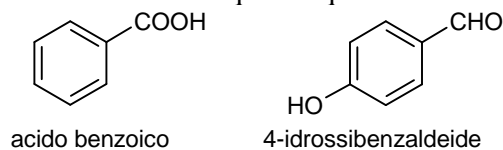


### 34. Soluzione

Gli alchini A e B reagiscono più lentamente degli alcheni nell'addizione di  $\text{H}_2\text{O}$  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  $3^\circ$ , più stabile di quello  $2^\circ$  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?



- A) ripartizione della miscela tra etere etilico ed una soluzione acquosa di  $\text{NaHCO}_3$  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**

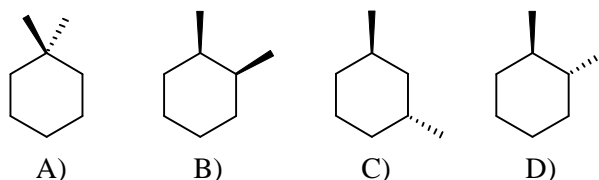
In una soluzione debolmente basica ( $\text{NaHCO}_3$  1 M) l'acido benzoico forma il sale carbossilato solubile in acqua, mentre la 4-idrossibenzaldeide rimane nella fase eterea. (Risposta A)

**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  $\text{H}_2$  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

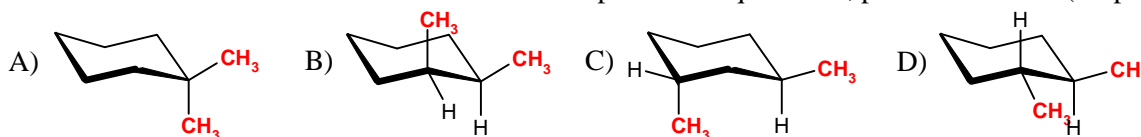
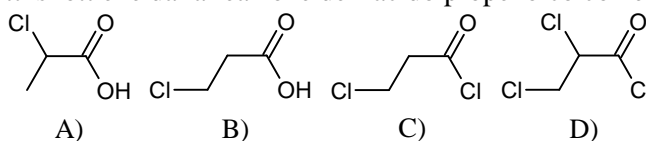
**36. Soluzione**

Le catene idrocarburiche dei grassi insaturi sono piegate in corrispondenza del doppio legame (cis) e quindi le catene si sovrappongono peggio tra loro, formano legami di van der Waals più deboli e hanno punti di fusione più elevati degli acidi grassi saturi. Un C-18 monoinsaturo come l'acido oleico è liquido a temperatura ambiente, mentre il C-18 saturo (acido stearico) è solido. (Risposta C)

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

Nelle molecole A, B, C solo uno dei due metili sostituenti può essere in posizione equatoriale, l'altro è in posizione assiale che è meno stabile a causa dell'ingombro sterico.

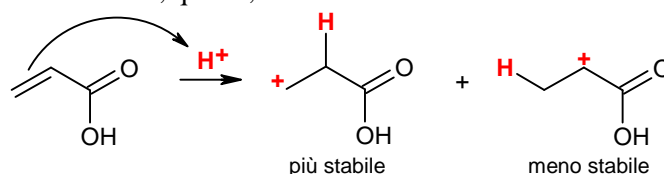
Nella molecola D entrambi i sostituenti metilici sono nella posizione equatoriale, più stabile. (Risposta D)

**38. Quali dei seguenti prodotti si ottiene dalla reazione dell'acido propenoico con eccesso di HCl?****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  $\text{SOCl}_2$  (C e D errate).

L'aggiunta 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 elettrone-donatori e stabilizzano il carbocatione. In questo caso, però, il sostituito è un carbossile, fortemente elettrone-attrattore e ha l'effetto opposto: destabilizza il carbocatione, quindi è preferibile il carbocatione primario che è più lontano dal carbossile. Si ottiene, quindi, la molecola B (Risposta B)

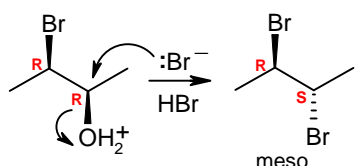




39. Trattando il (2*R*,3*R*)-3-bromo-2-butano con HBr si ottiene:

- A) un enantiomero  
 B) un composto meso  
 C) (2*R*,3*R*)-2,3-dibromobutano  
 D) (2*S*,3*S*)-2,3-dibromobutano

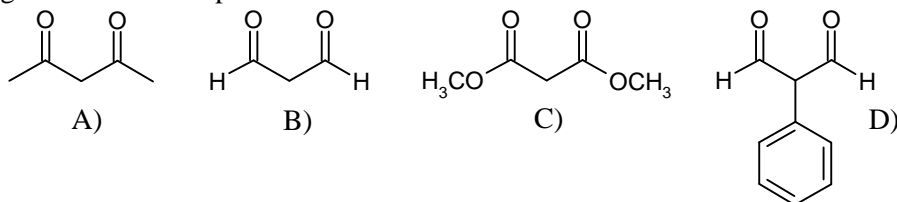
### 39. Soluzione



La reazione di un alcol con HBr porta all'alogenazione dell'alcol con una reazione SN2 che procede con inversione di configurazione.

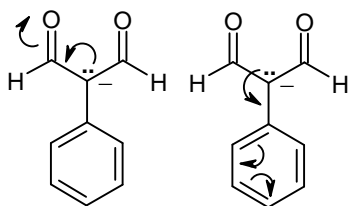
Si ottiene (2*S*,3*R*)-2,3-dibromobutano con una configurazione invertita sul C-2 da 2*R* a 2*S*. Anche se ha due centri stereogenici, la molecola non è più chirale perchè ha un piano di simmetria, è diventata un composto meso. (Risposta B)

40. Quale delle seguenti molecole è più acida?



### 40. Soluzione

Il carbonio in alfa ad un carbonile è più acido di un carbonio alchilico. Questa acidità dipende dal fatto che la carica negativa, lasciata sul carbonio in alfa quando l'H<sup>+</sup> viene perso, è stabilizzata per risonanza dall'ossigeno del carbonile adiacente. Se poi il carbonio è in alfa a carbonili, la sua acidità aumenta ancora.

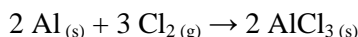


In un estere, il carbonio in alfa ha p*K*<sub>a</sub> 25, in un chetone ha p*K*<sub>a</sub> 20, in una aldeide ha p*K*<sub>a</sub> 16.

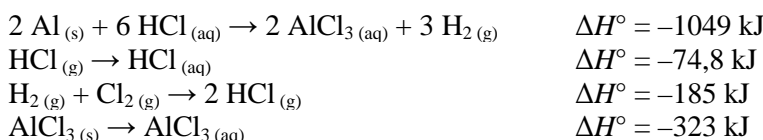
Questo ci permette di prevedere che il composto meno acido sarà C (con due esteri), poi avremo A (con due chetoni), poi avremo B (con due aldeidi).

Il composto più acido dei quattro sarà D che, oltre a due aldeidi, ha anche un anello benzenico che può ulteriormente contribuire a stabilizzare la carica negativa per risonanza. (Risposta D)

41. Indicare il Δ*H*<sup>o</sup> della reazione:



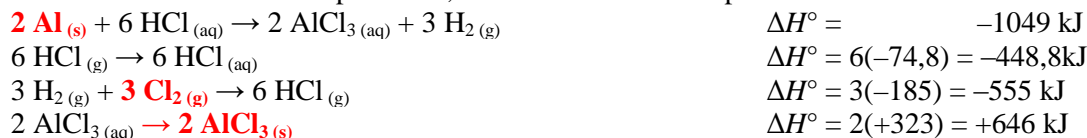
avvalendosi dei seguenti dati:



- 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 sottrarre l'ultima:



42. Stabilire qual è il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo 100 mL di KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 200 mL di NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (per H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: *K*<sub>a1</sub> = 7,1 · 10<sup>-3</sup>, *K*<sub>a2</sub> = 6,3 · 10<sup>-8</sup>, *K*<sub>a3</sub> = 4,5 · 10<sup>-13</sup>).

- 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<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, quindi convertono metà dell'acido nella sua base coniugata HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e si forma così una soluzione tampone nella quale acido e base coniugata sono presenti in uguale quantità chimica.  $\text{pH} = \text{p}K_{a2} - \log[\text{acido}]/[\text{base}]$      $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = (-\log 6,3 \cdot 10^{-8}) = 7,2$ . (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 in 100 g di soluzione è di 5 g, in 1000 g di soluzione è di 50 g/kg.

La MM di NaCl è  $23 + 35,45 = 58,45$  g/mol. La molalità è :  $50/58,45 = 0,86$  mol/kg. (Risposta A?)

44. 0,8864 g di  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (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  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ?

- A) 35,0%  
B) 99,9%  
C) 13,3%  
D) 26,5%

#### 44. Soluzione

La reazione è:  $(\text{COOH})_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2(\text{COO}^-)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Le moli di NaOH sono:  $n = MV = 0,0526 \cdot 49,7 = 2,614$  mmol

Le moli di acido ossalico titolate sono:  $2,614/2 = 1,307$  mmol.

La massa di acido ossalico titolata è:  $1,307 \cdot 90,02 = 117,67$  mg

La % di acido ossalico nel campione è:  $0,11767/0,8864 = 13,3\%$ . (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' $\text{H}^+$ , 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  $\text{H}^+$  è:  $E = E^\circ + 0,059 \log[\text{H}^+]$  da cui:  $E = E^\circ - 0,059 \text{ pH}$

Si ottiene:  $\text{pH} = (E^\circ - E)/0,059$  sostituendo i dati:  $\text{pH} = (0,420 - 0,300)/0,059 = 2,03$ . (Risposta A)

46. Calcolare la solubilità a pH = 3 del generico sale poco solubile MA ( $\text{pK}_{\text{ps}} \text{ MA} = 12,00$ ;  $\text{pK}_{\text{a}} \text{ HA} = 5,50$ ).

- 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:  $\text{MA} \rightarrow \text{M}^+ + \text{A}^-$  con  $\text{K}_{\text{ps}} = [\text{M}^+][\text{A}^-]$  e  $\text{K}_{\text{ps}} = 10^{-12}$

A pH = 3  $\text{A}^-$  e HA sono in equilibrio con la reazione:  $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$  con  $\text{K}_{\text{a}} = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$

Da cui:  $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = \text{K}_{\text{a}}/[\text{H}^+]$  con  $\text{K}_{\text{a}} = 10^{-5,5} = 3,16 \cdot 10^{-6}$  e  $[\text{H}^+] = 10^{-3}$

Quindi:  $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = (3,16 \cdot 10^{-6})/(10^{-3})$  da cui:  $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 3,16 \cdot 10^{-3}$

Quasi tutto A si è trasformato in HA quindi possiamo approssimare:  $s \approx [\text{HA}]$  e  $[\text{A}^-] \approx 3,16 \cdot 10^{-3} \cdot s$

Dalla relazione:  $\text{K}_{\text{ps}} = [\text{M}^+][\text{A}^-]$  si ottiene:  $\text{K}_{\text{ps}} = (s)(3,16 \cdot 10^{-3} \cdot s) = s^2 \cdot 3,16 \cdot 10^{-3}$

Da cui:  $s = (\text{K}_{\text{ps}}/3,16 \cdot 10^{-3})^{1/2}$   $s = (10^{-12}/3,16 \cdot 10^{-3})^{1/2}$   $s = 1,8 \cdot 10^{-5}$  M. (Risposta C)

47. Calcolare la forza ionica *m* di una soluzione contenente i seguenti sali solubili: KCl 0,1 mol/L e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L.

- A) 0,4 mol/L  
B) 0,2 mol/L  
C) 0,3 mol/L  
D) 0,25 mol/L

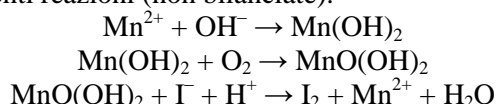
#### 47. Soluzione

L'espressione della forza ionica è:  $I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2)$

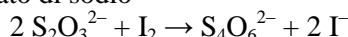
Le concentrazioni sono:  $\text{K}^+$  (0,1 + 0,2 = 0,3 M);  $\text{Cl}^-$  (0,1 M);  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,1 M).

Quindi:  $I = \frac{1}{2}[(0,3 \cdot 1^2) + (0,1 \cdot 1^2) + (0,1 \cdot 2^2)] = \frac{1}{2}(0,3 + 0,1 + 0,4) = 0,4$  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):



Lo iodio che si libera è titolato con tiosolfato di sodio

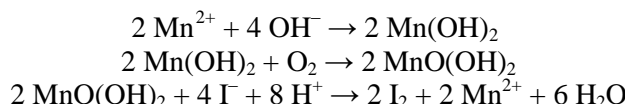


Un campione di 500 mL di acqua di fiume ha richiesto 4,70 mL di tiosolfato 0,025 mol/L. Indicare la concentrazione in mg/L dell'ossigeno disciolto.

- 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:



Le moli di tiosolfato sono:  $n = MV = 0,025 \cdot 4,70 = 0,1175 \text{ mmol}$

Le moli di  $\text{I}_2$  sono la metà e quelle di  $\text{O}_2$  ancora la metà:  $0,1175/4 = 0,029375 \text{ mmol (O}_2\text{)}$

La massa di ossigeno è:  $m = MM \cdot n = 32 \cdot 0,029375 = 0,94 \text{ mg/0,5 L}$ . Quindi 1,88 mg/L. (Risposta A)

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

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

#### 49. Soluzione

L'assorbanza vale:  $A = -\log T$  quindi:  $A = -\log(0,6) = 0,222$

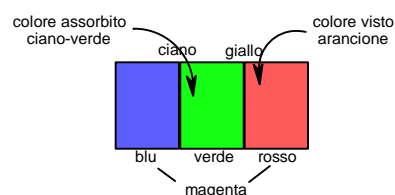
Dalla legge di Lambert-Beer:  $A = \varepsilon \ell C$  si ottiene:  $C = A/\varepsilon \ell = 0,222/(1693,3 \cdot 5) = 2,62 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

La massa è:  $m = n MM = 2,62 \cdot 10^{-5} \cdot 158 = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$  (4,14 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



Per capire la relazione tra colore assorbito e colore visto dai nostri occhi, bisogna ricordare che nei nostri occhi abbiamo solo tre tipi di recettori di colore (coni) che sono sensibili solo a tre colori (chiamati primari additivi) blu, verde e rosso. Gli altri colori li percepiamo quando più coni vengono eccitati insieme. Se si eccitano il cono del blu e quello del verde, vediamo ciano. Eccitando i coni verde e rosso vediamo giallo, eccitando i coni blu e rosso

vediamo magenta, eccitando tutti i coni vediamo bianco, quando manca luce vediamo nero.

La cosa curiosa è che non siamo in grado di distinguere una luce gialla (con la frequenza del giallo) dalla somma di due luci verde e rossa che non contengono neanche un singolo fotone giallo. Naturalmente il rivelatore dello spettrofotometro sa vedere ogni singola frequenza di colore e non si fa ingannare come i nostri occhi.

Se vediamo rosso, significa che dalla luce bianca sono stati sottratti blu e verde.

Se vediamo giallo, significa che dalla luce bianca è stato sottratto il blu.

Se vediamo arancione, la luce sottratta alla luce bianca è un po' spostata dal ciano verso il verde, mentre la luce arancione che arriva ai nostri occhi contiene un po' di rosso e un po' di giallo e eccita i coni del rosso e un po' quelli del verde. (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 rallentare 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 reazione 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**

Il  $Ga^+$  ha una carica netta positiva e ha anche una carica nucleare maggiore (11 protoni in più) perchè ha riempito l'orbitale 3d. I suoi due elettroni di valenza 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**

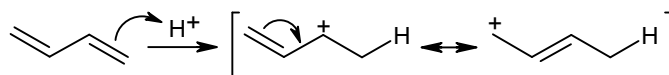
La reazione del cloruro di acetile con dietilammina forma l'ammide e HCl, ma l'acido protona l'ammina che diventa ione ammonio e non è più nucleofila. Per questo la resa in queste condizioni è del 50% e si devono usare due equivalenti di ammina per completare la reazione. (Risposta B)

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

- A) ogni legame  $\pi$  nei dieni coniugati è meno stabile del legame  $\pi$  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 radicale allilico stabilizzato per risonanza dal secondo doppio legame. (Risposta C)



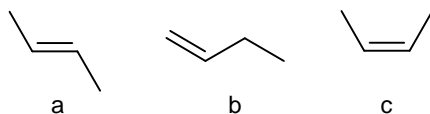
55. L'ormone peptidico insulina diventa biologicamente inattivo dopo essere stato trattato con un blando agente riducente. Qual è la spiegazione per questa osservazione?

- 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 i ponti disolfuro  $R-S-S-R$  liberano i due gruppi tiolici  $R-SH$  dei due amminoacidi di cisteina coinvolti in quel legame. (Risposta B)

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



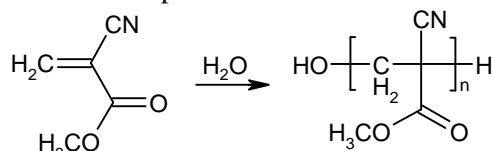
- A) a, -120; b, -127; c, -115  
 B) a, -115; b, -120; c, -127  
 C) a, -120; b, -115; c, -127  
 D) a, -115; b, -127; c, -120

### 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 (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) va attribuito all'alchene meno stabile (b) monosostituito.  
 Il calore intermedio (-120 kJ/mol) va attribuito all'alchene (c) disostituito cis  
 Il calore più piccolo (-115 kJ/mol) va attribuito all'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?



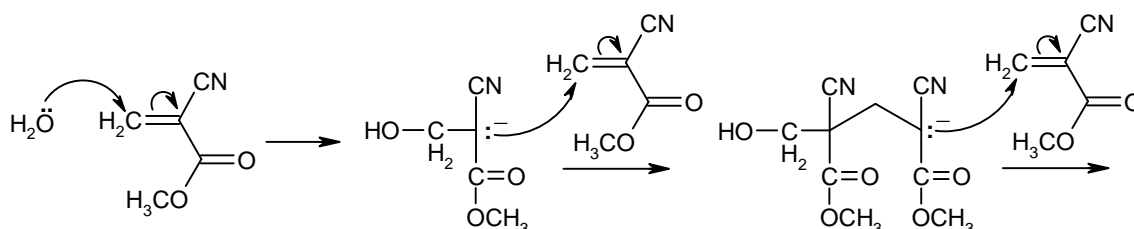
- A) cationica      B) radicalica      C) anionica      D) di Ziegler-Natta

### 57. Soluzione

Questa reazione sfrutta la particolare stabilità (per risonanza e per effetto induttivo) di una carica negativa nella posizione adiacente (alfa) al carbonile e al ciano-gruppo.

La reazione di polimerizzazione è iniziata da un qualsiasi nucleofilo come acqua, i gruppi OH sulla superficie della cellulosa, i gruppi OH o  $NH_2$  delle proteine della pelle.

L'attacco del nucleofilo forma una carica negativa sul C-alfa che a sua volta attacca un'altra molecola di polimero e così via. Si tratta, quindi di una polimerizzazione anionica. (Risposta C)



58. L'anidride cromica ( $\text{CrO}_3$ ) 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?

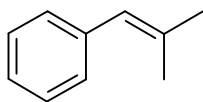
- A) dal momento che gli acidi carbossilici sono più polari delle aldeidi, il solvente acquoso favorisce la formazione dei primi e il solvente organico la formazione delle seconde  
 B) la formazione dell'acido carbossilico richiede catalisi acida, mentre la catalisi basica favorisce la formazione dell'aldeide  
 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

L'intermedio determinante in questa ossidazione è l'estere dell'acido cromico che gli alcoli primari possono formare facilmente e così sono ossidati ad aldeidi. Dato che le aldeidi non possiedono gruppi OH, non possono legarsi all'acido cromico e non possono essere ossidate ad acidi. In acqua, però, le aldeidi si idratano formando dioli geminali che con i loro gruppi OH possono formare esteri dell'acido cromico e così si fanno ossidare diventando acidi carbossilici.

Per arrestare l'ossidazione degli alcoli primari allo stadio di aldeide, è necessario che l'ambiente di reazione sia anidro e 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?

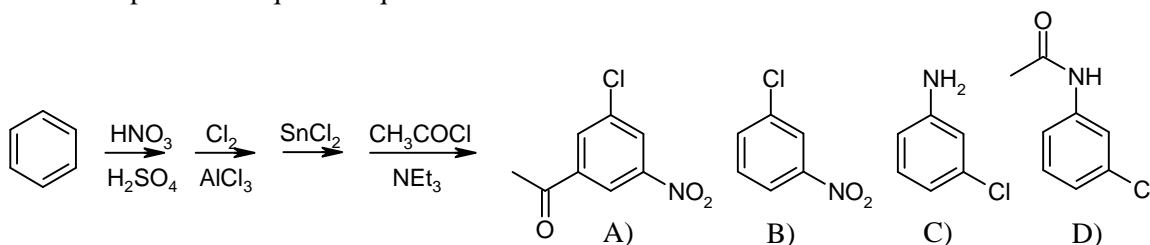


- A) la regola di Markovnikov non si applica ai composti aromatici  
 B) il carbocatione che si forma in seguito alla formazione del legame tra l'elettrofilo ed il carbonio più sostituito è più stabile per l'effetto di coniugazione del residuo fenilico  
 C) l'ingombro sterico del fenile è maggiore rispetto a quello dei due metili  
 D) la coniugazione con il residuo fenilico rende maggiormente nucleofilo il carbonio più sostituito dell'alchene

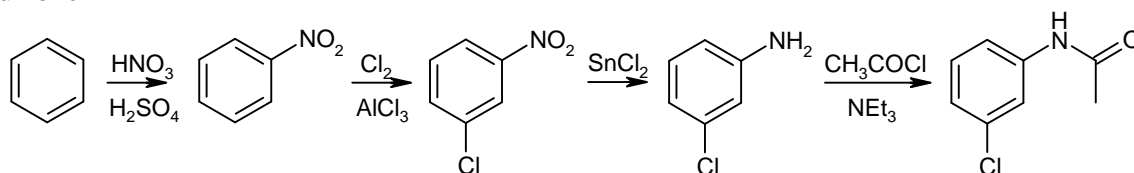
### 59. Soluzione

Nell'addizione elettrofila di acqua agli alcheni, l'intermedio di reazione è il 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 è valido solo per i carbocationi alchilici. In questo caso bisogna usare il criterio più moderno di carbocatione più stabile. I due possibili carbocationi sono terziario e benilico secondario. Quest'ultimo è più stabile per effetto della risonanza. (Risposta B)

60. Individuare il prodotto di questa sequenza di reazioni:



### 60. Soluzione



La reazione forma 3-cloroacetammide come è mostrato qui sopra.

(Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato