

## Giochi della Chimica 2018

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Un giorno, il dottor McCoy ritrova nel suo laboratorio un vecchio campione, dalla cui etichetta sbiadita riesce solo a capire che si tratta di un cloruro di un metallo alcalino. Decide quindi di sciogliere in acqua il campione e di precipitare il cloruro sotto forma di sale di argento. Da 0,500 g di campione incognito ottiene 0,961 g di AgCl. Di quale sale si tratta?

- A) LiCl                      B) NaCl                      C) KCl                      D) RbCl

#### 1. Soluzione

La massa molare di AgCl è  $107,87 + 35,45 = 143,3$  g/mol. Le moli di AgCl sono:  $0,961/143,3 = 6,7 \cdot 10^{-3}$  mol.

La massa di cloro è  $6,7 \cdot 10^{-3} \cdot 35,35 = 0,238$  g.

La massa restante è del metallo alcalino incognito:  $0,500 - 0,238 = 0,262$  g.

La massa molare del metallo è:  $0,262/6,7 \cdot 10^{-3} = 39,1$  g/mol (K). Il sale era KCl. (Risposta C)

2. Indicare quale geometria ha lo ione  $\text{PCl}_4^+$  secondo la teoria VSEPR:

- A) a sella                      B) tetraedrica                      C) planare quadrata                      D) nessuna delle precedenti

#### 2. Soluzione

Dato che il fosforo e l'azoto sono dello stesso gruppo,  $\text{PCl}_4^+$  ha la stessa geometria di  $\text{NH}_4^+$ : tetraedrica.

Togliendo un elettrone dal guscio di valenza del fosforo restano 4 elettroni. Con questi, il fosforo realizza i 4 legami con i 4 atomi di cloro. Le quattro coppie di elettroni di legame vengono disposte verso i vertici di un tetraedro.

La geometria della molecola è tetraedrica. (Risposta B)

3. Indicare il gruppo di coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilancia la seguente reazione di ossidoriduzione:

$$\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnS} + \text{S} + \text{KOH}$$

- A) 1, 1, 2, 2, 5, 5                      B) 1, 2, 5, 7, 7, 8                      C) 2, 2, 5, 7, 8, 8                      D) 2, 2, 5, 7, 8, 16

#### 3. Soluzione

Le due semireazioni sono:

$\text{Mn}^{7+} + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  (rid) va moltiplicata per 2 per scambiare 10 elettroni

$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2 e^-$  (ox) va moltiplicata per 5 per scambiare 10 elettroni

Moltiplicando per 2 e per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento:  $2 \text{KMnO}_4 + 7 \text{K}_2\text{S} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnS} + 5 \text{S} + 16 \text{KOH}$

I coefficienti sono: 2, 2, 5, 7, 8, 16. (Risposta D)

4. Calcolare la quantità di HCl necessaria a consumare 0,270 g di acido ossalico  $(\text{COOH})_2$ , secondo la reazione (da bilanciare):

$$(\text{COOH})_2(\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CrCl}_3(\text{aq}) + \text{KCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

- A) 0,292 g                      B) 0,109 g                      C) 0,328 g                      D) 0,766 g

#### 4. Soluzione

Le due semireazioni sono:

$2 \text{Cr}^{6+} + 6 e^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}$  (rid) scambia 6 elettroni

$2 \text{C}^{3+} \rightarrow 2 \text{C}^{4+} + 2 e^-$  (ox) va moltiplicata per 3 per scambiare 6 elettroni

Moltiplicando per 3 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento:  $3 (\text{COOH})_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8 \text{HCl} \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 2 \text{CrCl}_3 + 2 \text{KCl} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Coefficienti                      3                      8

Moli (mol)                       $3 \cdot 10^{-3}$                        $8 \cdot 10^{-3}$

Massa molare (g/mol)                      90                      36,45

Massa (g)                      0,27                      0,292

La massa molare dell'acido ossalico  $(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)$  è:  $24 + 64 + 2 = 90$  g/mol. Le moli sono:  $0,27/90 = 3 \cdot 10^{-3}$  mol

Le moli di HCl, con quelle di  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , sono in rapporto 8 : 3 e quindi sono:  $8 \cdot 10^{-3}$  mol.

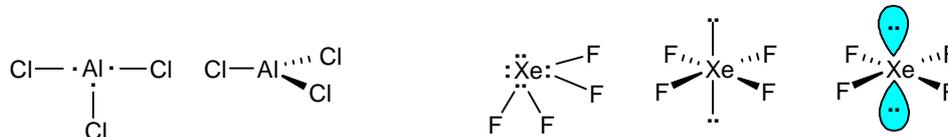
La MM di HCl è:  $1 + 35,45 = 36,45$  g/mol. La massa di HCl è:  $36,45 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 0,292$  g. (Risposta A)

5. Indicare, tra le seguenti molecole, quella NON planare, secondo la teoria VSEPR:

- A)  $\text{AlCl}_3$   
 B)  $\text{XeF}_4$   
 C)  $\text{H}_2\text{O}$   
 D) nessuna delle precedenti

### 5. Soluzione

$\text{AlCl}_3$  è planare trigonale. L'alluminio ha solo 3 elettroni di valenza e alloggia nel piano le 3 coppie di legame.



$\text{XeF}_4$  è planare quadrato. Xe ha 8 elettroni di valenza, 4 li usa per legare i 4 atomi di fluoro, gli altri 4 formano 2 coppie di non legame. Xe deve sistemare in totale  $4 + 2 = 6$  coppie e quindi usa una struttura ottaedrica. Le due coppie di non legame (più ingombranti) si dispongono una lontana dall'altra sull'asse verticale, i 4 atomi di fluoro si legano nella base quadrata.

$\text{H}_2\text{O}$  è angolata, ma tre atomi si possono appoggiare sul piano e quindi anche questa molecola è planare.

Nessuna delle tre molecole è non planare.

(Risposta D)

6. Qual è la formula minima di un composto costituito dal 23,965% m/m di O e per la restante parte da iodio?

- A)  $\text{I}_9\text{O}_4$                       B)  $\text{I}_2\text{O}_5$                       C)  $\text{IO}$                       D)  $\text{IO}_2$

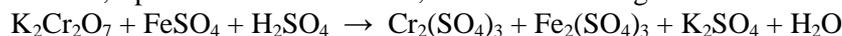
### 6. Soluzione

Le moli di ossigeno su 100 g sono:  $23,965/16 = 1,498$  mol; Le moli di iodio:  $(100 - 23,965)/126,9 = 0,599$  mol. Per avere numeri piccoli e interi dividiamo per il valore più piccolo:

O ( $1,498/0,599 = 2,5$ ); I ( $0,599/0,599 = 1$ ):  $\text{IO}_{2,5}$ . Moltiplicando per 2 si ottiene:  $\text{I}_2\text{O}_5$ .

(Risposta B)

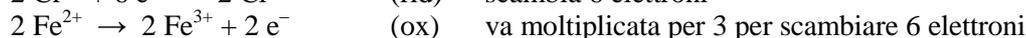
7. Indicare il gruppo di coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilancia la seguente reazione di ossidoriduzione:



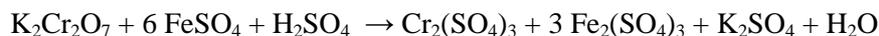
- A) 1, 1, 3, 3, 6, 7, 7  
 B) 1, 1, 1, 3, 3, 6, 7  
 C) 1, 1, 1, 3, 6, 7, 7  
 D) 1, 1, 1, 1, 3, 6, 6

### 7. Soluzione

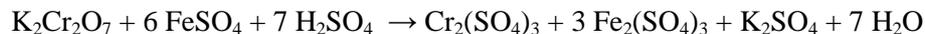
Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 3 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ha:



I coefficienti sono: 1, 1, 1, 3, 6, 7, 7.

(Risposta C)

8. Il dottor McCoy, che ha da poco scoperto un nuovo elemento M di peso atomico 402 u, ne sta studiando il comportamento chimico. Ottiene due ossidi di generica formula bruta  $\text{M}_x\text{O}_y$  e  $\text{M}_z\text{O}_k$ . Riesce a capire che nel primo ossido ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ) l'ossigeno è presente al 3,83 % in peso e nel secondo ( $\text{M}_z\text{O}_k$ ) al 5,63 % in peso. Indicare quali sono gli stati di ossidazione che il nuovo elemento assume in questi due composti.

- A) +1; +2                      B) +2; +3                      C) +3; +5                      D) +5; +7

### 8. Soluzione

In 100 g del 1° ossido le moli di O sono:  $3,83/16 = 0,239$  mol; le moli di M sono:  $(100 - 3,83)/402 = 0,239$  mol. Le moli di M e di O sono uguali: il primo ossido quindi è  $\text{MO}$ , e contiene  $\text{M}^{2+}$ . (Risposta B)

In 100 g del 2° ossido le moli di O sono:  $5,63/16 = 0,3519$  mol; le moli di M sono:  $(100 - 5,63)/402 = 0,235$  mol. Dividendo per il valore più piccolo si ha: M ( $0,235/0,235 = 1$ ); O ( $0,3519/0,235 = 1,5$ ): il secondo ossido è  $\text{MO}_{1,5}$ . Moltiplicando per due si ha:  $\text{M}_2\text{O}_3$  che contiene  $\text{M}^{3+}$ . (confermata la Risposta B)

9. Un anestetico adoperato usualmente dai dentisti è il monossido di diazoto ( $N_2O$ ). Alla temperatura di  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , una bombola da  $20,0\text{ dm}^3$  di  $N_2O$  gassoso si trova alla pressione di  $303,9\text{ kPa}$ . Nel caso ipotetico che per una singola anestesia vengano consumati  $0,15\text{ g}$  di  $N_2O$ , determinare quanti cicli di anestesia possono essere effettuati con una singola bombola.

- A) 570                      B) 650                      C) 720                      D) 785

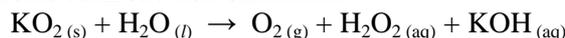
### 9. Soluzione

$T = 25 + 273 = 298\text{ K}$ ;  $P = 303,9/101,3 = 3\text{ atm}$ . Dalla legge dei gas si ricavano le moli:  $n = PV/RT$

$n = (3 \cdot 20)/(0,0821 \cdot 298) = 2,45\text{ mol}$ . La massa molare di  $N_2O$  è:  $28 + 16 = 44\text{ g/mol}$ .

La massa di  $N_2O$  è:  $44 \cdot 2,45 = 107,9\text{ g}$ . Le dosi di anestesia sono  $107,9/0,15 = 719$ . (Risposta C)

10. Il superossido di potassio ( $KO_2$ ) ha largo impiego negli autorespiratori in quanto, reagendo con l'acqua, produce ossigeno secondo la seguente reazione non bilanciata:



Nell'ipotesi in cui, in condizioni STP ( $T = 273,15\text{ K}$ ,  $P = 101,3\text{ kPa}$ ) un uomo inali  $8,00$  litri di ossigeno al minuto quanti chilogrammi di  $KO_2$  serviranno per garantire un'autonomia di  $2,00$  ore all'autorespiratore?

- A) 6,09 kg  
B) 4,06 kg  
C) 2,28 kg  
D) 2,03 kg

### 10. Soluzione

La reazione bilanciata è  $2 KO_2 + 2 H_2O \rightarrow O_2 + H_2O_2 + 2 KOH$

In 2 ore si consumano  $120 \cdot 8,0 = 960\text{ L}$  di  $O_2$ . Dalla legge dei gas  $PV = nRT$ , si ottengono le moli:

$n = PV/RT = (1 \cdot 960)/(0,0821 \cdot 273) = 42,83\text{ mol}$ . La massa molare di  $KO_2$  è:  $39,1 + 32 = 71,1\text{ g/mol}$ .

Il rapporto in moli  $KO_2:O_2$  è  $2:1$ , quindi, le moli di  $K_2O$  sono:  $2 \cdot 42,83 = 85,66\text{ mol}$ .

La massa di  $KO_2$  è:  $85,66 \cdot 71,1 = 6091\text{ g} = 6,09\text{ kg}$ . (Risposta A)

11. Indicare il gruppo di coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilancia la seguente reazione di ossidoriduzione:



- A) 3, 5, 5, 6, 6, 9  
B) 5, 3, 9, 10, 9, 5  
C) 3, 5, 9, 6, 9, 5  
D) 3, 5, 9, 6, 9, 3

### 11. Soluzione

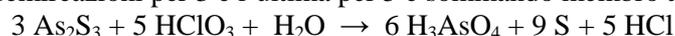
Le semireazioni sono:

$2 As^{3+} \rightarrow 2 As^{5+} + 4 e^-$  (ox) le due ossidazioni vanno moltiplicate per 3 per scambiare 30 elettroni

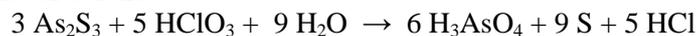
$3 S^{2-} \rightarrow 3 S + 6 e^-$  (ox)

$Cl^{5+} + 6 e^- \rightarrow Cl^-$  (rid) va moltiplicata per 5 per scambiare 30 elettroni

Moltiplicando le prime due semireazioni per 3 e l'ultima per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:



I coefficienti sono: 3, 5, 9, 6, 9, 5. (Risposta C)

12. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo  $4,0\text{ g}$  di  $NaOH_{(s)}$  a  $1,0\text{ L}$  di soluzione di  $HF$   $0,1\text{ M}$ .

- A) 13,0                      B) 9,8                      C) 8,1                      D) 7,5

### 12. Soluzione

$4\text{ g}$  di  $NaOH$  ( $MM = 40\text{ g/mol}$ ) sono  $0,1\text{ mol}$ , che neutralizzano completamente  $HF$ . Si ottiene una soluzione di  $NaF$   $0,1\text{ M}$ . Questo si dissocia secondo la reazione:  $NaF + H_2O \rightarrow HF + OH^-$

dalla  $K_a$  di  $HF$  ( $7,2 \cdot 10^{-4}$ ) si ottiene la  $K_b$  di  $F^-$ :  $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/7,2 \cdot 10^{-4} = 1,39 \cdot 10^{-11}$ .

La  $K_b$  vale:  $K_b = [HF][OH^-]/[NaF] = [OH^-]^2/C$  da cui si ottiene  $[OH^-] = (K_b C)^{1/2} = (1,39 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1)^{1/2}$

$[OH^-] = 1,18 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ .  $pOH = -\log 1,18 \cdot 10^{-6} = 5,9$   $pH = 14 - 5,9 = 8,1$ . (Risposta C)

**13.** Una compressa di Maalox (farmaco antiacido) contiene 200 mg di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (s) e 200 mg di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (s). Considerando, per semplicità, entrambi gli idrossidi come basi forti, quante compresse occorrono per neutralizzare 72,0 mL di una soluzione di HCl 0,5 M?

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

**13. Soluzione**

Le masse molari sono:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (24,3 + 34 = 58,3 g/mol);  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (27 + 51 = 78 g/mol).

Le moli di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sono:  $200/58,3 = 3,43$  mmol; le moli di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sono:  $200/78 = 2,56$  mmol.

Le moli di  $\text{OH}^-$  in una compressa sono:  $(2 \cdot 3,43) + (3 \cdot 2,56) = 14,54$  mmol

Le moli di HCl sono:  $n = M \cdot V = 0,5 \cdot 72 = 36$  mmol

Le compresse necessarie per neutralizzare HCl sono:  $36/14,54 = 2,5$  quindi 3. (Risposta B)

**14.** Un alogenuro di bario,  $\text{BaX}_2$ , contiene il 46,21% (m/m) di bario. Stabilire quale alogeno è X.

- A) cloro  
B) bromo  
C) fluoro  
D) iodio

**14. Soluzione**

Le moli di bario in 100 g sono  $46,21/137,33 = 0,3364$  mol; le moli di alogeno X sono il doppio: 0,673 mol.

La massa molare dell'alogeno è  $(100 - 46,21)/0,673 = 79,9$  g/mol (bromo). (Risposta B)

**15.** Un gas Y occupa il volume di un litro alla temperatura di 273,15 K e alla pressione di  $1,01 \cdot 10^5$  Pa. In queste condizioni il suo peso è 1,293g. A quale temperatura un litro dello stesso gas pesa 1,000 g, se la pressione è diventata  $0,917 \cdot 10^5$  Pa?

- A) 365 K                      B) 388 K                      C) 321 K                      D) 305K

**15. Soluzione**

Dalla legge dei gas si ottengono le moli di Y:  $n = PV/RT = (1 \cdot 1)/(0,0821 \cdot 273) = 0,0446$  mol.

La massa molare del gas è:  $MM = m/n = 1,293/0,0446 = 29$  g/mol.

Le moli in 1,0 g sono:  $n = 1,0/29 = 0,03448$  mol. La pressione è  $P = 0,917/1,013 = 0,905$  atm.

La temperatura è quindi:  $T = PV/nR = (0,905 \cdot 1)/(0,03448 \cdot 0,0821) = 320$  K. (Risposta C)

**16.** Alla temperatura di 291,15 K e alla pressione di  $1,01 \cdot 10^5$  Pa, la solubilità (espressa come frazione molare) dell'ammoniaca in metanolo è 0,35. Calcolare la solubilità in % m/m.

- A) 34%                      B) 17%                      C) 13%                      D) 22%

**16. Soluzione**

Su 100 moli totali, le moli di  $\text{NH}_3$  sono 35 e quelle di  $\text{CH}_3\text{OH}$  sono  $100 - 35 = 65$

La massa molare di  $\text{NH}_3$  è:  $14 + 3 = 17$  g/mol; la massa molare di  $\text{CH}_3\text{OH}$  è:  $12 + 4 + 16 = 32$  g/mol;

La massa di  $\text{NH}_3$  è:  $35 \cdot 17 = 595$  g; la massa di  $\text{CH}_3\text{OH}$  è:  $65 \cdot 32 = 2080$  g;

La % m/m di  $\text{NH}_3$  è:  $595/(595+2080) = 22,2$  %. (Risposta D)

**17.** Determinare la percentuale (v/v) di  $\text{H}_2$  (g) e di Ar (g) in una miscela che presenta una densità di  $1102$  g/m<sup>3</sup> misurata alla temperatura di 303,15 K e alla pressione di  $1,01 \cdot 10^5$  Pa.

- A)  $\text{H}_2$  (g): 33%    Ar (g): 67%  
B)  $\text{H}_2$  (g): 61%    Ar (g): 39%  
C)  $\text{H}_2$  (g): 14%    Ar (g): 86%  
D)  $\text{H}_2$  (g): 38%    Ar (g): 62%

**17. Soluzione**

La densità di  $1102$  g/m<sup>3</sup> corrisponde a  $1,102$  g/L.

Dalla legge dei gas si ricavano le moli in 1 L:  $n = PV/RT = (1 \cdot 1)/(0,0821 \cdot 303) = 0,0402$  mol ( $\text{H}_2 + \text{Ar}$ )

Chiamando x le moli di  $\text{H}_2$ , le moli di Ar sono:  $0,0402 - x$ . La massa molare di Ar è 40 g/mol.

La somma delle due masse in 1 L è  $1,102$  g, quindi si può scrivere:  $x \cdot MM_{\text{H}_2} + (0,0402 - x) \cdot MM_{\text{Ar}} = 1,102$  g

$2x + 40(0,0402 - x) = 1,102$        $2x + 1,608 - 40x = 1,102$        $38x = 0,506$        $x = 0,0133$  mol ( $\text{H}_2$ )

Le moli di Ar sono:  $0,0402 - 0,0133 = 0,0269$  mol.

La % v/v = % mol/mol.  $\text{H}_2$ :  $0,0133/0,0402 = 33\%$ . Ar:  $0,0269/0,0402 = 67\%$ . (Risposta A)

18. Un ossido di uranio  $U_xO_y$  è costituito dal 89,9% di uranio. Determinare la formula minima del composto.

- A)  $UO_2$                       B)  $U_3O_5$                       C)  $U_2O_3$                       D)  $UO_4$

### 18. Soluzione

In 100 g di ossido le moli di U sono:  $89,9/238 = 0,3777$  mol; le moli di O sono:  $(100 - 89,9)/16 = 0,6313$  mol.

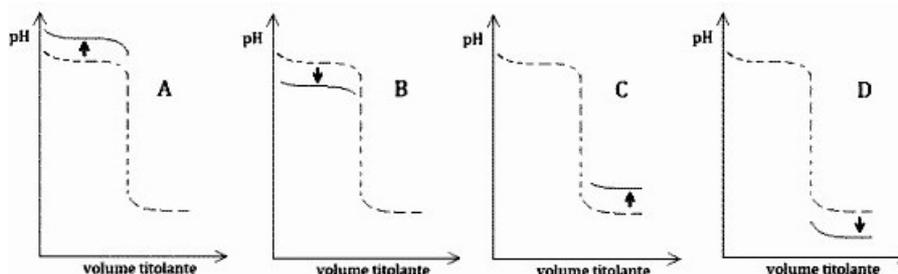
Dividendo per il valore minore si ottiene: U ( $0,3777/0,3777 = 1$  mol); O ( $0,6313/0,3777 = 1,67$  mol):  $UO_{1,67}$ .

Per ottenere numeri piccoli e interi, proviamo a moltiplicare per 2 e otteniamo:  $U_2O_{3,34}$  (ancora no).

Moltiplicando per 3 otteniamo:  $U_3O_5$ . (ok).

(Risposta B)

19. La curva di titolazione di una soluzione di una base debole generica  $B^-$  (come NaB) con costante basica  $K_b$  con una soluzione di 0,1 M HCl è indicata dalla curva tratteggiata. Indicare lo spostamento corretto della curva se la costante  $K_b$  diminuisce.



### 19. Soluzione

Durante la titolazione di  $B^-$  si forma una soluzione tampone che arresta il pH ad un valore pari al  $pK_a$ .

Se la  $K_b$  diminuisce, la base è meno forte e agisce da tampone ad un pH meno basico, cioè ad un pH minore.

Questo accade solo nel grafico B.

(Risposta B)

Esempio:            base originale                       $K_b = 10^{-5}$      $K_a = 10^{-9}$      $pK_a = 9$   
                       base più debole ( $K_b$  diminuita)     $K_b = 10^{-6}$      $K_a = 10^{-8}$      $pK_a = 8$  ( $pK_a$  diminuito)

20. Una soluzione satura di un idrossido con formula  $M(OH)_y$  (con costante di solubilità  $K_{ps} = 3,3 \cdot 10^{-25}$ ) presenta un pH uguale a 8,0. Determinare il valore di  $y$  nella formula.

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

### 20. Soluzione

Se il pH è 8, il pOH è:  $14 - 8 = 6$  quindi nella soluzione si ha  $[OH^-] = 10^{-6}$ .

Se il composto fosse  $M(OH)_2$  la reazione di dissociazione sarebbe  $M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2 OH^-$

$K_{ps} = [M^{2+}][OH^-]^2$  ponendo  $[OH^-] = x$  si ha:  $K_{ps} = (1/2 x) x^2 = 1/2 x^3 = 0,5 (10^{-6})^3 = 5 \cdot 10^{-19}$  (errato)

Se il composto fosse  $M(OH)_3$  la reazione di dissociazione sarebbe  $M(OH)_3 \rightarrow M^{3+} + 3 OH^-$

$K_{ps} = [M^{3+}][OH^-]^3$  ponendo  $[OH^-] = x$  si ha:  $K_{ps} = (1/3 x) x^3 = 1/3 x^4 = 0,33 (10^{-6})^4 = 3,3 \cdot 10^{-25}$  (ok)

Il composto che dà  $[OH^-] = 10^{-6}$  è  $M(OH)_3$ .

(Risposta D)

21. A 350 nm, una soluzione a concentrazione incognita di  $K_2Cr_2O_7$  presenta un'assorbanza (misurata con una cella da 0,1 cm) uguale a quella di una soluzione  $5,61 \cdot 10^{-5}$  M di  $K_2Cr_2O_7$  (misurata con una cella da 0,5 cm). Calcolare la concentrazione della soluzione.

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

### 21. Soluzione

Secondo la legge di Lambert-Beer, l'assorbanza A è data da:  $A = \epsilon b C$  da cui si ricava:  $C = A/(\epsilon b)$

Dato che A ed  $\epsilon$  (assorbività molare) non cambiano, la concentrazione C dipende solo dal cammino ottico b:

$C = k/b$ . Quindi  $k = C_1 b_1 = C_2 b_2$ ; da cui:  $C_1 = C_2 b_2 / b_1 = (5,61 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5) / 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-4}$  M.

(Risposta B)

22. Calcolare le pressioni parziali di  $He_{(g)}$  e  $N_{2(g)}$  in una loro miscela che presenta una densità di 1,755 g/L misurata a 295,15 K e  $3,01 \cdot 10^5$  Pa.

A)  $He_{(g)}$ :  $1,2 \cdot 10^5$  Pa;  $N_{2(g)}$ :  $1,7 \cdot 10^5$  Pa

B)  $He_{(g)}$ :  $1,1 \cdot 10^5$  Pa;  $N_{2(g)}$ :  $1,9 \cdot 10^5$  Pa

C)  $He_{(g)}$ :  $2,3 \cdot 10^5$  Pa;  $N_{2(g)}$ :  $3,6 \cdot 10^5$  Pa

D)  $He_{(g)}$ :  $1,7 \cdot 10^5$  Pa;  $N_{2(g)}$ :  $1,3 \cdot 10^5$  Pa

**22. Soluzione**

Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  si ricavano le moli in un litro alla pressione  $P = 3,01/1,013 = 2,98$  atm:

$$n = PV/RT = 2,98 \cdot 1/0,0821 \cdot 295 = 0,123 \text{ mol totali di He e N}_2.$$

Queste sono formate da  $x$  moli di He e  $(0,123 - x)$  moli di  $N_2$ . La massa in 1 L è 1,7552 g, quindi si può scrivere:

$$x \cdot MM_{\text{He}} + (0,123 - x) \cdot MM_{\text{N}_2} = 1,7552 \quad 4x + 0,123 \cdot 28 - 28x = 1,7552 \quad 24x = 3,444 - 1,7552$$

$$x = 1,689/24 = 0,0704 \text{ mol di He. Le moli di N}_2 \text{ sono: } 0,123 - 0,0704 = 0,058 \text{ mol}$$

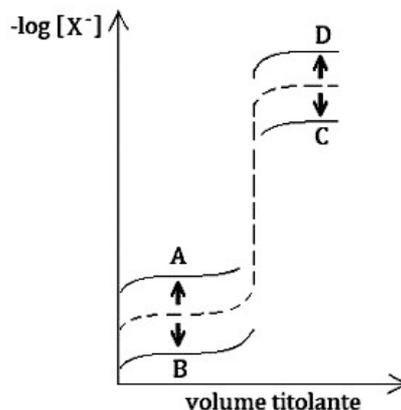
$$p_{(\text{He})} = nRT/V = (0,0704 \cdot 8,31 \cdot 295)/10^{-3} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

$$p_{(\text{N}_2)} = (3,0 - 1,7) \cdot 10^5 = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

(Risposta D)

Notate che solo in 2 risposte su 4 (B e D) la somma delle pressioni è corretta, cioè:  $3,0 \cdot 10^5$  Pa.

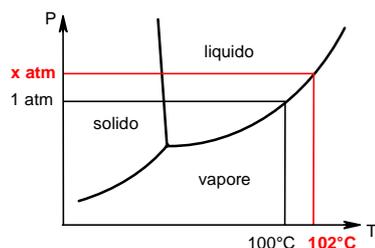
**23.** La curva di titolazione di una soluzione di un generico alogenuro  $X^-$  con una soluzione 0,05 M di  $\text{AgNO}_3$ , è rappresentata dalla curva tratteggiata. Indicare lo spostamento corretto della curva se il prodotto di solubilità di  $\text{AgX}_{(s)}$  aumenta.

**23. Soluzione**

Se il prodotto di solubilità di  $\text{AgX}$  aumenta, alla fine della titolazione vi è una  $[X^-]$  maggiore a cui corrisponde un  $-\log [X^-]$  (cioè un  $\text{pX}$ ) minore (come ad una  $[H^+]$  maggiore corrisponde un  $\text{pH}$  minore). (Risposta C)

**24.** Un recipiente chiuso e termostato a 375 K è occupato in parte da acqua liquida. Qual è la pressione nel recipiente misurabile con un manometro?

- A) maggiore di quella atmosferica      B) minore di quella atmosferica  
C) uguale a quella atmosferica          D) non è possibile rispondere alla domanda in mancanza di altri dati

**24. Soluzione**

La temperatura del recipiente è:  $375 - 273 = 102$  °C.

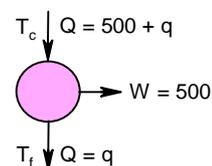
Nel recipiente vi è acqua liquida in equilibrio col proprio vapore.

A questa temperatura, l'equilibrio liquido-vapore (acqua al punto di ebollizione) si realizza ad una pressione leggermente maggiore di 1 atmosfera, come si vede nel diagramma di stato qui a fianco. (Risposta A)

**25.** Un sistema chiuso, in cui non avvengono reazioni chimiche, subisce una serie di processi reversibili che lo riportano allo stato iniziale. Il sistema ha svolto un lavoro di 500 kJ sull'ambiente circostante.

Quale delle seguenti affermazioni è vera?

- A) dall'ambiente circostante è entrato nel sistema un calore maggiore di 500 kJ  
B) dall'ambiente circostante è entrato nel sistema un calore minore di 500 kJ  
C) dall'ambiente circostante è entrato nel sistema un calore uguale a 500 kJ  
D) nessuna delle precedenti

**25. Soluzione**

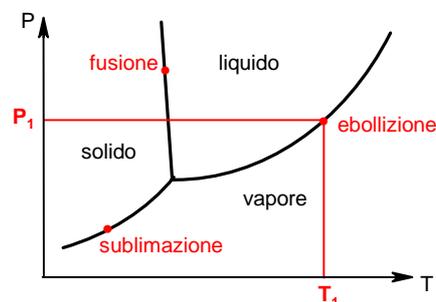
Per la seconda legge della termodinamica, un sistema non può convertire in lavoro tutto il calore prelevato da una sorgente calda, ma deve cedere una parte di quel calore ad una sorgente più fredda. Quindi, deve prelevare dalla sorgente calda un calore maggiore del lavoro che vuole produrre ( $Q = 500 + q$ ) e cedere il calore  $q$  in eccesso alla sorgente fredda.

Dall'ambiente entra nel sistema un calore  $Q$  maggiore di 500 kJ. (Risposta A)

26. In un sistema chiuso, costituito da un solo componente, le transizioni di fase avvengono:

- A) a temperatura e volume costanti
- B) a temperatura costante e pressione variabile
- C) a temperatura e pressione costanti
- D) a volume e pressione costanti

26. **Soluzione**



In figura sono mostrate tre transizioni di fase nel diagramma di stato P,T: fusione, ebollizione, sublimazione.

Le transizioni mostrate avvengono fornendo calore al sistema mentre, fissata la pressione, la temperatura rimane costante. (Risposta C)

27. Una sostanza si decompone seguendo una cinetica del primo ordine, con un tempo di dimezzamento di 37 s. Quanto tempo è necessario per ridurre la concentrazione del reagente ad un quinto del suo valore iniziale?

- A) circa 96 s
- B) circa 66 s
- C) circa 56 s
- D) circa 86 s

27. **Soluzione**

Senza fare calcoli si può osservare che, dopo un  $t_{1/2}$ , la concentrazione diventa metà, dopo due  $t_{1/2}$ , la concentrazione diventa un quarto, per diventare un quinto serve, circa, un altro 25% in più. Quindi  $37 + 37 + 9 = 83$  s (che si avvicina a 86 s: risposta D).

Per un calcolo più esatto si usa l'equazione della cinetica del I ordine:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A) / t$ .

Quando  $t = t_{1/2}$  si ha:  $A_0/A = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / t_{1/2}$   $k = \ln 2 / 37 = 0,0187$ .

Dalla prima equazione si ricava:  $t = \ln(A_0/A) / k$   $t = \ln 5 / 0,0187$   $t = 86$  s. (Risposta D)

28. In un reattore aperto avviene la combustione della grafite. Scegliere, tra le seguenti azioni, quella utile a spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti.

- A) alimentare anidride carbonica
- B) diminuire la temperatura a pressione costante
- C) aggiungere un catalizzatore
- D) nessuna delle precedenti

28. **Soluzione**

La reazione è:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  ed è esotermica.

Per la legge dell'equilibrio mobile, una reazione esotermica può essere spostata a destra sottraendo calore.

Quindi, diminuire la temperatura (a P costante) è la scelta corretta. (Risposta B)

29. Una parete permeabile alle sole molecole di acqua separa due soluzioni acquose di ugual volume. La temperatura ai due lati della parete è la stessa. In una delle due soluzioni sono sciolti 2,0 g di dietilenglicole. Quanti grammi di cloruro di sodio occorre sciogliere nell'altra soluzione affinché la pressione dai due lati della parete sia uguale? Considerare le soluzioni ideali.

- A) 2,2 g
- B) 1,1 g
- C) 0,55 g
- D) 0,85 g

29. **Soluzione**

Per risolvere l'esercizio bisogna conoscere la molecola del dietilenglicole. Che ha formula bruta  $C_4H_{10}O_3$ .

OCCOCCOCCO La sua massa molare è:  $48 + 10 + 48 = 106$  g/mol.

In due grammi di dietilenglicole le moli sono:  $n = 2,0/106 = 1,89 \cdot 10^{-2}$  mol.

NaCl si dissocia in  $Na^+$  e  $Cl^-$ , per ottenere lo stesso numero di specie in soluzione bastano la metà di moli di NaCl.

$n = (1,89 \cdot 10^{-2})/2 = 0,945 \cdot 10^{-2}$  mol NaCl. La massa è:  $n \cdot MM = 0,945 \cdot 10^{-2} \cdot 58,45 = 0,55$  g. (Risposta C)

- 30.** Per la reazione:  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$   
 l'entalpia standard di reazione è:  $-1,8 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ .  
 A quale temperatura la costante di equilibrio vale  $1,0 \cdot 10^6$ , sapendo che a 800 K essa vale  $9,1 \cdot 10^2$ ?  
 A) 482 K                      B) 924 K                      C) 526 K                      D) 636 K

**30. Soluzione**

Dall'equazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si può ricavare  $\Delta G_1^\circ$  alla temperatura  $T_1 = 800 \text{ K}$ :

$$\Delta G_1^\circ = -8,31 \cdot 800 \ln(9,1 \cdot 10^2) \quad \Delta G_1^\circ = -45296 \text{ J/mol}$$

Alla nuova temperatura  $T_2$  si ha  $\Delta G_2^\circ = -RT_2 \ln K_2$  da cui si ha:  $\Delta G_2^\circ/T_2 = -R \ln K_2$

$$\Delta G_2^\circ/T_2 = -8,31 \ln(1,0 \cdot 10^6) \quad \Delta G_2^\circ/T_2 = -114,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Per le due temperature  $T_1 = 800 \text{ K}$  e  $T_2$  si può scrivere  $\Delta G_1^\circ = \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ$  e  $\Delta G_2^\circ = \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ$

$$\text{Essendo il } \Delta S^\circ \text{ costante si ottiene: } \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_1^\circ}{T_1} = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_2^\circ}{T_2} \quad \frac{\Delta H^\circ}{T_2} = \frac{\Delta G_2^\circ}{T_2} + \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_1^\circ}{T_1}$$

$$\Delta H^\circ/T_2 = -114,8 + (-1,8 \cdot 10^5 + 45296)/800 = -283,18 \quad T_2 = \Delta H^\circ / -283,18$$

$$T_2 = -1,8 \cdot 10^5 / -283,18 = 636 \text{ K.}$$

(Risposta D)

- 31.** Il reagente A si trasforma in prodotti seguendo una cinetica del secondo ordine. Alla temperatura di  $40^\circ \text{C}$  il suo tempo di dimezzamento a partire da una soluzione  $3,2 \text{ M}$ , è pari a 13 giorni e 7 ore. Quale sarà l'energia di attivazione sapendo che il fattore preesponenziale vale  $3,7 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ?

- A) circa 59 kJ                      B) circa 35 kJ                      C) circa 109 kJ                      D) circa 45 kJ

**31. Soluzione**

Qui bisogna ricordare le leggi cinetiche delle reazioni di ordine 0, I, II.

$$\text{Ordine zero: } v = k \quad A_0 - A = kt \quad t_{1/2} = A_0/2k$$

$$\text{Ordine I: } v = kA \quad \ln(A_0/A) = kt \quad t_{1/2} = \ln 2 / k$$

$$\text{Ordine II: } v = kA^2 \quad 1/A - 1/A_0 = kt \quad t_{1/2} = 1/kA_0$$

Trasformiamo in secondi il tempo di dimezzamento:  $t_{1/2} = (13 \cdot 24 + 7) 3600 = 1,1484 \cdot 10^6 \text{ s}$

Nella cinetica del secondo ordine si ha:  $t_{1/2} = 1/(k A_0)$  da cui si ricava  $k$ :

$$k = 1/(t_{1/2} A_0) = 1/(1,1484 \cdot 10^6 \cdot 3,2) = 2,72 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

L'equazione di Arrhenius lega la  $k$  di velocità all'energia di attivazione  $E_a$ :  $k = A e^{(-E_a/RT)}$  da cui si ricava:

$$\ln(k/A) = -E_a/RT \quad E_a = -RT \ln(k/A) = -8,31 \cdot 313 \ln(2,72 \cdot 10^{-7}/3,7 \cdot 10^{11}) = 108,6 \text{ kJ.} \quad (\text{Risposta C})$$

- 32.** Le entalpie di formazione standard di due bromuri di tungsteno sono  $-146,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\text{WBr}_4$ ) e  $-184,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\text{WBr}_6$ ). Calcolare l'entalpia standard della seguente reazione:  $\text{WBr}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{WBr}_6$

- A)  $-37700 \text{ J mol}^{-1}$                       B)  $-3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$                       C)  $331 \text{ kJ mol}^{-1}$                       D)  $-331 \text{ kJ mol}^{-1}$

**32. Soluzione**

Dato che l'entalpia è una funzione di stato, il  $\Delta H^\circ$  di una reazione si può calcolare con la legge di Hess:

$$\Delta H^\circ_{(\text{reazione})} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

$$\Delta H^\circ_{(\text{reazione})} = \Delta H_f^\circ(\text{WBr}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{WBr}_4)$$

$$\Delta H^\circ_{(\text{reazione})} = (-184,4) - (-146,7) = -37,7 \text{ kJ/mol} = -37700 \text{ J/mol.}$$

(Risposta A)

- 33.** Per la reazione di riarrangiamento dell'isonitrile di metile la costante cinetica vale  $2,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a  $189,7^\circ \text{C}$  e  $6,30 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $230,3^\circ \text{C}$ . Qual è l'ordine della reazione e quanto vale l'energia di attivazione?

- A) primo ordine;  $E_a = 153 \text{ kJ mol}^{-1}$                       B) primo ordine;  $E_a = 253 \text{ kJ mol}^{-1}$

- C) secondo ordine;  $E_a = 253 \text{ kJ mol}^{-1}$                       D) secondo ordine;  $E_a = 153 \text{ kJ mol}^{-1}$

**33. Soluzione**

Dato che  $k$  ha dimensioni di  $\text{s}^{-1}$ , la cinetica è del primo ordine:  $\ln(A_0/A) = kt$   $k = \ln(A_0/A) / t$  (C e D errate)

L'equazione di Arrhenius lega la  $k$  di velocità all'energia di attivazione  $E_a$ :  $k = A e^{(-E_a/RT)}$  da cui si ricava:

$$A = k_1 e^{(E_a/RT_1)} = k_2 e^{(E_a/RT_2)} \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}} \quad \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \quad R \ln \frac{k_1}{k_2} = E_a \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$8,31 \ln \frac{2,52 \cdot 10^{-5}}{6,30 \cdot 10^{-4}} = E_a \left( \frac{1}{503,3} - \frac{1}{462,7} \right) \quad -26,75 = E_a (-1,74 \cdot 10^{-4}) \quad E_a = 153 \text{ kJ/mol.} \quad (\text{Risposta A})$$

- 34.** Due sostanze liquide A e B vengono mescolate e formano una soluzione ideale.
- A)  $\Delta V$  e  $\Delta G$  di mescolamento sono nulli,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  di mescolamento sono diversi da zero  
 B)  $\Delta V$  e  $\Delta H$  di mescolamento sono nulli,  $\Delta S$  e  $\Delta G$  di mescolamento sono diversi da zero  
 C)  $\Delta V$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$  di mescolamento sono nulli  
 D)  $\Delta H$  e  $\Delta G$  di mescolamento sono nulli,  $\Delta V$  e  $\Delta S$  di mescolamento sono diversi da zero

**34. Soluzione**

In una soluzione ideale le forze intermolecolari dei due composti sono uguali e quindi non vi sono variazioni di volume ( $\Delta V = 0$ ) (i volumi sono additivi) e non viene liberato né assorbito calore ( $\Delta H = 0$ ) (A e D errate). L'entropia invece aumenta ( $\Delta S > 0$ ) (C errata) perché, con il mescolamento, aumenta il disordine e quindi il  $\Delta G$  diminuisce spinto dal  $\Delta S$ . Vale infatti  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . (Risposta B)

- 35.** Una macchina termica lavora secondo un ciclo di Carnot tra le temperature di 900 K e 400 K. Tutti i processi avvengono reversibilmente e il rendimento è il massimo possibile. Ad ogni ciclo la macchina assorbe 320 J dal serbatoio di calore (sorgente) caldo. Qual è il rendimento della macchina e quanto lavoro svolge ad ogni ciclo?
- A) rendimento: 0,56 lavoro svolto: 591 J                      B) rendimento: 0,76 lavoro svolto: 225 J  
 C) rendimento: 0,56 lavoro svolto: 178 J                      D) rendimento: 0,76 lavoro svolto: 318 J

**35. Soluzione**

Il rendimento di un ciclo di Carnot è:  $\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$       Quindi:  $\eta = \frac{900 - 400}{900} = 0,56$  (B e D errate)

Il lavoro svolto per ogni ciclo è:  $W = \eta Q_c = 0,56 \cdot 320 = 178 \text{ J}$ . (Risposta C)

- 36.** La temperatura di congelamento del benzene è 5,59 °C e la sua costante crioscopica è -5,12 K kg mol<sup>-1</sup>. La temperatura di inizio congelamento di una soluzione preparata sciogliendo 5,782 g di un composto incognito in 100,2 g di benzene è 3,58 °C. Sapendo che esso è costituito dal 49,0 % in peso di carbonio, il 48,3 di cloro ed il 2,7 % di idrogeno, identificare la formula del composto.
- A) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>                      B) C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>                      C) C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Cl                      D) C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>

**36. Soluzione**

L'abbassamento crioscopico è governato dalla relazione  $\Delta T = k m$  (k = costante crioscopica, m = molalità). da cui:  $m = \Delta T/k = (5,59 - 3,58)/5,12 = 0,3925 \text{ mol/kg}$       moli = m kg = 0,3926 · 0,1002 = 0,03934 mol

La massa molare del composto è:  $MM = g/mol = 5,782/0,03934 = 147 \text{ g/mol}$

In 100 g del composto le moli sono: C (49/12 = 4,08 mol); Cl (48,3/35,45 = 1,354 mol); H (2,7/1,008 = 2,68).

Per ottenere numeri piccoli e interi divido per il valore minore: C (4,08/1,354 = 3); Cl (1); H (2,68/1,354 = 2).

La formula minima è C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl che ha una massa molare: 36 + 2 + 35,45 = 73,45 g/mol. Il rapporto con la massa molare calcolata è: 147/73,45 = 2. La formula minima va raddoppiata: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. (Risposta A)

- 37.** La regola empirica di Trouton, approssimativamente valida per sostanze che non formino legami a idrogeno e che abbiano massa molare bassa, afferma che l'entalpia di ebollizione dei liquidi è direttamente proporzionale alla loro temperatura di ebollizione. Che cosa ne può essere dedotto?
- A) l'entalpia di ebollizione non dipende dalla massa molare delle diverse sostanze  
 B) l'entropia di ebollizione non varia molto tra le diverse sostanze  
 C) la variazione di energia di Gibbs dovuta all'ebollizione è positiva  
 D) l'entalpia di ebollizione diminuisce all'aumentare della massa molare delle diverse sostanze

**37. Soluzione**

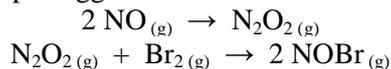
La temperatura di ebollizione aumenta con la massa molecolare delle sostanze. Sostanze più pesanti hanno bisogno di più energia per evaporare (energia cinetica ed energia per rompere i legami tra molecole nel liquido) sia in termini di singolo urto tra molecole (temperatura) sia in termini di energia complessiva (calore o entalpia). La risposta A è errata ( $T_{eb}$  e  $\Delta H$  dipendono dalla massa molecolare)

La risposta C è errata perché all'ebollizione liquido e vapore sono in equilibrio quindi  $\Delta G = 0$

La risposta D è errata ( $T_{eb}$  e  $\Delta H$  aumentano con la massa molecolare).

Dato che all'ebollizione il liquido e il vapore sono in equilibrio,  $\Delta G = 0$  quindi:  $\Delta H - T\Delta S = 0$  da cui segue:  $\Delta S = \Delta H/T$ . Se, per la regola di Trouton,  $\Delta H$  e  $T_{eb}$  sono direttamente proporzionali, il loro rapporto è costante e quindi  $\Delta S$  è costante. (Risposta B)

38. La reazione:  $\text{Br}_2(\text{g}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NOBr}(\text{g})$   
avviene seguendo un meccanismo in due passaggi:



il secondo dei quali è estremamente più lento rispetto al primo. Qual è la legge cinetica della reazione?

- A)  $v = k [\text{NO}] [\text{Br}_2]$       B)  $v = k [\text{NO}] [\text{Br}_2]^2$       C)  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]^2$       D)  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$

### 38. Soluzione

Il passaggio lento determina la velocità della reazione:  $v = k [\text{N}_2\text{O}_2][\text{Br}_2]$  ma la concentrazione di  $\text{N}_2\text{O}_2$  dipende dalla  $K_{\text{eq}}$  del primo passaggio veloce:  $K = [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2$  da cui:  $[\text{N}_2\text{O}_2] = K [\text{NO}]^2$   
Sostituendo nell'espressione della velocità si ottiene  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$ . (Risposta D)

39. La decomposizione dell'ammoniaca in azoto e idrogeno molecolari può essere catalizzata da platino metallico. In questo caso, come in molti altri in cui si usa la catalisi eterogenea, la cinetica della reazione è di ordine zero. In determinate condizioni sperimentali si è trovato  $k = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Quali sono le velocità di produzione di azoto ed idrogeno?

- A)  $2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$   
B)  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$   
C)  $2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  per entrambe le specie  
D)  $2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

### 39. Soluzione

Per definizione, la velocità è  $v = -\Delta[\text{NH}_3]/t$  La reazione è:  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

La velocità di produzione di  $\text{N}_2$  è  $v/2$   $v(\text{N}_2) = (2,50 \cdot 10^{-4})/2 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

La velocità di produzione di  $\text{H}_2$  è  $3/2 v$   $v(\text{H}_2) = 3(2,50 \cdot 10^{-4})/2 = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Risposta B)

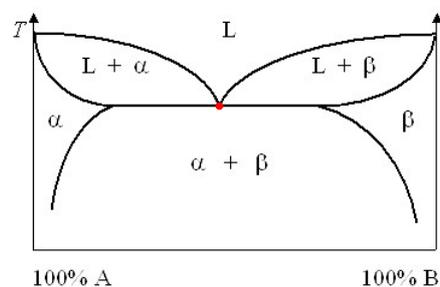
40. Due sostanze sono completamente miscibili in fase liquida e completamente immiscibili in fase solida. Il diagramma (T, x) del sistema presenta:

- A) un punto consoluto inferiore      B) un azeotropo  
C) un punto eutettico      D) un punto peritettico

### 40. Soluzione

Il diagramma T, x presenta un eutettico (puntino rosso) (eutettico = fonde bene, facile da fondere) cioè le due sostanze A e B formano una miscela che fonde a temperatura più bassa di entrambe le sostanze pure.

(Risposta C)



41. A 303,15 K una soluzione di A e B con frazione molare di A = 0,0898 è in equilibrio con una miscela gassosa dei due componenti alla pressione di 34,121 kPa e nella quale la frazione molare di A è 0,0410. Il componente A è sufficientemente diluito da seguire la legge di Henry. Calcolare la costante di Henry di A (si consideri la forma della legge di Henry in cui si usa la frazione molare). Stimare la tensione di vapore di B a 303,15 K.

- A)  $H_A = 21,2 \text{ kPa}$ ;  $P_B = 25,9 \text{ kPa}$   
B)  $H_A = 28,3 \text{ kPa}$ ;  $P_B = 35,9 \text{ kPa}$   
C)  $H_A = 15,6 \text{ kPa}$ ;  $P_B = 35,9 \text{ kPa}$   
D)  $H_A = 5,68 \text{ kPa}$ ;  $P_B = 25,9 \text{ kPa}$

### 41. Soluzione

La legge di Henry  $p_A = H_A x_A$  dice che la tensione di vapore parziale di A,  $p_A$ , è proporzionale alla sua frazione molare  $x_A$  nella soluzione liquida con cui è in equilibrio. La pressione parziale di A,  $p_A$ , è anche proporzionale alla frazione molare gassosa  $y_A$  e alla pressione totale P:  $p_A = y_A P = 0,041 \cdot 34,121 = 1,4 \text{ kPa}$

La costante di Henry di A è:  $H_A = p_A/x_A = 1,4/0,0898 = 15,6 \text{ kPa}$ . (Risposta C)

La pressione parziale di B è:  $p_B = P - p_A = 34,121 - 1,4 = 32,72 \text{ kPa}$

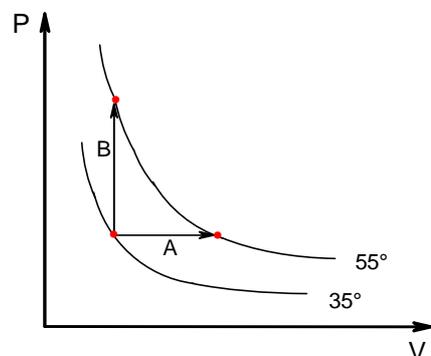
La costante di Henry di B è:  $H_B = p_B/x_B = 32,72/(1 - 0,0898) = 35,95 \text{ kPa}$ .

Se B fosse puro, si avrebbe  $x_B = 1$  e quindi  $P_B = H_B$ . Cioè  $H_B$  corrisponde alla sua tensione di vapore  $P_B$ .

42. In due distinti esperimenti un gas ideale è portato dalla temperatura di 35 °C fino a quella di 55 °C mantenendo la pressione costante (esperimento A) o mantenendo il volume costante (esperimento B). In quale dei due esperimenti è necessario fornire più calore al gas? Il  $\Delta H$  ed il  $\Delta U$  del gas saranno diversi nei due esperimenti?

- A) esperimento A; si  
 B) esperimento A; no  
 C) esperimento B; si  
 D) esperimento B; no

#### 42. Soluzione



Nell'esperimento A (con P costante), il gas si scalda e in più compie un lavoro  $P\Delta V$ . La variazione di energia interna è:  $\Delta U = Q_p - P\Delta V$ .  
 Nell'esperimento B (con V costante), il gas si scalda senza compiere lavoro di volume. La variazione di energia interna è  $\Delta U = Q_v$ .  
 Dato che U dipende solo dalla temperatura,  $\Delta U$  è uguale nei due casi, quindi:  $Q_p - P\Delta V = Q_v$  per cui  $Q_p = Q_v + P\Delta V$ .  
 Il calore  $Q_p$  fornito nell'esperimento A è maggiore.  
 Lungo l'isoterma, sia U che H sono costanti, infatti  $H = U + PV$  e PV è costante in un'iperbole.  
 Notiamo anche che  $Q_v = \Delta U$  e  $Q_p = \Delta H$ .  
 (Risposta B)

43. La conversione del butano a 2-metilpropano a 25 °C è un processo d'equilibrio con  $\Delta H^\circ = -8,57 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta G^\circ = -3,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Quanto valgono il  $\Delta S^\circ$  della reazione e la costante d'equilibrio?

- A)  $\Delta S^\circ = -0,00163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $K = 4,48$   
 B)  $\Delta S^\circ = -16,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $K = 31,8$   
 C)  $\Delta S^\circ = -16,3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $K = 4,48$   
 D)  $\Delta S^\circ = -16,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $K = 4,48$

#### 43. Soluzione

Dalla relazione:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  ricaviamo:  $\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-8,57 + 3,72}{298} = -16,3 \text{ J/mol}$

Da:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  ricaviamo:  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = 3720/(8,31 \cdot 298) = 1,5$   $K = 4,49$ . (Risposta D)

44. La costante di equilibrio tra i conformeri equatoriale/assiale nel bromocicloesano è  $K_1 = 2,2$ , mentre nel clorocicloesano è  $K_2 = 2,4$ , sebbene il bromo sia un atomo più grande del cloro. Si deduce, quindi, che il cloro ha una preferenza maggiore per la posizione equatoriale rispetto al bromo.

Scegliere la spiegazione più plausibile tra le seguenti:

- A) la lunghezza del legame C-Br è maggiore di quella C-Cl, per cui, nella conformazione assiale, si ha una diminuzione della tensione sterica 1,3 diassiale per il bromo.  
 B) il bromo stabilizza maggiormente il conformero assiale per un fenomeno di iperconiugazione  
 C) il conformero equatoriale del clorocicloesano ha una maggiore simmetria del corrispondente bromoderivato  
 D) il bromo stabilizza maggiormente il conformero assiale per un fenomeno di polarizzabilità

#### 44. Soluzione

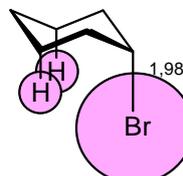
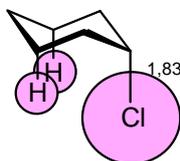
L'ingombro sterico dei sostituenti assiali nel cicloesano porta ad una tensione sterica con gli idrogeni assiali (tensione 1,3 diassiale). Nel clorocicloesano l'equilibrio assiale  $\rightarrow$  equatoriale ha:  $K_2 = 2,4$ .

Confrontando questo valore con quello del bromocicloesano ( $K_1 = 2,2$ : meno spostato a destra), si deduce che il bromocicloesano ha una forma assiale più stabile di quella del clorocicloesano.

Questo dato sperimentale è controintuitivo se consideriamo che il bromo ha un raggio maggiore del cloro per cui anche se la lunghezza del legame C-Br è maggiore di quella C-Cl, il bromo si viene comunque a trovare più vicino agli atomi di idrogeno assiali. Il bromo si allontana dagli H assiali (a causa del legame C-Br più lungo) meno di quanto aumenta il suo raggio rispetto al cloro.

Nonostante questo ragionamento, la risposta A è la sola che abbia senso.

(Risposta A?)

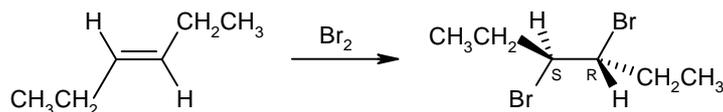


45. Predire quali sono gli stereoisomeri che si ottengono dalla reazione di addizione elettrofila di bromo al trans-3-esene.

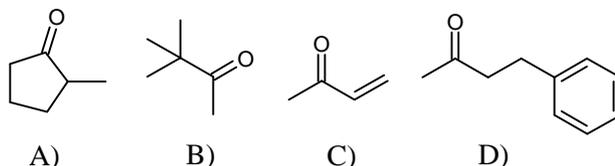
- A) una miscela racemica degli enantiomeri treo del 3,4-dibromoesano  
 B) la forma meso del 3,4-dibromoesano  
 C) una coppia di diastereoisomeri  
 D) tutti i possibili stereoisomeri

#### 45. Soluzione

L'addizione di  $\text{Br}_2$  agli alcheni avviene in modo anti-coplanare, cioè i due atomi di bromo si legano uno sopra e l'altro sotto rispetto al piano dell'alchene. In questa reazione si ottiene (3S,4R)-3,4-dibromoesano che contiene due centri stereogenici uno S e l'altro R. Dato, però, che la molecola ha i sostituenti identici e simmetrici, possiede un centro di simmetria e quindi non è chirale ed è chiamata forma meso. (Risposta B)

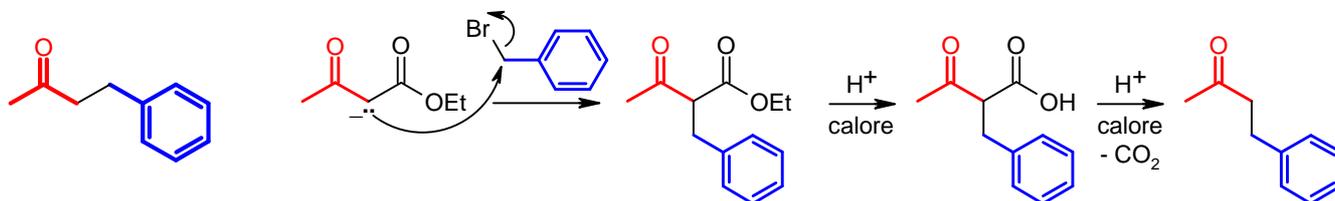


46. La procedura sintetica denominata "sintesi acetacetica dei chetoni" permette di preparare dei metilchetoni, utilizzando come reagente di partenza l'estere acetacetico (3-ossobutanoato di etile) e sfruttandone, nella fase iniziale, la particolare acidità. Individuare quale delle seguenti molecole può essere facilmente ottenuta mediante "sintesi acetacetica dei chetoni".



#### 46. Soluzione

La sintesi acetacetica permette di aggiungere una molecola di acetone (rossa) al gruppo R di un alogenuro (blu). La sola molecola compatibile con questa reazione è l'ultima. (Risposta D)



47. I tioesteri sono esteri che contengono un atomo di zolfo al posto dell'atomo di ossigeno alcoxilico. Perché i tioesteri sono generalmente più reattivi degli esteri nelle reazioni di sostituzione nucleofila acilica?

- A) Perché  $\text{RS}^-$  è un miglior gruppo uscente rispetto a  $\text{RO}^-$   
 B) Perché lo zolfo, rispetto all'ossigeno alcoxilico dell'estere, esercita un effetto di delocalizzazione elettronica minore sull'ossigeno carbonilico, rendendo così più elettrofilo il carbonio carbonilico  
 C) Perché lo zolfo, rispetto all'ossigeno alcoxilico dell'estere, esercita un effetto di delocalizzazione elettronica maggiore sull'ossigeno carbonilico, rendendo così più elettrofilo il carbonio carbonilico  
 D) Perché lo zolfo rende il carbonile più accessibile stericamente ai nucleofili

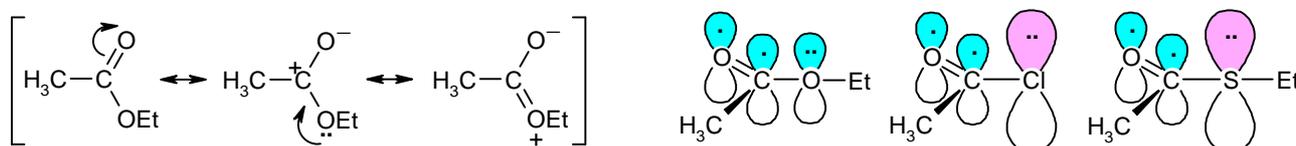
#### 47. Soluzione

Negli esteri carbossilici, la risonanza nel carbonile porta una parziale carica positiva sul carbonio, ma l'ossigeno dell' $\text{OEt}$  dona i propri elettroni e così attenua questa carica positiva sul carbonio del carbonile.

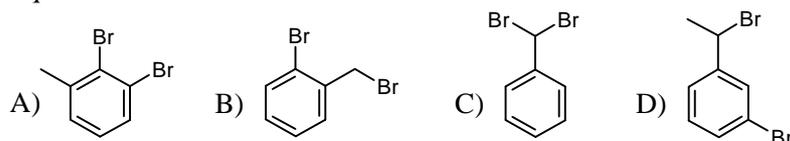
Nel cloruro di acetile questa seconda risonanza è molto più debole perché l'orbitale 3p del cloro è troppo grande rispetto al 2p del carbonio e la loro sovrapposizione è scarsa. Come conseguenza, nel cloruro di acetile, il carbonio del carbonile è più positivo e la molecola è molto più reattiva di un estere.

I tioesteri somigliano in questo ai cloruri acilici dato che anche lo zolfo ha orbitali 3p.

(Risposta B)



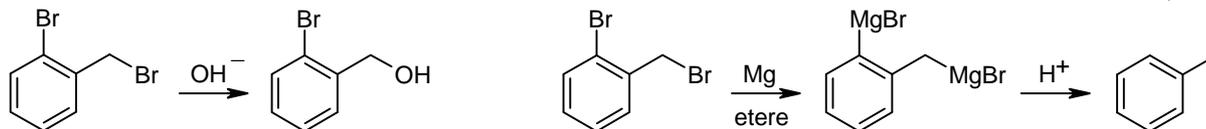
48. Uno dei 4 dibromuri mostrati qui sotto perde solo un bromo quando reagisce con idrossido di sodio e forma toluene quando reagisce con trucioli di magnesio in etere seguito da trattamento con acido diluito. Qual è la struttura più probabile di questo dibromuro?



#### 48. Soluzione

La reazione di sostituzione nucleofila con  $\text{OH}^-$  a freddo non avviene sugli alogenuri aromatici, questo esclude la molecola A. Anche la molecola C è da escludere perché ha due atomi di bromo che possono reagire.

La reazione con magnesio forma un reattivo di Grignard (magnesio organico) che poi, per trattamento acido, si trasforma in idrocarburo. Da D si otterrebbe etilbenzene, solo da B si ottiene toluene. (Risposta B)



49. Quale dei seguenti alogenuri alchilici reagisce più velocemente in una reazione di sostituzione nucleofila con meccanismo  $\text{S}_{\text{N}}1$  e perché?



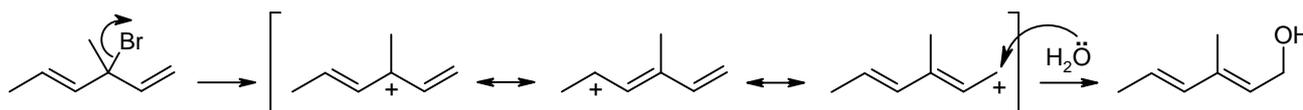
- A) A, perché il gruppo uscente è meno influenzato dagli elettroni del doppio legame  
 B) B, perché genera l'intermedio carbocationico più stabile  
 C) C, perché genera l'intermedio carbocationico più stabile  
 D) D, a causa del minor ingombro sterico

#### 49. Soluzione

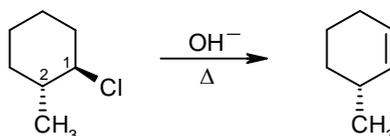
Le reazioni  $\text{S}_{\text{N}}1$  procedono tanto più velocemente quanto più sono stabili i carbocationi intermedi di reazione. Le  $\text{S}_{\text{N}}1$ , quindi, sono più veloci, nell'ordine, con un alogenuro:  $1^\circ \ll 2^\circ \ll 3^\circ < \text{allilico} < \text{benzilico}$

Le molecole A, B, C sono alogenuri terziari e reagiscono tutte molto velocemente.

La molecola C, però, è un alogenuro sia terziario che due volte allilico (forma un carbocatione stabilizzato da tre forme di risonanza). La sua velocità di reazione è la più alta, anche se il punto dove avviene la sostituzione può essere sorprendente: il nucleofilo attacca preferenzialmente la posizione meno ingombra. (Risposta C)

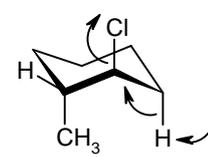


50. Nella seguente reazione di eliminazione con meccanismo  $\text{E}_2$ , contrariamente a quanto previsto dalla regola di Zaitsev, si ottiene l'alkene meno sostituito. Quale delle seguenti spiegazioni è la più adeguata?

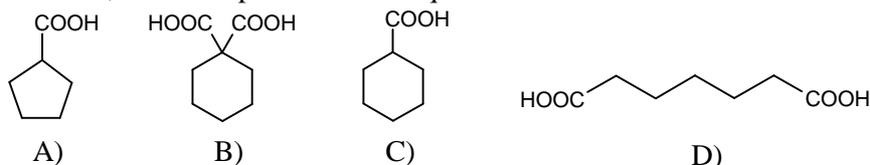


- A) l'ingombro sterico indirizza la base a rimuovere il protone dalla parte meno impedita dell'anello  
 B) la base non riesce a rimuovere il protone sul carbonio 2 perché non si può verificare la condizione sterica richiesta, con idrogeno e cloro in posizione anti-coplanare (anti diassale).  
 C) si forma l'alkene più stabile  
 D) la reazione procede attraverso la formazione dell'intermedio carbocationico più stabile

#### 50. Soluzione

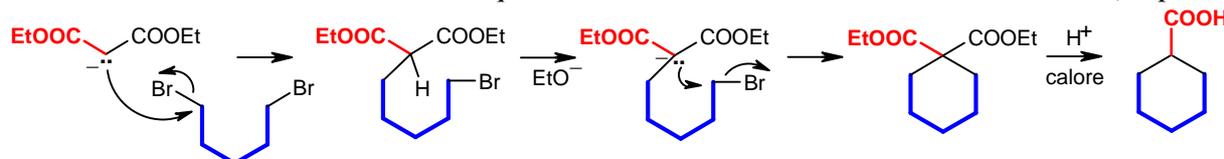
 Nelle reazioni  $\text{E}_2$ , l'eliminazione di  $\text{HCl}$  può avvenire più facilmente se  $\text{H}$  e  $\text{Cl}$  si trovano in posizione anti-coplanare. Nel cicloesano questo può avvenire solo se  $\text{H}$  e  $\text{Cl}$  si trovano entrambi in posizione assiale. In questa molecola, accanto al cloro, la posizione anti sulla sinistra è occupata dal  $\text{CH}_3$ . La regola di Zaitsev non può essere rispettata perché dal lato più sostituito (sulla sinistra) l'idrogeno non può essere anti-coplanare. La reazione, quindi, procede verso destra, dal lato meno sostituito, dove c'è un idrogeno nella posizione corretta. (Risposta B)

51. Quale acido carbossilico si forma attraverso la sintesi malonica utilizzando un equivalente di estere malonico, un equivalente di 1,5-dibromopentano e due equivalenti di base?



### 51. Soluzione

Con la sintesi malonica si aggiunge una molecola di acido acetico (rosso) al gruppo R di un alogenuro (blu). La reazione può essere ripetuta due volte per aggiungere due gruppi R o, come in questo caso, per aggiungere una catena che ha due alogeni alle due estremità. Nelle molecole A e D il dialogenuro ha solo 4 e 3 carboni rispettivamente, nella molecola B non è stata fatta la decarbossilazione finale. Solo la molecola C è coerente con questa reazione. (Risposta C)

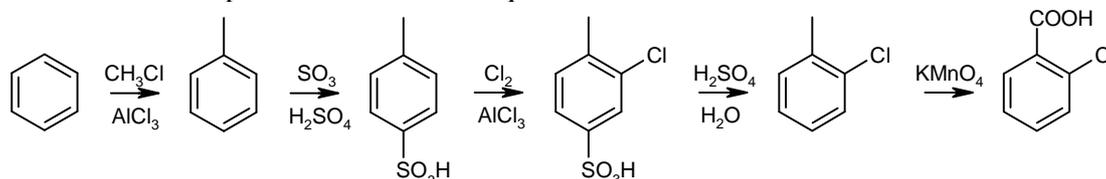


52. Scegliere la sequenza corretta di reazioni per la sintesi dell'acido o-clorobenzoico a partire dal benzene:

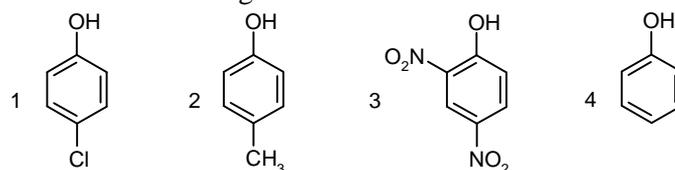
- A) alchilazione di Friedel-Crafts, ossidazione con  $\text{KMnO}_4$ , clorurazione  
 B) alchilazione di Friedel-Crafts, solfonazione, clorurazione, desolfonazione, ossidazione con  $\text{KMnO}_4$   
 C) acilazione di Friedel-Crafts, clorurazione, ossidazione con  $\text{KMnO}_4$   
 D) clorurazione, solfonazione, acilazione di Friedel-Crafts, desolfonazione

### 52. Soluzione

Il gruppo carbossilico non può essere introdotto per primo perché è meta orientante, mentre la molecola è orto. Il gruppo alchilico è orto-para orientante, ma orienta la solfonazione solo in para. Questo suggerisce di usare la solfonazione per proteggere la posizione para e costringere il cloro ad entrare nella posizione orto, rimasta libera e attivata. Il gruppo protettore solfonico può essere eliminato, poi, con una desolfonazione. (Risposta B)  
 Nella sequenza A si forma il prodotto meta. Nelle sequenze C e D, l'acilazione forma chetoni aromatici.



53. Disporre in ordine di acidità crescente i seguenti fenoli



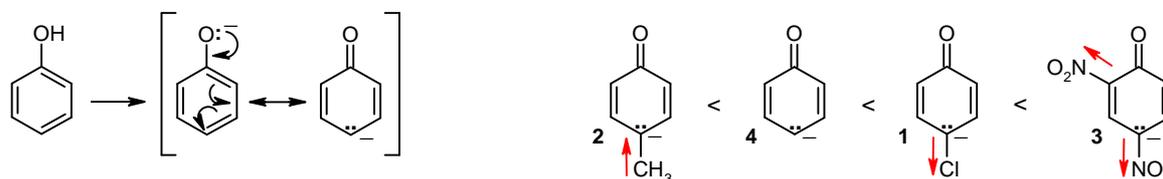
- A) 1, 3, 2, 4      B) 2, 1, 4, 3      C) 2, 4, 1, 3      D) 3, 1, 4, 2

### 53. Soluzione

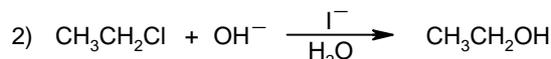
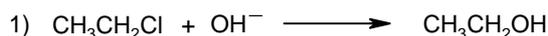
Il fenolo ( $\text{pK}_a$  10) è molto più acido di un normale alcol ( $\text{pK}_a$  17) perché può delocalizzare nell'anello la carica negativa dell'alcoossido. I sostituenti elettronattrattori ( $\text{Cl}$  e  $\text{NO}_2$ ), nelle posizioni orto-para dell'anello, aumentano la stabilità della carica negativa e quindi aumentano l'acidità del fenolo.

I sostituenti elettron donatori ( $\text{CH}_3$ ) diminuiscono l'acidità perché destabilizzano la carica negativa.

L'ordine di acidità crescente, quindi, è: 2, 4, 1, 3. (Risposta C)



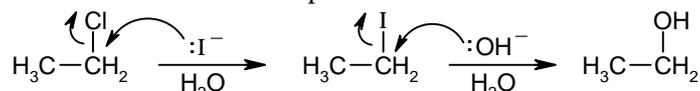
54. Le due reazioni che seguono hanno come prodotto la stessa sostanza. Quale delle due procederà più velocemente e perché?



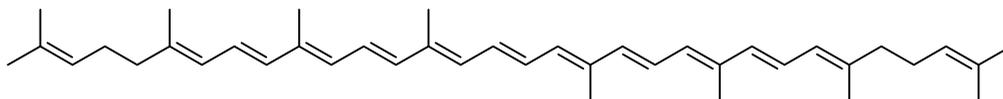
- A) la reazione 1 è più veloce perché  $\text{OH}^-$  non ha nucleofili in competizione  
 B) la reazione 2 è più veloce perché lo ione ioduro fa crescere la nucleofilicità dell' $\text{OH}^-$   
 C) la reazione 2 è più veloce per effetto della catalisi nucleofila dello ione ioduro  
 D) le due reazioni procedono con velocità simili

#### 54. Soluzione

La risposta corretta è la C perché la reazione sfrutta la doppia natura dello ione ioduro che è più nucleofilo di  $\text{OH}^-$  (cioè reagisce nelle  $\text{S}_\text{N}2$  più velocemente), ma è anche un miglior gruppo uscente di  $\text{Cl}^-$  perché l'acido iodidrico è più acido del cloridrico e quindi l'attacco dell' $\text{OH}^-$  è più facile sullo ioduro (Risposta C)



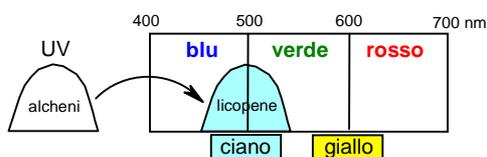
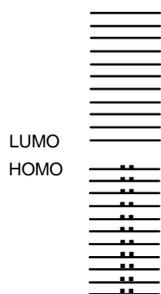
55. I carotenoidi come il licopene, responsabile del colore dei pomodori, sono composti colorati. Qual è il motivo della loro colorazione? Licopene:



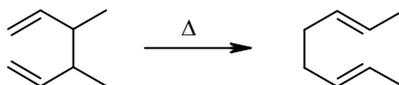
- A) la presenza nella struttura di doppi legami trans  
 B) l'elevata coniugazione dei doppi legami  
 C) la presenza di doppi legami trisostituiti  
 D) l'elevata simmetria e la bassa polarità

#### 55. Soluzione

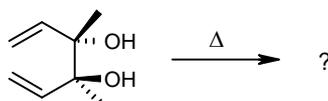
Nel licopene ci sono 22 orbitali atomici  $2p$  pigreco coniugati che danno origine a 11 orbitali pigreco di legame e 11 di antilegame dai livelli molto vicini. Il gap tra l'orbitale di legame di più alta energia (HOMO) e l'orbitale di antilegame di energia minore (LUMO) è molto più piccolo che in un normale alchene. Il salto di energia HOMO-LUMO negli alcheni è nell'ultravioletto, mentre nel licopene è così piccolo che cade nel visibile. Se il licopene è rosso, significa che assorbe il colore complementare del rosso: il ciano (blu + verde). Il picco di assorbimento entra nel visibile e scende sotto il blu fino al ciano, al confine tra blu e verde cioè sui 500 nm. (Risposta B)



56. La trasposizione di Cope è una trasposizione sigmatropica [3,3] di un 1,5-diene.



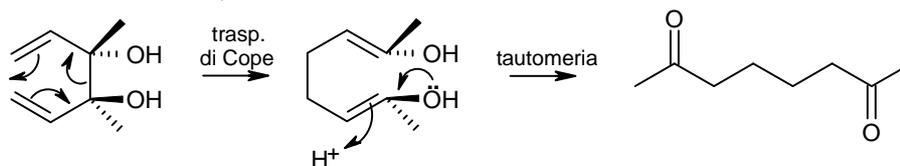
Quando il seguente diolo viene riscaldato si forma un prodotto che presenta una banda di assorbimento all'infrarosso a  $1715 \text{ cm}^{-1}$ . Di quale composto si tratta?



- A) 2-ottanone      B) 2,7-ottandiolo      C) 2,7-ottandione      D) 2,6-ottadiene

**56. Soluzione**

Alla fine della trasposizione i due gruppi alcolici diventano enoli instabili che per tautomeria cheto-enolica si trasformano in chetoni formando il 2,7-ottandione. (Risposta C)



**57.** Determinare la sequenza amminoacidica di un peptide in base alle seguenti informazioni:

- 1) per idrolisi totale si ottengono i seguenti amminoacidi:  
Arg, 2 Gly, Ile, 3 Leu, 2 Lys, 2 Met, 2 Phe, Pro, Ser, 2 Tyr, Val;
  - 2) il trattamento con il reagente di Edman produce PHT-Gly;
  - 3) la carbossipeptidasi A rilascia Phe;
  - 4) il trattamento con bromuro di cianogeno genera i tre peptidi:  
Gly-Leu-Tyr-Lys-Val-Ile-Arg-Met,  
Leu-Pro-Phe,  
Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys-Ser-Met;
  - 5) il trattamento con tripsina produce i quattro peptidi:  
Ser-Met-Gly-Leu-Tyr-Lys,  
Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys,  
Val-Ile-Arg,  
Met-Leu-Pro-Phe.
- A) Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys-Ser-Met-Gly-Leu-Tyr-Lys-Val-Ile-Arg-Met-Leu-Pro-Phe  
 B) Gly-Leu-Tyr-Lys-Val-Ile-Arg-Met-Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys-Ser-Met-Leu-Pro-Phe  
 C) Phe-Pro-Leu-Met-Arg-Ile-Val-Lys-Tyr-Leu-Gly-Met-Ser-Lys-Phe-Tyr-Leu-Gly  
 D) Phe-Pro-Leu-Met-Ser-Lys-Phe-Tyr-Leu-Gly-Arg-Ile-Val-Lys-Tyr-Leu-Gly-Met

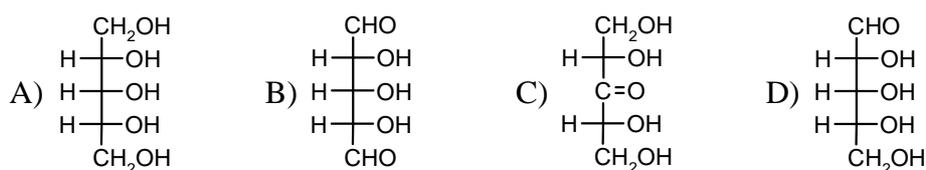
**57. Soluzione**

I peptidi si intendono scritti con il gruppo amminico N-terminale a sinistra e il carbossile C-terminale a destra. La reazione di Edman trasforma l'aa N-terminale in feniltioindantoina, PTH-aa: Gly è N-terminale (C, D errate). La reazione con la carbossipeptidasi libera per primo l'amminoacido C-terminale: Phe è C-terminale (C, D errate). Il trattamento con bromuro di cianogeno CNBr taglia la catena sul carbossile della metionina Met. Il trattamento con tripsina taglia la catena sul carbossile degli amminoacidi basici Lys e Arg. Il frammento che inizia con Gly (N-terminale) va posto a sinistra, mentre il frammento che termina con Phe (C-terminale) va posto a destra. Ora scriviamo i frammenti su due righe una sopra l'altra. Nella prima riga scriviamo i frammenti ottenuti con tripsina, tra questi uno solo ha una Gly N-terminale. Va scritto a sinistra ed è mostrato in rosso qui sotto.

Nella riga sottostante mettiamo i frammenti ottenuti con CNBr, tra questi ne cerchiamo uno che cominci con Gly e sia compatibile con la sequenza scritta sopra (rossa). I frammenti ottenuti con un esperimento aiutano a porre nella giusta sequenza quelli ottenuti con l'altro e viceversa. (Risposta A)

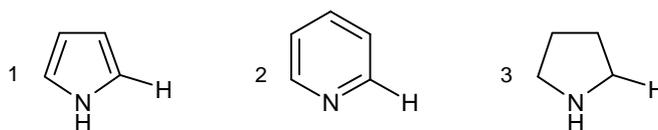


**58.** Un monosaccaride isolato da una fonte naturale ha una massa molecolare di 150 Da e non è otticamente attivo. Qual è la sua struttura?

**58. Soluzione**

I monosaccaridi sono polioidrossialdeidi (o chetoni). A e B non rientrano in questa definizione, il primo perché è un polialcol, il secondo è una dialdeide. Restano C e D. La molecola D è D-ribosio ed è otticamente attivo. Solo la molecola C, un chetopentoso non usuale, è simmetrico e non chirale. (Risposta C)

59. I valori di chemical shift dell'idrogeno legato al C-2 negli spettri  $^1\text{H}$  NMR di pirrolo (1), piridina (2) e pirrolidina (3) sono 2,82; 6,42 e 8,50 ppm. Attribuisce a ciascun composto eterociclico il proprio valore di chemical shift.



- A) 2,82 (1), 6,42 (2), 8,50 (3)  
 B) 2,82 (3), 6,42 (1), 8,50 (2)  
 C) 2,82 (1), 6,42 (3), 8,50 (2)  
 D) 2,82 (3), 6,42 (2), 8,50 (1)

### 59. Soluzione

Gli idrogeni alchilici hanno assorbimenti molto minori degli idrogeni aromatici.

L'idrogeno alchilico sul C-2 della pirrolidina (3) ha un assorbimento sicuramente minore di quello degli H aromatici (A e C errate) ed è calcolabile così (vedi tabella B degli assorbimenti H-NMR):

$$1,3 \text{ ppm (H secondario)} + 1,5 \text{ ppm (vicino ad N)} = 2,8 \text{ ppm.}$$

Tra gli idrogeni aromatici (che a causa della corrente di anello assorbono tra 6,5 e 8 ppm), il chemical shift maggiore va assegnato all'idrogeno nella posizione più povera di elettroni.

La **piridina** (2) è fortemente **disattivata** nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica, non può donare gli elettroni di non legame all'anello (infatti è basica) e con l'elettronegatività dell'azoto fa affiorare cariche positive in orto e para. L'H sul C-2 risulta deschermato, sente un campo magnetico maggiore e assorbe a frequenze maggiori, vicino a 8 ppm.

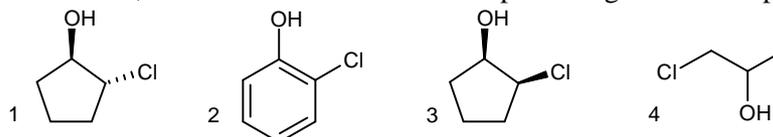
Il **pirrolo**, invece, è **attivato** nelle posizioni vicine all'azoto, infatti fa affiorare sul C-2 una parziale carica negativa che scherma l'idrogeno che così sente un campo magnetico minore e assorbe a frequenze minori, a valori più bassi di 7 ppm.

Gli assorbimenti sono quindi: pirrolidina (2,82), pirrolo (6,42), piridina (8,50).

(Risposta B)



60. Quali delle seguenti sostanze, se trattate con idruro di sodio possono generare un epossido?



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

### 60. Soluzione

L'idruro di sodio NaH è una sostanza molto basica, ma non nucleofila che trasforma un alcol in alcossido.

L'eossido si può formare con una reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$  intramolecolare con  $\text{O}^-$  che spinge  $\text{Cl}^-$  fuori dalla molecola.

Il requisito delle reazioni  $\text{S}_{\text{N}}2$  è che l'attacco avvenga da dietro sul carbonio che lega il cloro.

La reazione è impossibile in 2 a causa dell'anello aromatico e in 3 per la posizione cis dei due sostituenti.

La reazione è possibile solo nelle molecole 1 e 4.

(Risposta C)



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato