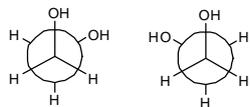
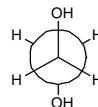


GDC 2014 - Risposte ai quesiti nazionali a risposta aperta

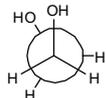
Esercizio 1: A causa della possibilità di formare legami idrogeno (che stabilizzano la molecola) tra i gruppi ossidrilici, le conformazioni sfalsate gauche



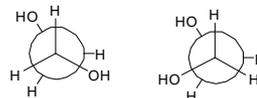
risultano più stabili della sfalsata anti.



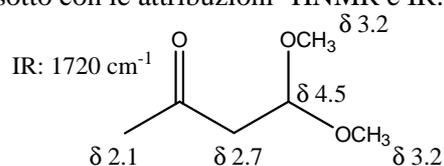
Allo stesso modo, la conformazione eclissata



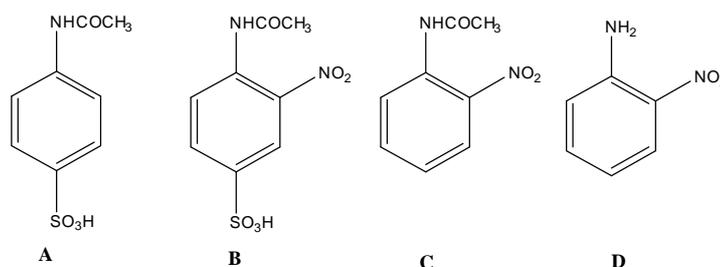
risulta più stabile delle eclissate



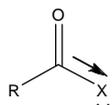
Esercizio 2: La molecola trattata con iodio da origine al precipitato giallo di CHI_3 (reazione dell'aloformio) e reagisce con il reattivo di Tollens solo dopo acidificazione per liberazione dell'aldeide dal suo acetale. La struttura della molecola è riportata sotto con le attribuzioni $^1\text{HNMR}$ e IR.



Esercizio 3:



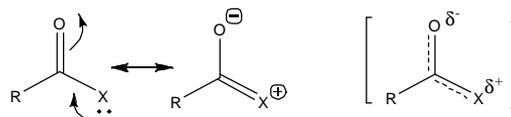
Esercizio 4: I differenti sostituenti al carbonile ($-\text{Cl}$ e $-\text{NH}_2$) esercitano effetti elettronici induttivi e di risonanza che influenzeranno in maniera differente la costante k di legame del carbonile. In particolare:



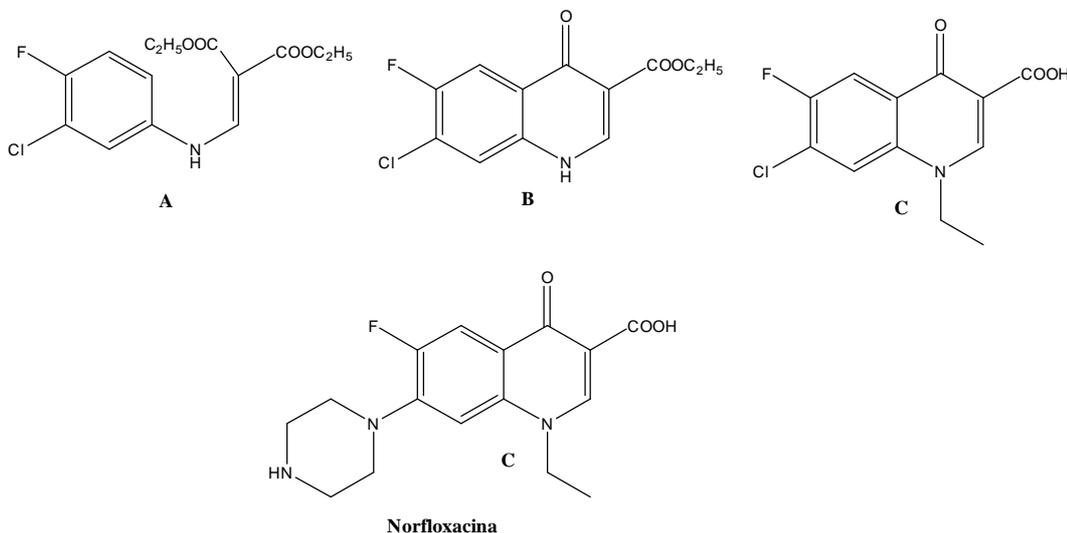
L'effetto induttivo elettron-attrattore tende a far aumentare la costante di forza k di legame,

mentre l'effetto elettron-donatore di risonanza la fa diminuire.

Nel caso dell'ammide l'effetto di risonanza è preponderante, al contrario di quanto accade per gli alogenuri acilici (cloruri nel caso più generale).

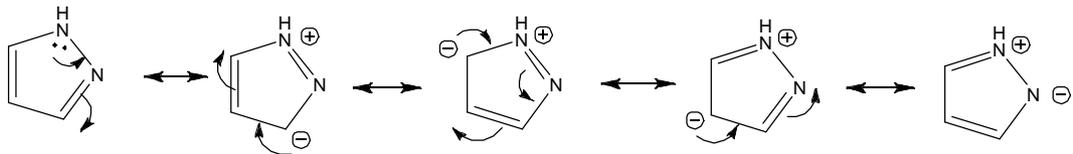


Esercizio 5:



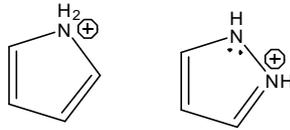
Esercizio 6:

a)

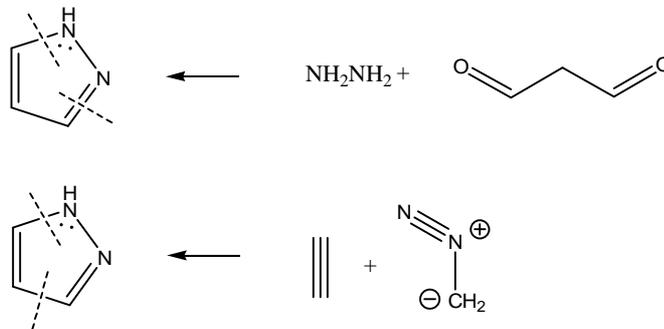


b) La protonazione dell'azoto azolico (2) non interrompe l'aromaticità, al contrario di quanto accade per

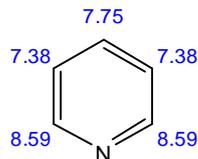
il pirrolo:



c) Metodi sintetici:

**Esercizio 7:**

- La piridina ha tre segnali nello spettro $^1\text{H NMR}$ per l'equivalenza dei protoni H2/H6 e H3/H5.
- L'attribuzione deve tener conto sia degli effetti elettronici induttivi che di risonanza, per cui le posizioni più deschermate (maggior spostamento chimico) saranno le 2, 4 e 6, mentre le meno deschermate (minor spostamento chimico) saranno le 3 e 5:



- La presenza dell'atomo di azoto rende l'anello, sia per effetto induttivo che di risonanza, povero di elettroni, per cui la SEAr è poco favorita.
- La piridina è un base più debole dell'analogo saturo piperidina perché il doppietto elettronico è meno disponibile, a causa della diversa ibridazione dell'azoto (sp^2 e sp^3 , rispettivamente).

Esercizio 8:posto $x=[\text{C}]$:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2 - kx^2 = kc_0(c_0 - 2x)$$

$$\frac{d(c_0 - 2x)}{dt} = -2kc_0(c_0 - 2x)$$

$$d\ln(c_0 - 2x) = -2kc_0 dt$$

$$c_0 - 2x = \alpha e^{-2kc_0 t}$$

e imponendo le condizioni iniziali:

$$[\text{A}] = [\text{B}] = \frac{c_0}{2} (1 + e^{-2kc_0 t})$$

$$[\text{C}] = [\text{D}] = \frac{c_0}{2} (1 - e^{-2kc_0 t}), \text{ avremo che } \frac{d[\text{C}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] - k[\text{C}][\text{D}]$$

Esercizio 9:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} = n C_{p,m} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = n C_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = 36,3 \text{ J K}^{-1}$$

Esercizio 10:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln 2 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{1,987 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1}} \left(\frac{1}{(273 + 50) \text{ K}} - \frac{1}{(273 + 20) \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_r H^\circ = 4,3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Esercizio 11:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}; \text{ dal } t_{1/2} \text{ a } 25^\circ \text{C si ricava quindi } k_1 = 0,069 \text{ s}^{-1}$$

confrontando la legge di Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$ per due diverse temperature si trova:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

la costante cinetica a 50°C vale quindi $k_2 = 0,177 \text{ s}^{-1}$

imponendo ora che $[A] = [A]_0 e^{-k_2 t} = 0,05 [A]_0$ si trova $t = 16,9 \text{ s}$

Esercizio 12:

A meno del fattore $h^2/8mL^2$, le energie sono date dalla sequenza: 2, 5, 8, 10, 13, 17, 18, 20, 25, 32. (Se si esaminano anche valori più alti dei numeri quantici, si identificano entro questo *range* di energie anche i livelli con energia 26 e 29)

I livelli con energia 2, 8, 18, 32, che corrispondono a $n_1 = n_2$, sono non degeneri; gli altri livelli sono doppiamente degeneri. (In generale, un'ulteriore degenerazione compare quando uno stesso valore si può ottenere in modi diversi come somma di due quadrati di numeri interi; ad es.

$$50 = 1^2 + 7^2 = 5^2 + 5^2;$$

$$65 = 1^2 + 8^2 = 4^2 + 7^2;$$

$$85 = 2^2 + 9^2 = 6^2 + 7^2;$$

ma la condizione non si verifica nell'intervallo di numeri quantici assegnato)

Esercizio 13:

1) Calcolare la concentrazione libera di OH^- e CO_3^{2-}

$$C_L = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_L \approx [\text{CO}_3^{2-}] (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{A2}); \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

2) Calcolare le frazioni del metallo in ogni specie, sapendo $[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-8,0}$ e $[\text{CO}_3^{2-}] = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$$\alpha_M = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}] + \beta_{\text{C1}}[\text{CO}_3] + \beta_{\text{C2}}[\text{CO}_3]^2}$$

$$\alpha_{\text{CuCO}_3} = \frac{[\text{CuCO}_3]}{C_M} = \frac{\beta_{\text{C1}}[\text{CO}_3]}{1 + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}] + \beta_{\text{C1}}[\text{CO}_3] + \beta_{\text{C2}}[\text{CO}_3]^2} = \alpha_M \beta_{\text{C1}}[\text{CO}_3] = 0,94$$

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{CO}_3)_2} = \alpha_M \beta_{\text{C2}}[\text{CO}_3]^2 = 0,016$$

Etc..

Si ottiene

$$\alpha_M = 1,6\% \quad \alpha_{\text{CuOH}} = 1,6\% \quad \alpha_{\text{CuCO}_3} = 94,0\% \quad \alpha_{\text{Cu}(\text{CO}_3)_2} = 1,6\%$$

Esercizio 14:

Dal bilancio di carica

$$2 [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$$

Considerando solo le specie provenienti dal solido:

$$2 [\text{Pb}^{2+}] = [\text{HCOO}^-]$$

Dai bilanci di massa (s = solubilità)

$$s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] = [\text{Pb}^{2+}] \cdot (1 + K / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$2 s = [\text{HCOO}^-]_{\text{tot}} = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-] \cdot [1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_A]$$

Confrontando con il bilancio di carica, si ricava

$$[\text{HCOOH}] = [\text{PbOH}^+]$$

Sostituendo

$$([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]) / K_A = (K \cdot [\text{Pb}^{2+}]) / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Poiché:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{HCOO}^-] / 2,$$

$$([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 2 [\text{Pb}^{2+}]) / K_A = (K \cdot [\text{Pb}^{2+}]) / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$2 [\text{H}_3\text{O}^+] / K_A = K / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.99 \cdot s$$

$$[\text{HCOO}^-] = 1.99 \cdot s$$

$$K_S = 1.99 \cdot 10^{-7} \text{ M}^3 = (0.99 \cdot s) \cdot (1.99 \cdot s)^2$$

da cui si ha:

$$s = \mathbf{3.70 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

Esercizio 15:

Assumendo $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$, si valuta

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = K_S / [\text{Cl}^-]^2$$

Poi si valuta

$$[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}_2^{2+}] / K_D$$

Si assume in prima approssimazione (e poi si verifica) che i complessi con OH^- si possono trascurare e quindi

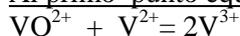
$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M (soluzione neutra)}$$

si calcolano le concentrazioni di tutte le specie e si sommano:

$$\mathbf{C(\text{Hg}) = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

Esercizio 16:

Al primo punto equivalente, la soluzione è identica a quella che si ottiene titolando V(II) con V(IV):



Dalla reazione

$$[\text{VO}^{2+}] = [\text{V}^{2+}]$$

Dall'equazione di Nernst

$$E = -0.255 + 0.059 \log [\text{V}^{3+}] / [\text{V}^{2+}]$$

$$E = 0.337 + 0.059 \log [\text{VO}^{2+}] [\text{H}^+]^2 / [\text{V}^{3+}]$$

Sommando

$$2 E_{\text{PE}} = 0.337 - 0.255 + 0.059 \cdot 2 \log [\text{H}^+]$$

Da cui

$$E_{\text{PE}} = 0.041 + 0.059 \cdot 2 \log [\text{H}^+]$$

Assumendo $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$

$$\mathbf{E_{\text{PE}} = 0.041 \text{ V}}$$

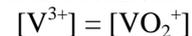
e assumendo $[\text{V}^{3+}] = \text{conc. Tot V} = 0.05 / 2$ (diluizione di un fattore 2), dall'equazione

$$0.041 = -0.255 + 0.059 \log C_V / [\text{V}^{2+}]$$

$$\text{si ricava } [\text{V}^{2+}] = \mathbf{0.025 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

Al secondo p.e.:

Dalla reazione:



$$E = 0.337 + 0.059 \log [\text{VO}_2^+] [\text{H}^+]^2 / [\text{V}^{3+}]$$

$$E = 1.00 + 0.059 \log [\text{VO}_2^+] [\text{H}^+]^2 / [\text{VO}_2^+]$$

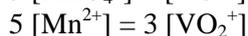
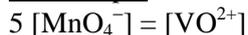
$$E_{\text{PE}} = 0.668 + (0.059 / 2) 2 \log [\text{H}^+] = \mathbf{0.668} \text{ (a } [\text{H}^+] = 1 \text{ M)}$$

Dall' equazione (ponendo $[\text{V}^{3+}] = \text{conc. tot di vanadio}$)

$$0.668 = 0.337 + 0.059 \log [\text{VO}_2^+] / [\text{V}^{3+}]$$

si ricava $[\text{V}^{3+}]$

Al terzo p.e.:



$$E = 1.00 + 0.059 \log [\text{VO}_2^+] [\text{H}^+]^2 / [\text{VO}_2^+]$$

$$E = 1.51 + (0.059 / 5) \log [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

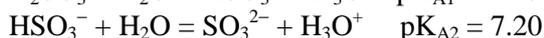
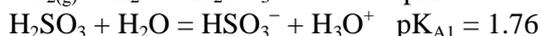
$$E_{\text{PE}} = \mathbf{1.40}$$

Dalla

$$1.40 = 1.00 + 0.059 \log [\text{VO}_2^+] / [\text{VO}_2^+]$$

Si ricava $[\text{VO}_2^+]$

Esercizio 17:



$$[\text{SO}_3^{2-}] = K \cdot p(\text{SO}_2) / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-10.97} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2 [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$2 [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HSO}_3^-]$$

Dall'espressione di K_{S} e dalla K_{A2} :

$$2 K_{\text{S}} / [\text{SO}_3^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}] / K_{\text{A2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K^2 / 2 K_{\text{S}} \cdot K_{\text{A2}})^{1/3} = 1.42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 5.31 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Dalla costante K_{A2} :

$$[\text{HSO}_3^-] = 0.120 \text{ M}$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HSO}_3^-] / 2 = \mathbf{0.06 \text{ M}}$$

Esercizio 18:

Sono considerate aromatiche le specie: **2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16.**