

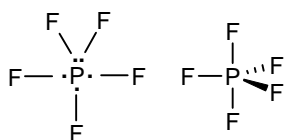
Giochi della Chimica 2018

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Secondo la teoria VSEPR la geometria della molecola PCl_5 è:

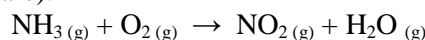
- A) trigonale planare
- B) bpiramidale trigonale
- C) a T
- D) nessuna delle precedenti

1. Soluzione



Il fosforo, come l'azoto, ha 5 elettroni di valenza e, poiché possiede anche orbitali d , può andare oltre l'ottetto. Con i suoi 5 elettroni lega i 5 atomi di fluoro e non gli restano coppie di non legame. Il fosforo deve alloggiare 5 coppie di elettroni e li dispone verso i vertici di una bpiramide trigonale. Su ogni vertice vi è un atomo di fluoro, la geometria della molecola è di bpiramide trigonale. (Risposta B)

2. Nella seguente reazione (da bilanciare):

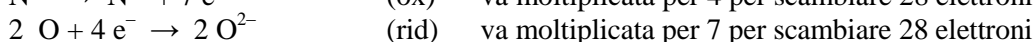
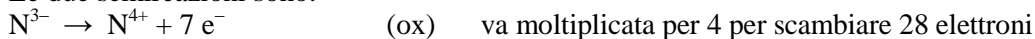


indicare il rapporto tra i coefficienti stechiometrici di O_2 e di H_2O .

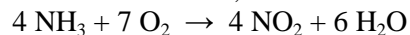
- A) 7/3
- B) 21/2
- C) 7
- D) 7/6

2. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 4 e per 7, sommando le due semireazioni, e bilanciando H_2O si ha:



Il rapporto tra i coefficienti di O_2 e H_2O è 7/6.

(Risposta D)

3. Indicare gli orbitali ibridi utilizzati dall'atomo di fosforo in $[\text{PCl}_6]^-$.

- A) sp^2d^3
- B) sp^3d^2
- C) sp^3d^3
- D) p^3d^3

3. Soluzione

Il fosforo in $[\text{PCl}_6]^-$ ha $5 + 1 = 6$ elettroni di valenza e lega i 6 atomi di cloro usando 6 orbitali diversi: oltre ai 4 orbitali sp^3 usa anche 2 orbitali d . Quindi l'ibridazione è sp^3d^2 . La geometria è ottaedrica. (Risposta B)

4. Calcolare quanto fluoro è contenuto in 984 g di una miscela di cloruro di argento e di fluoruro di potassio al 36,24% in cloruro di argento.

- A) 11,7 g
- B) 116,6 g
- C) 205,2 g
- D) 80,5 g

4. Soluzione

La % di KF è: $100 - 36,24 = 63,76\%$. La massa di KF è: $984 \cdot 0,6376 = 627,4$ g.

La massa molare di KF è: $39,1 + 19,0 = 58,1$ g/mol. Le moli di KF sono: $627,4/58,1 = 10,8$ mol.

La massa di fluoro è: $10,8 \cdot 19,0 = 205,2$ g.

(Risposta C)

5. La costante di equilibrio della reazione:



è $1,65 \cdot 10^{-3}$ a 30°C . Calcolare la concentrazione di Ag^+ in una soluzione acquosa satura di AgClO_3 a 30°C .

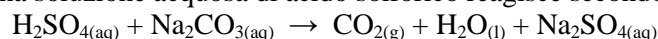
- A) 0,00165 M
 B) 0,0406 M
 C) 1,65 M
 D) nessuna delle precedenti

5. Soluzione

La costante della reazione di dissociazione è $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{ClO}_3^-]$. Ponendo $x = [\text{Ag}^+]$ si ottiene $K_{ps} = x^2$

da cui si ricava $x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,65 \cdot 10^{-3}} = \sqrt{16,5 \cdot 10^{-4}} = 4,06 \cdot 10^{-2}$. (Risposta B)

6. Il carbonato di sodio in una soluzione acquosa di acido solforico reagisce secondo la reazione:



Mettendo a reagire quantità stechiometriche di carbonato e di acido si sviluppano 44,8 mL di CO_2 misurati a STP ($T = 273,15\text{ K}$, $P = 101,3\text{ kPa}$). Calcolare la massa di Na nel campione di Na_2CO_3 che si è trasformato.

- A) 92,0 mg
 B) 46,0 mg
 C) 0,174 mg
 D) 84,3 mg

6. Soluzione

Dalla legge dei gas si ricavano le moli di CO_2 : $n = PV/RT$ $n = (1 \cdot 44,8 \cdot 10^{-3}) / (0,0821 \cdot 273) = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

Dato che il rapporto tra le moli di CO_2 e Na_2CO_3 è 1:1, anche le moli di Na_2CO_3 sono $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol,

Le moli di Na sono il doppio: $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol. La massa di Na è: $4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 23 = 92,0 \cdot 10^{-3}$ g. (Risposta A)

7. L'analisi elementare di una sostanza composta da mercurio, carbonio, azoto e ossigeno dà i seguenti risultati espressi come percentuale m/m: C = 8,44%; N = 9,84%; O = 11,24%.

Determinare la formula bruta del composto.

- A) HCNO B) HgCNO C) HgC₂N₂O₂ D) HgC₃N₃O₃

7. Soluzione

La percentuale mancante è costituita da mercurio: $100 - (8,44 + 9,84 + 11,24) = 70,48\%$.

Le masse atomiche (in g/mol) sono: Hg (200,59); C (12); N (14); O (16).

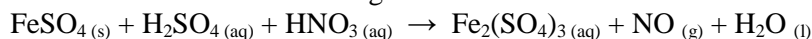
Le moli in 100 grammi sono: Hg ($70,48/200,59 = 0,35$ mol); C ($8,44/12 = 0,70$ mol) (quindi: HgC₂... risposta C!)

N ($9,84/14 = 0,70$ mol); O ($11,24/16 = 0,70$ mol).

Dividendo le moli per il valore più basso (0,35) si ottengono numeri piccoli e interi:

Hg ($0,35/0,35 = 1$); C ($0,70/0,35 = 2$); N ($0,70/0,35 = 2$); O ($0,70/0,35 = 2$): HgC₂N₂O₂. (Risposta C)

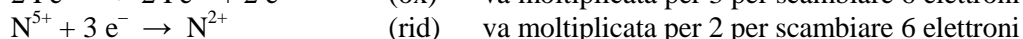
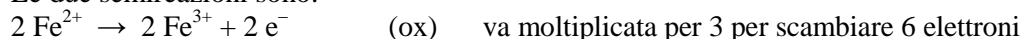
8. Indicare il gruppo di coefficienti che bilancia la seguente reazione:



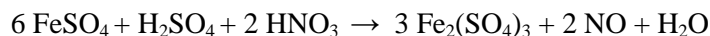
- A) 4, 2, 3, 2, 2, 4
 B) 6, 2, 3, 4, 4, 2
 C) 4, 6, 2, 4, 1, 2
 D) 6, 3, 2, 3, 2, 4

8. Soluzione

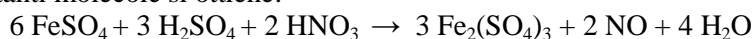
Le due semireazioni sono:



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



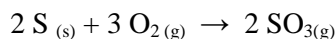
Bilanciando anche le restanti molecole si ottiene:



I coefficienti sono 6, 3, 2, 3, 2, 4.

(Risposta D)

9. L'anidride solforica si ottiene dalla combustione di zolfo secondo la seguente reazione:



Determinare quanti grammi di anidride solforica si possono ottenere mettendo a reagire 50,0 g di zolfo e 1,00 kg di O_2 .

- A) 62,4 g
B) 125 g
C) 2500 g
D) 1250 g

9. Soluzione

O_2 è presente in largo eccesso. Dato che S e SO_3 sono in rapporto 1:1, le moli di SO_3 sono uguali a quelle di S. Le moli di S sono $50/32 = 1,56$ mol. La massa di SO_3 è $1,56 \cdot (32 + 48) = 125$ g. (Risposta B)

10. Uno pneumatico di una macchina da corsa viene gonfiato alla pressione di 3,03 kPa alla temperatura di 25 °C. Durante il gran premio, la temperatura nella camera d'aria sale a 75 °C ed il volume aumenta del 10%. La variazione di pressione è di:

- A) 0,89 kPa
B) 0,19 kPa
C) 0,50 kPa
D) -0,19 kPa

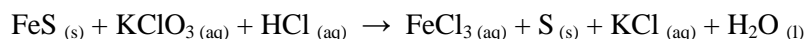
10. Soluzione

Dato che le moli d'aria rimangono costanti, dalla legge dei gas si ricava: $nR = PV/T = P_1V_1/T_1$.

$$\frac{P_1V_1}{PV} = \frac{T_1}{T} \quad \text{ponendo } x = \Delta P \text{ si ha: } \frac{(3,03 + x) \cdot 1,1V}{3,03 \cdot V} = \frac{348}{298} \quad 3,333 + 1,1x = 1,168 \cdot 3,03$$

$$1,1x = 2,05 \quad x = 0,187 \text{ kPa.} \quad \text{(Risposta B)}$$

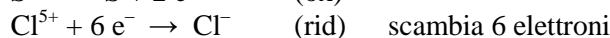
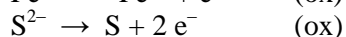
11. Indicare il gruppo di coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilancia la seguente reazione di ossido-riduzione:



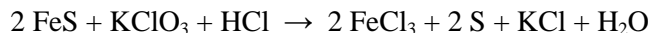
- A) 1, 1, 2, 4, 5, 7, 8
B) 1, 1, 2, 3, 5, 5, 6
C) 1, 1, 2, 2, 3, 3, 6
D) 1, 1, 2, 2, 2, 3, 6

11. Soluzione

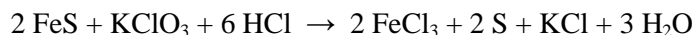
Le semireazioni sono:



Moltiplicando per 2 le prime due semireazioni e sommando membro a membro si ha:



Bilanciando anche le restanti molecole si ottiene:



I coefficienti sono: 1, 1, 2, 2, 2, 3, 6. (Risposta D)

12. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo 4,0 g di NaOH solido a 1 L di HF 0,1 M.

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

12. Soluzione

Le moli di NaOH sono $4/40 = 0,1$ mol, quindi HF viene completamente titolato dall'NaOH.

La reazione $\text{HF} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ va a completezza. Resta 1L di una soluzione 0,1 M di NaF nella quale avviene la reazione: $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF} + \text{OH}^-$ ($K_{a,\text{HF}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$; $K_b = 10^{-14}/7,2 \cdot 10^{-4} = 1,39 \cdot 10^{-11}$)

$$K_b = [\text{HF}] [\text{OH}^-] / [\text{F}^-] = [\text{OH}^-]^2 / C \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C} = \sqrt{1,39 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1} = 1,18 \cdot 10^{-6}$$

Si ottiene: $\text{pOH} = -\log 1,18 \cdot 10^{-6} = 5,9$ e quindi $\text{pH} = 14 - 5,9 = 8,1$. (Risposta C)

13. Un individuo assume ogni giorno 2,0 L di acqua di una fontana che ha un contenuto di As(V) di 6,5 µg/L. Quanti milligrammi di As(V) vengono ingeriti in 2 anni da tale individuo? Si consideri l'anno di 365 giorni.

- A) 4,3 mg B) 5,7 mg C) 9,5 mg D) 7,1 mg

13. Soluzione

L'assunzione giornaliera di As è: $2,0 \cdot 6,5 \cdot 10^{-3} = 13 \cdot 10^{-3}$ mg

In due anni la quantità ingerita di As è: $2 \cdot 365 \cdot 13 \cdot 10^{-3} = 9,5$ mg. (Risposta C)

14. Decomponendo termicamente 52,3 g di un minerale contenente $\text{CeO}_2(\text{s})$, si formano 0,014 moli di $\text{O}_2(\text{g})$, secondo la reazione (da bilanciare):

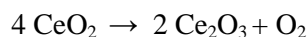


Calcolare la % di Ce nel minerale.

- A) 15,0% B) 21,7% C) 38,9% D) 41,8%

14. Soluzione

La reazione si bilancia direttamente:



Le moli di CeO_2 sono 4 volte quelle di O_2 , quindi sono $4 \cdot 0,014 = 0,056$ mol e coincidono con quelle di Ce.

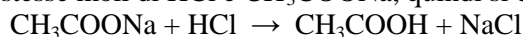
La massa di Ce nel campione è: $0,056 \cdot 140 = 7,84$ g. La % di Ce è: $7,84/52,3 = 15,0\%$. (Risposta A)

15. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando volumi uguali di una soluzione di HCl 0,1 M e una di CH_3COONa 0,1 M.

- A) 3,0
B) 4,5
C) 6,9
D) 5,7

15. Soluzione

In volumi uguali 0,1 M, vi sono le stesse moli di HCl e CH_3COONa , quindi si completa la reazione:



Si ottiene una soluzione di CH_3COOH a concentrazione dimezzata per la diluizione: 0,05 M.

L'acido acetico si dissocia secondo la reazione: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ con $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$K_a = [\text{Ac}^-][\text{H}^+]/[\text{HAc}] = [\text{H}^+]^2/C$ $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,5 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH} = 3,0$. (Risposta A)

16. Determinare la costante di ionizzazione di un acido debole HA sapendo che aggiungendo 50 mL di una soluzione di NaOH 0,1 M a 50 mL di una soluzione di HA 0,2 M si ottiene una soluzione con un pH = 4,5.

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

16. Soluzione

Le moli di NaOH sono: $n = M V = 0,1 \cdot 50 = 5$ mmol. Le moli di HA sono: $n = M V = 0,2 \cdot 50 = 10$ mmol.

NaOH trasforma 5 mmol di HA in A^- . Si ottiene una soluzione di 100 mL con 5 mmol di HA e 5 mmol di A^- .

Questa è una soluzione tampone con $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$.

La dissociazione di HA è: $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ con: $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$ da cui: $[\text{H}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$

Passando ai logaritmi: $\text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$. Dato che: $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ si ha: $\text{pH} = \text{p}K_a - \log 1$

Quindi: $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,5$ $K_a = 10^{-\text{p}K_a} = 10^{-4,5} = 3,16 \cdot 10^{-5}$. (Risposta B)

17. Determinare quanti grammi di $\text{FeC}_2(\text{s})$ si ottengono dalla decomposizione di 1,50 moli di ferrocianuro di potassio secondo la reazione (da bilanciare):



- A) 233,1 g B) 119,8 g C) 275,9 g D) 223,9 g

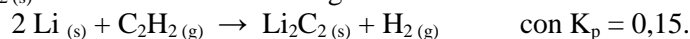
17. Soluzione

La reazione si bilancia direttamente bilanciando le cariche negative: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{FeC}_2 + 4 \text{CN}^- + \text{N}_2$

Il rapporto in moli $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{FeC}_2$ è 1:1 quindi si ottengono 1,5 mol di FeC_2

La massa molare di FeC_2 è: $55,85 + 24 = 79,85$ g/mol. La massa di FeC_2 è $79,85 \cdot 1,5 = 119,8$ g. (Risposta B)

18. Il carburo di litio $\text{Li}_2\text{C}_2(\text{s})$ si ottiene attraverso la seguente reazione condotta a 1200 K:



Se la pressione nel recipiente all'equilibrio è $1,0 \cdot 10^5$ Pa, calcolare la composizione % (v/v) dei gas.

- A) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = 38\%$ $\text{H}_2(\text{g}) = 62\%$
 B) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = 26\%$ $\text{H}_2(\text{g}) = 74\%$
 C) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = 87\%$ $\text{H}_2(\text{g}) = 13\%$
 D) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = 55\%$ $\text{H}_2(\text{g}) = 45\%$

18. Soluzione

La K_p della reazione è: $K_p = p(\text{H}_2)/p(\text{C}_2\text{H}_2) = n(\text{H}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,15$ la quantità di H_2 , quindi, è molto bassa.

Proviamo con i valori della risposta C (13 e 87): $K_p = 13/87 = 0,149$ (esatto!).

(Risposta C)

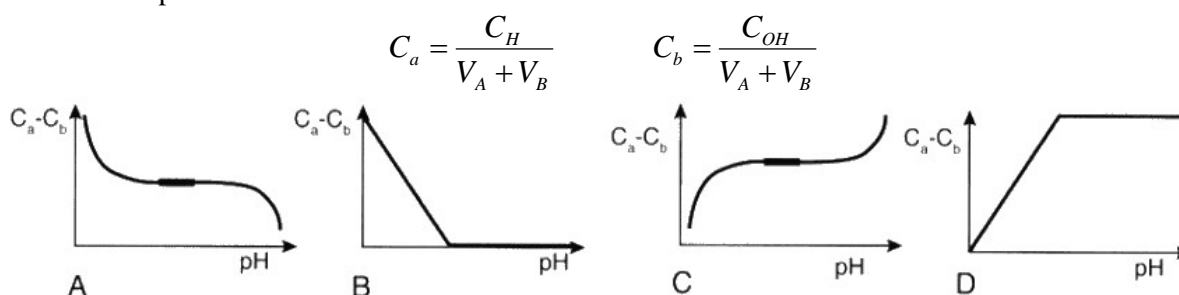
Per esercizio, ricaviamo la risposta col calcolo:

$$K_p = n(\text{H}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_2) = \%(\text{H}_2) / \%(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,15 \quad \text{ponendo } x = \%(\text{H}_2) \text{ si ha: } x/(100 - x) = 0,15 \quad x = 0,15(100 - x)$$

$$x = 15 - 0,15x \quad 1,15x = 15 \quad x = 13 \quad \%(\text{H}_2) = 13\%.$$

(Risposta C)

19. Un volume V_A mL di una soluzione di un acido forte di concentrazione C_H M viene titolato con un volume V_B mL di una soluzione di una base forte di concentrazione C_{OH} M. Quale sarà l'andamento della grandezza $(C_a - C_b)$ in funzione del pH durante la titolazione dove:



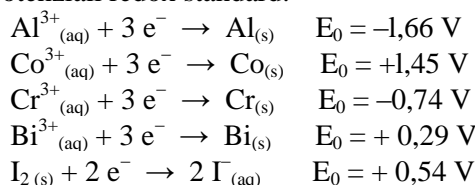
19. Soluzione

All'inizio della titolazione $C_a - C_b$ (concentrazione dell'acido - concentrazione della base) assume valori positivi ($C_a > C_b$) fino al punto di equivalenza dove $C_a = C_b$, poi assume valori negativi dato che $C_a < C_b$.

Il solo grafico con questo andamento è A.

(Risposta A)

20. Si considerino i seguenti potenziali redox standard:



Indicare quale dei seguenti composti non è stabile:

- A) $\text{CoI}_3(\text{s})$ B) $\text{AlI}_3(\text{s})$ C) $\text{CrI}_3(\text{s})$ D) $\text{BiI}_3(\text{s})$

20. Soluzione

Un sale ioduro non è stabile se il catione ha un potenziale maggiore di I^- . In quel caso lo ioduro si ossida a I_2 e il catione si riduce. Tutti i cationi proposti hanno un potenziale inferiore a $+0,54$ V ad eccezione di Co^{3+} ($+1,45$ V): CoI_3 non è stabile. (Risposta A)

21. La solubilità dell'acido urico in acqua è di $3,57 \cdot 10^{-5}$ M. La sua costante acida è $K_a = 4,0 \cdot 10^{-6}$. Calcolare il pH di una soluzione satura di acido urico. (Si trascurino altri equilibri).

- A) 4,9 B) 7,8 C) 9,2 D) 8,4

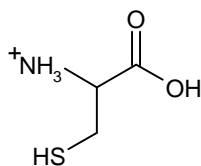
21. Soluzione

Per un acido debole vale l'equazione semplificata $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-6} \cdot 3,57 \cdot 10^{-5}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ M.

$$\text{pH} = -\log(1,2 \cdot 10^{-5}) = 4,9.$$

(Risposta A)

22. L'amminoacido cisteina ha tre costanti di ionizzazione acida: $K_{a1} = 10^{-1,9}$, $K_{a2} = 10^{-10,7}$ e $K_{a3} = 10^{-8,4}$. Assegnare ad ogni gruppo (COOH , NH_3^+ , SH) la propria costante K_a . (Si assumano trascurabili le interazioni intermolecolari).



- A) $K_{a1} = 10^{-1,9}$ (NH_3^+); $K_{a2} = 10^{-10,7}$ (COOH); $K_{a3} = 10^{-8,4}$ (SH)
 B) $K_{a1} = 10^{-1,9}$ (SH); $K_{a2} = 10^{-10,7}$ (NH_3^+); $K_{a3} = 10^{-8,4}$ (COOH)
 C) $K_{a1} = 10^{-1,9}$ (COOH); $K_{a2} = 10^{-10,7}$ (NH_3^+); $K_{a3} = 10^{-8,4}$ (SH)
 D) $K_{a1} = 10^{-1,9}$ (SH); $K_{a2} = 10^{-10,7}$ (NH_3^+); $K_{a3} = 10^{-8,4}$ (COOH)

22. Soluzione

Il carbossile degli amminoacidi ha un pK_a intorno a 2.

(Risposta C)

Questo carbossile è reso più acido (rispetto all'acido acetico che ha pK_a 4,7) dall'effetto induttivo del gruppo amminico protonato che stabilizza la carica negativa del carbossilato consentendogli di restare non protonato fino ad un pH molto più acido: pH 2.

Il vero problema in questa domanda sarebbe stato distinguere tra il pK_a del gruppo amminico (che negli amminoacidi è intorno a 9,5) e il pK_a del gruppo SH. Considerando che l'acido solfidrico ha pK_a 7, mentre lo ione ammonio ha pK_a 9,3, si può attribuire pK_a 8,4 al gruppo SH e 10,7 al gruppo NH_3^+ .

23. La solubilità (% m/m) di K_2SO_4 in acqua dipende dalla temperatura secondo la tabella

Temperatura (K)	273,15 K	293,15 K
Solubilità (% m/m)	6,9	10,0

Calcolare quanti g di K_2SO_4 precipitano raffreddando, fino 273,15 K, 500 g di una soluzione satura a 293,15 K.

- A) 22,7 g B) 17,8 g C) 16,6 g D) 18,9 g

23. Soluzione

In 500 g di soluzione a 293 K vi sono 450 g (90%) di H_2O e 50 g (10%) di K_2SO_4 .

A 273 K vi è il 6,9% di sale e 93,1% di H_2O . La massa della soluzione è quindi $(450/93,1) \cdot 100 = 483,35$ g

La massa di sale sciolto è: $483,4 - 450 = 33,4$ g. Il sale precipitato è: $50 - 33,4 = 16,6$ g. (Risposta C)

24. Un recipiente chiuso e rigido contenente acqua liquida in equilibrio con vapore acqueo viene termostato a 373,15 K. Mediante un dispositivo che non consente al vapore di uscire, viene aggiunto del cloruro di sodio ed il contenitore viene delicatamente agitato, sempre sotto termostatazione. Cosa può accadere?

- A) si forma un'emulsione
 B) la pressione all'interno del contenitore aumenta
 C) parte del vapore condensa
 D) parte dell'acqua liquida evapora

24. Soluzione

Se in acqua sciogliamo NaCl, la tensione di vapore diminuisce. Nel recipiente, parte del vapore condensa fino a raggiungere la nuova tensione di vapore, inferiore alla precedente. (Risposta C)

25. Un sistema chiuso, in cui non avvengono reazioni chimiche, subisce una serie di processi reversibili che lo riportano allo stato iniziale. Sommando tutti gli scambi termici avvenuti nei singoli processi, si trova che il sistema ha assorbito calore dall'ambiente circostante. Quale delle seguenti affermazioni è vera?

- A) l'ambiente circostante ha svolto lavoro sul sistema
 B) il sistema ha svolto lavoro sull'ambiente circostante
 C) in totale il sistema non ha svolto alcun lavoro
 D) nessuna delle precedenti

25. Soluzione

Per il primo principio vale: $\Delta U = Q - W$ (Δ energia interna = calore assorbito - lavoro fatto).

Se il sistema torna allo stato iniziale: $\Delta U = 0$ quindi $Q = W$ cioè il calore assorbito è uguale al lavoro fatto.

Se il sistema ha assorbito dall'ambiente il calore Q, ha svolto sull'ambiente il lavoro $W = Q$. (Risposta B)

- 26.** Qual è l'effetto della presenza di un catalizzatore su una reazione chimica?
- A) sposta l'equilibrio verso la formazione dei prodotti
 B) diminuisce l'energia di attivazione della reazione
 C) favorisce termodinamicamente la formazione di una quantità maggiore di prodotti
 D) sottrae prodotti dalla miscela di reazione, favorendo la conversione totale dei reagenti

26. Soluzione

Un catalizzatore non cambia il ΔG di una reazione perché questo dipende solo dall'energia di prodotti e reagenti. Un catalizzatore, quindi, non influenza la K di equilibrio, ma offre un diverso percorso di reazione con una minore energia di attivazione e quindi aumenta la velocità di reazione (che dipende da E_A). (Risposta B)

- 27.** Il reagente A si converte in altre specie chimiche seguendo una cinetica del secondo ordine, $v = k[A]^2$. Quale delle seguenti affermazioni è vera?

- A) il procedere della reazione non richiede che le molecole di A si incontrino tra loro
 B) la reazione avviene quando le molecole di A si incontrano tra loro
 C) la reazione è favorita da una diminuzione della temperatura
 D) A è un composto intrinsecamente instabile

27. Soluzione

Se la reazione dipende da $[A]^2$, due molecole di A devono scontrarsi per innescare la reazione. (Risposta B) Lo scontro, però, deve avvenire con un'energia abbastanza alta e con la giusta orientazione.

La risposta C è errata sia perché una diminuzione di temperatura non porta mai ad un aumento di velocità, sia perché parla di reazione più favorita alludendo alla K di equilibrio, mentre qui abbiamo solo un dato cinetico.

- 28.** Sapendo che la seguente reazione è endotermica: $2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ cosa si può fare per diminuire la quantità di H_2O all'equilibrio?

- A) aggiungere ossigeno B) diminuire il volume del recipiente in cui avviene la reazione
 C) aggiungere un catalizzatore D) aumentare la temperatura a pressione costante

28. Soluzione

Aggiungere O_2 e aumentare la pressione (o diminuire il volume) spinge la reazione a sinistra, verso una maggior quantità di H_2O . Il catalizzatore aumenta la velocità, ma non sposta l'equilibrio. Invece, aumentare la temperatura spinge la reazione a destra, nella direzione in cui consuma calore (la reazione è endotermica). (Risposta D)

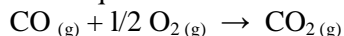
- 29.** Qual è la pressione osmotica di una soluzione costituita da 1,50 g di canfora ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) in 100,00 g di benzene (C_6H_6) a 15 °C, se la densità della soluzione è 0,900 g/mL?

- A) 212 kPa B) 687 kPa C) 322 kPa D) 821 kPa

29. Soluzione

La massa molare della canfora è: $120 + 16 + 16 = 152$ g/mol. Le mol/kg di canfora sono: $15/152 = 9,87 \cdot 10^{-2}$ mol. Il volume della soluzione è: $V = m/d = 1,015/0,9 = 1,128$ L. La pressione osmotica segue la legge dei gas per cui: $P = nRT/V = 9,87 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0821 \cdot (273+15)/1,128$ $P = 2,069$ atm = 210 kPa. (Risposta A)

- 30.** Calcolare il valore a 25 °C della costante di equilibrio della reazione:



sapendo che l'energia di Gibbs standard di formazione di CO_2 e CO valgono, rispettivamente, $-394,36$ kJ mol⁻¹ e $-137,17$ kJ mol⁻¹.

- A) $K = 5,1 \cdot 10^{-23}$
 B) $K = 5,1 \cdot 10^{21}$
 C) $K = 1,2 \cdot 10^{45}$
 D) $K = 1,2 \cdot 10^{21}$

30. Soluzione

La K di equilibrio si ricava dalla relazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ da cui: $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$

ΔG° si ricava dalla legge di Hess $\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reagenti}}$.

$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = \Delta G^\circ_{\text{f CO}_2} - \Delta G^\circ_{\text{f CO}} = -394,36 + 137,17 = -257,19$ kJ mol⁻¹

Sostituendo i dati: $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = 257,19 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 298) = 103,9$ $K = 1,28 \cdot 10^{45}$. (Risposta C)

31. Se una reazione del primo ordine ha un'energia di attivazione di $104,600 \text{ kJ mol}^{-1}$ e un fattore pre-esponenziale di $5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, determinare a quale temperatura il tempo di dimezzamento è di 30 giorni.

- A) $350 \text{ }^\circ\text{C}$ B) 35 K C) $35 \text{ }^\circ\text{C}$ D) $-3,5 \text{ }^\circ\text{C}$

31. Soluzione

Il tempo di dimezzamento è: $t_{1/2} = 30 \text{ giorni} = 30 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ secondi} = 2,59 \cdot 10^6 \text{ s}$.

La legge cinetica del primo ordine è: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $k = \ln(A_0/A) / t$

Dopo un tempo di dimezzamento si ha: $A_0/A = 2$ quindi: $k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 2,59 \cdot 10^6$ $k = 2,676 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

La relazione tra k di velocità ed energia di attivazione è: $k = A e^{\frac{-EA}{RT}}$ $\frac{k}{A} = e^{\frac{-EA}{RT}}$ $\ln \frac{k}{A} = \frac{-EA}{RT}$

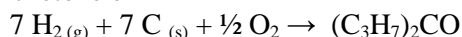
Da cui: $T = \frac{-EA}{R \ln \frac{k}{A}}$ $T = \frac{-104600}{8,31 \ln \frac{2,676 \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{13}}} = 269,6 \text{ K}$ $T = -3,4 \text{ }^\circ\text{C}$. (Risposta D)

32. Calcolare l'entalpia standard di formazione del dipropilchetone, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$, sapendo che le entalpie standard di combustione di $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}(\text{s})$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}(\text{l})$ sono, rispettivamente, $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-395,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-4395,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

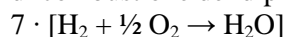
- A) -159 kJ mol^{-1} B) -137 kJ g^{-1}
C) 137 kJ mol^{-1} D) -374 kJ mol^{-1}

32. Soluzione

La reazione di formazione del dipropilchetone è



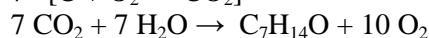
Questa reazione può essere ottenuta combinando le reazioni di combustione di H_2 e C con l'inverso della reazione di combustione del dipropilchetone.



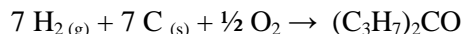
$7 \cdot$ combustione di H_2



$7 \cdot$ combustione di C



inverso della combustione del dipropilchetone



Sommando nello stesso modo le entalpie standard di combustione si ottiene l'entalpia della reazione risultante di formazione del dipropilchetone:

$$7 \Delta H_{\text{c}}^\circ \text{H}_2 + 7 \Delta H_{\text{c}}^\circ \text{C} - \Delta H_{\text{c}}^\circ \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$$

$$7(-285,8) + 7(-395,5) + 4395,3 = -373,8 \text{ kJ}$$

(Risposta D)

33. Una reazione chimica viene condotta in due esperimenti separati a partire da concentrazioni iniziali differenti di reagente A. Tutti gli altri reagenti sono presenti in forte eccesso, in modo che la loro variazione di concentrazione sia trascurabile.

Nel primo esperimento, la concentrazione iniziale di A è $5,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e si trova un tempo di dimezzamento di 8 minuti e 34 secondi;

nel secondo, la concentrazione iniziale di A è $3,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e il tempo di dimezzamento è 12 minuti e 27 s.

Determinare l'ordine di reazione rispetto ad A e la costante cinetica.

A) secondo ordine; $k = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

B) primo ordine; $k = 5,3 \text{ s}^{-1}$

C) primo ordine; $k = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

D) secondo ordine; $k = 5,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

33. Soluzione

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

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

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

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

Il tempo di dimezzamento nelle reazioni del I ordine è costante, mentre qui è inversamente proporzionale ad A, quindi la reazione è del secondo ordine. Da: $t_{1/2} = 1/kA_0$ si ricava: $k = 1/A_0 t_{1/2}$

$(A_0 = 5,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}, t_{1/2} = 8 \cdot 60 + 34 = 514 \text{ s})$ $k = 1/(5,37 \cdot 10^{-2} \cdot 514) = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (Risposta A)

34. In condizioni di temperatura, pressione e numero di moli di ogni componente costanti, un sistema si trova in uno stato di equilibrio se:

- A) tutti i possibili processi cui può sottostare prevedono una diminuzione di G
 B) alcuni dei possibili processi cui può sottostare prevedono una diminuzione di G
 C) alcuni dei possibili processi cui può sottostare prevedono un aumento di G
 D) tutti i possibili processi cui può sottostare prevedono un aumento di G

34. Soluzione

A T e P costanti, se un sistema è in equilibrio, si trova in un minimo di energia (G) cioè la sua energia aumenta per qualsiasi perturbazione del sistema. (Risposta D)

35. Una macchina termica lavora secondo un ciclo di Carnot tra le temperature di 150 °C e 25 °C. La quantità di calore teorica che la macchina deve prelevare per fornire un lavoro di 1,00 kJ è:

- A) 33,8 cal B) 3,38 cal C) 3,38 kJ D) 33,8 J

35. Soluzione

Il rendimento del ciclo di Carnot è: $\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$

dove W è il lavoro prodotto, Q_c è il calore assorbito dal serbatoio caldo e T_c e T_f sono le temperature dei serbatoi caldo e freddo.

$$T_c = 150 + 273 = 423 \text{ K} \quad T_f = 25 + 273 = 298 \text{ K} \quad \eta = 125/423 = 0,2955$$

$$Q_c = W/\eta \quad Q_c = 1000/0,2955 = 3384 \text{ J} = 3,38 \text{ kJ.} \quad (\text{Risposta C})$$

36. Quale volume di glicole etilenico ($C_2H_6O_2$) bisogna aggiungere a 1,00 dm³ di acqua perché questa congeli a -10 °C? La densità del glicole etilenico è 1,1132 kg dm³ e la costante crioscopica dell'acqua è 1,86 K mol⁻¹ kg.

- A) 0,50 dm³ B) 0,15 dm³ C) 0,40 dm³ D) 0,30 dm³

36. Soluzione

L'abbassamento crioscopico è: $\Delta T = k m$ da cui la molalità m è: $m = \Delta T / k = 10/1,86 = 5,376 \text{ mol/kg}$.

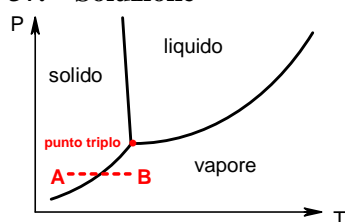
La massa molare di $C_2H_6O_2$ è: $24 + 6 + 32 = 62 \text{ g/mol}$ La massa da aggiungere è: $62 \cdot 5,376 = 333,3 \text{ g}$

Il volume è: $V = m/d = 333,3/1,1132 = 300 \text{ mL}$ quindi 0,30 L. (Risposta D)

37. Riscaldando un solido ad una pressione costante minore di quella del punto triplo, quali transizioni di fase è possibile osservare?

- A) nell'ordine, fusione ed ebollizione B) nell'ordine, ebollizione e fusione
 C) sublimazione D) fusione

37. Soluzione



A pressioni inferiori a quella del punto triplo, esistono solo solido e vapore.

Nel passaggio a pressione costante da A a B, mostrato nel grafico qui a lato, si verifica una transizione di fase diretta da solido a vapore che è chiamata sublimazione. (Risposta C)

38. Il composto A si converte in due prodotti (B e C) secondo due reazioni parallele, come schematizzato di seguito:



Le due reazioni sono del primo ordine ed hanno costante cinetica k_1 e k_2 , rispettivamente. La concentrazione di A varia quindi nel tempo seguendo la relazione:

- A) $[A] = [A]_0 - kt$ dove $k = k_1 \cdot k_2$ B) $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ dove $k = k_1 + k_2$
 C) $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ dove $k = k_1 \cdot k_2$ D) $[A] = (1/[A]_0 + kt)^{-1}$ dove $k = k_1 + k_2$

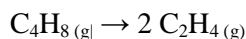
38. Soluzione

La velocità con cui A diminuisce è la somma delle due velocità con cui si trasforma in B e in C $v = v_B + v_C$

$v_B = k_B A$ $v_C = k_C A$ quindi: $v = k_B A + k_C A = (k_B + k_C) A$ se chiamiamo $k = k_B + k_C$ possiamo scrivere:

$v = k A$ da cui si ricava $\ln(A_0/A) = kt$ $A_0/A = e^{kt}$ $A = A_0 e^{-kt}$. (Risposta B)

39. Si consideri la reazione di decomposizione del ciclobutano ad etilene a 438 °C:



Che ha costante cinetica $k = 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Dopo quanto tempo la concentrazione iniziale di ciclobutano si riduce del 10%?

- A) 7 minuti e 5 secondi
- B) 75 secondi
- C) 45 secondi
- D) 4 minuti e 5 secondi

39. Soluzione

Dato che la k di velocità ha la dimensione di s^{-1} , si tratta di una reazione del primo ordine: $v = k [\text{A}]$
 infatti: $k = v/[\text{A}]$ quindi: $[k] = (\text{M/s})/\text{M} = \text{s}^{-1}$. La legge cinetica del 1° ordine è: $\ln(\text{A}_0/\text{A}) = kt$
 da cui si ricava $t = \ln(\text{A}_0/\text{A})/k = \ln(100/90)/2,48 \cdot 10^{-4}$ $t = 425 \text{ s} = 7 \text{ min } 5 \text{ s}$. (Risposta A)

40. In un sistema chiuso avviene una reazione endotermica che assorbe un calore di 24 kJ. Si vuole termostatare a 0 °C il sistema, immergendolo in un bagno d'acqua che contiene del ghiaccio (acqua e ghiaccio sono inizialmente a 0°C). Calcolare la massa di acqua necessaria per evitare che la temperatura del sistema diminuisca. Si trascurino le dispersioni. Il calore di fusione del ghiaccio è 333 J g⁻¹.

- A) circa 33 g
- B) circa 0,5 kg
- C) circa 72 g
- D) i dati forniti non sono sufficienti

40. Soluzione

Il calore di fusione è $Q = c m$ con c = calore specifico e m = massa in grammi.
 La massa di acqua che, congelando, assorbe il calore Q è: $m = Q/c = 24000/333 = 72 \text{ g}$. (Risposta C)

41. Dibromoetene e dibromopropene formano una soluzione ideale. Sapendo che la tensione di vapore delle due sostanze pure a 358 K è 22,9 kPa e 17,1 kPa, rispettivamente, determinare la pressione della miscela gassosa, costituita dai due composti in equilibrio con una soluzione in cui la frazione molare di dibromoetene è 0,60.

- A) 20,6 kPa
- B) 21,2 kPa
- C) 19,1 kPa
- D) 18,4 kPa

41. Soluzione

La tensione di vapore della soluzione è data dalla somma delle tensioni dei due componenti puri moltiplicate per la loro frazione molare. $P = x_A P_A + x_B P_B = (0,6 \cdot 22,9) + (0,4 \cdot 17,1) = 20,58 \text{ kPa}$. (Risposta A)

42. Se un gas è portato, a temperatura costante, dalla pressione di 100 kPa fino a 150 kPa, cosa si può prevedere sul suo potenziale chimico?

- A) il potenziale chimico decresce
- B) il potenziale chimico aumenta
- C) non si può prevedere il segno della variazione del potenziale chimico
- D) il potenziale chimico non cambia

42. Soluzione

Il potenziale chimico si può interpretare come energia di Gibbs molare.
 Derivando l'espressione dell'energia libera: $G = H - PV$ si ottiene: $dG = VdP - SdT$.
 A temperatura costante $dT = 0$ e quindi l'espressione precedente diventa: $dG = VdP$.
 Quindi, se la pressione cresce, cresce l'energia di Gibbs e il potenziale chimico. (Risposta B)

43. Alla pressione di 100 kPa, il grado di dissociazione del fosgene (COCl_2) in monossido di carbonio e cloro gassoso è dell'80% a 553 °C e del 91% a 603 °C. Calcolare l'entalpia standard di reazione.

A) -780 kJ mol^{-1} B) -480 kJ mol^{-1} C) 120 kJ mol^{-1} D) -120 kJ mol^{-1}

43. Soluzione

Nella reazione $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ $K_p = p(\text{CO}) p(\text{Cl}_2)/p(\text{COCl}_2)$

moli iniziali	n			
moli finali	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$	moli totali: $n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$
frazioni molari	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$\alpha/(1+\alpha)$	$\alpha/(1+\alpha)$	

$p(\text{COCl}_2) = P (1-\alpha)/(1+\alpha)$ $p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = P \alpha/(1+\alpha)$

$K_p = [P^2 \alpha^2/(1+\alpha)^2] / [P(1-\alpha)/(1+\alpha)] = P \alpha^2/(1-\alpha)(1+\alpha)$ $K_p = P \alpha^2/(1-\alpha^2)$

Con $\alpha = 0,8$ si ha: $K_{p1} = 10^5 \cdot 0,8^2/(1-0,8^2)$ $K_{p1} = 1,778 \cdot 10^5$ $T_1 = 553 + 273 = 826 \text{ K}$

$\Delta G_1^\circ = -RT_1 \ln K_{p1} = -8,31 \cdot 826 \cdot \ln(1,778 \cdot 10^5)$ $\Delta G_1^\circ = -82,976 \text{ kJ}$

Con $\alpha = 0,91$ si ha: $K_{p2} = 10^5 \cdot 0,91^2/(1-0,91^2)$ $K_{p2} = 4,817 \cdot 10^5$ $T_2 = 603 + 273 = 876 \text{ K}$

$\Delta G_2^\circ = -RT_2 \ln K_{p2} = -8,31 \cdot 876 \cdot \ln(4,817 \cdot 10^5)$ $\Delta G_2^\circ = -95,254 \text{ kJ}$

$\Delta G_1^\circ = \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ$ $\Delta G_2^\circ = \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_1^\circ}{T_1} = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_2^\circ}{T_2}$

$T_2 \Delta H^\circ - T_2 \Delta G_1^\circ = T_1 \Delta H^\circ - T_1 \Delta G_2^\circ$ $\Delta H^\circ (T_2 - T_1) = T_2 \Delta G_1^\circ - T_1 \Delta G_2^\circ$ $\Delta H^\circ = \frac{T_2 \Delta G_1^\circ - T_1 \Delta G_2^\circ}{T_2 - T_1}$

$\Delta H^\circ = \frac{-876 \cdot 82,976 + 826 \cdot 95,254}{50}$ $\Delta H^\circ = 120 \text{ kJ/mol.}$ (Risposta C)

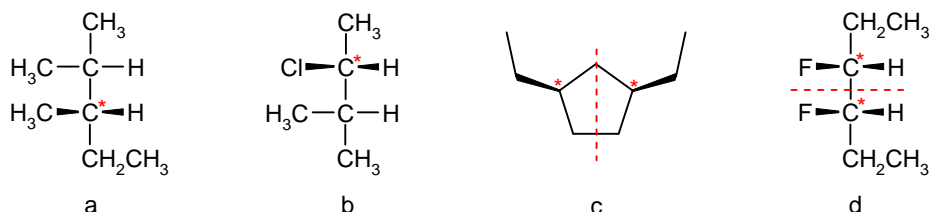
44. Individuare i composti che hanno uno stereoisomero meso:

a) 2,3-dimetilpentano, b) 2-cloro-3-metilbutano, c) 1,3-dietilciclopentano, d) 3,4-difluoroesano.

A) a, c B) a, d C) c, d D) d

44. Soluzione

Un composto meso ha più centri stereogenici, ma non è chirale a causa di una simmetria interna.



I composti *a* e *b* hanno un solo centro stereogenico e comunque non presentano simmetrie.

I composti *c* e *d* hanno due centri stereogenici, indicati con asterisco, e, se i due centri sono speculari come in figura, hanno un piano di simmetria, quindi sono composti meso. (Risposta C)

45. L'idrolisi delle ammidi catalizzata dagli acidi è un processo irreversibile. Individuare la motivazione corretta.

A) nell'ultimo stadio della reazione l'ammoniaca eliminata viene protonata

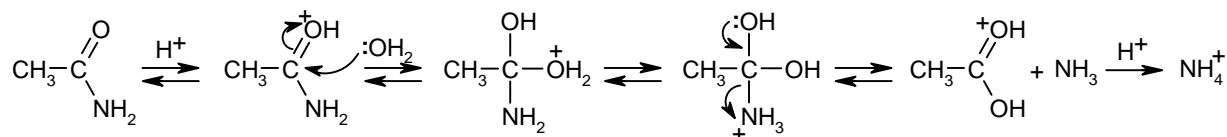
B) l'acido carbossilico formato viene protonato

C) la formazione dell'acido carbossilico è stericamente favorita

D) le idrolisi acide sono sempre processi irreversibili

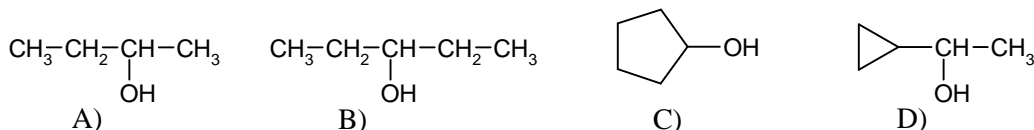
45. Soluzione

Il meccanismo dell'idrolisi acida delle ammidi è mostrato qui di seguito.



L'ultimo passaggio della reazione è del tutto spostato a destra perchè, in ambiente acido, l'ammoniaca si protona completamente. Lo ione ammonio non ha il doppietto di elettroni libero e quindi non è in grado di attaccare l'acido. Tutta la reazione è trascinata a destra. (Risposta A)

46. Quale dei seguenti alcoli secondari può essere ottenuto per reazione del formiato di etile con un eccesso di reattivo di Grignard

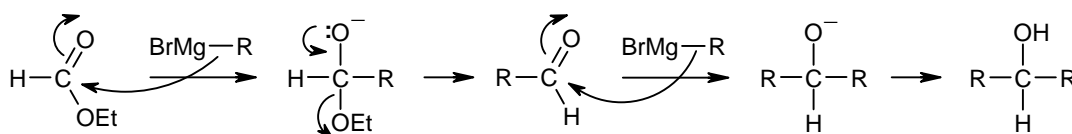


46. Soluzione

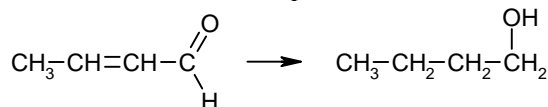
Il reattivo di Grignard attacca due volte il formiato di etile. Dal primo attacco si forma un'aldeide che è più reattiva del formiato di etile di partenza. Il secondo attacco avviene sull'aldeide che si trasforma in un alcol con due gruppi R uguali legati al carbonio che regge l'OH.

Il solo alcol che abbia due gruppi R identici legati al carbonio che regge l'OH è l'alcol B.

In A e D i gruppi R sono diversi. In C i gruppi R dovrebbero essere i due estremi della stessa catena, ma l'intermedio potrebbe essere attaccato da una catena diversa. (Risposta B)



47. Indicare l'agente riducente che deve essere utilizzato per fare avvenire la reazione:



- A) NaBH_4 B) H_2 , nickel Raney C) LiAlH_4 D) Na , $\text{NH}_3(l)$

47. Soluzione

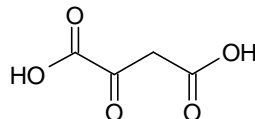
In questa reazione vengono ridotti entrambi i gruppi funzionali, l'aldeide e il doppio legame.

Sia NaBH_4 che LiAlH_4 sono in grado di ridurre l'aldeide ad alcol, ma non riducono il doppio legame.

Na in NH_3 liquida riduce gli alchini ad alcheni.

H_2 e catalizzatore è il solo reattivo che riduce sia il doppio legame sia, più lentamente, le aldeidi. (Risposta B)

48. I valori di pK_a dell'acido ossalacetico sono 2,22 e 3,98. Indicare il gruppo carbossilico più acido e perché.



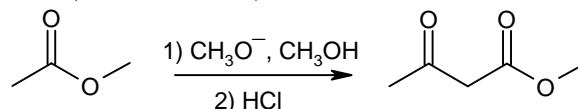
- A) il carbossile adiacente al carbonile chetonico a causa dell'effetto induttivo di quest'ultimo.
 B) il carbossile adiacente al carbonile chetonico per effetto di un legame idrogeno intramolecolare.
 C) il carbossile adiacente al metilene perché stericamente meno impedito
 D) il carbossile adiacente al metilene a causa dell'effetto induttivo di quest'ultimo

48. Soluzione

Gli acidi carbossilici sono più acidi se, alle spalle, hanno un sostituente elettronattrattore che rende più stabile la carica negativa del carbossilato permettendogli di resistere senza protonarsi fino a pH più acidi.

Il carbonile, alle spalle del carbossile, ne aumenta l'acidità per effetto induttivo. (Risposta A)

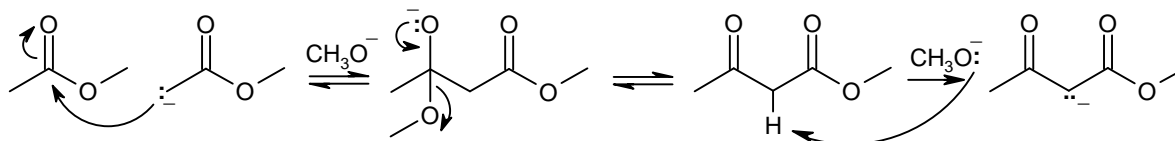
49. Perché la condensazione di Claisen va a completezza solo se si mette a reagire un estere con almeno due idrogeni α e una quantità equivalente (e non catalitica) di base?



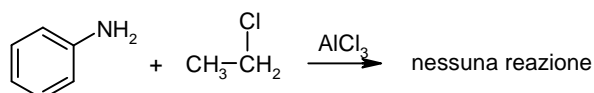
- A) nell'ultimo stadio della reazione viene rimosso quantitativamente un protone dal β -chetoestere, che sposta la reazione a destra
 B) per ragioni steriche la base ha più accessibilità al carbonio α dell'estere
 C) l'effetto elettron-attrattore del carbonile estereo aumenta, stabilizzando il prodotto
 D) il carbonile estereo risulta più elettrofilo e l'equilibrio si sposta a destra

49. Soluzione

Tutti i passaggi della condensazione di Claisen sono reazioni di equilibrio spostate verso sinistra. La reazione ha successo solo perché l'ultimo passaggio è del tutto spostato a destra dato che è una reazione acido base tra un metossido (pK_a 17) e l'estere acetacetico che ha un idrogeno in alfa acido (pK_a 13). Quest'ultima reazione trascina a destra tutte le altre per azione di massa. (Risposta A)



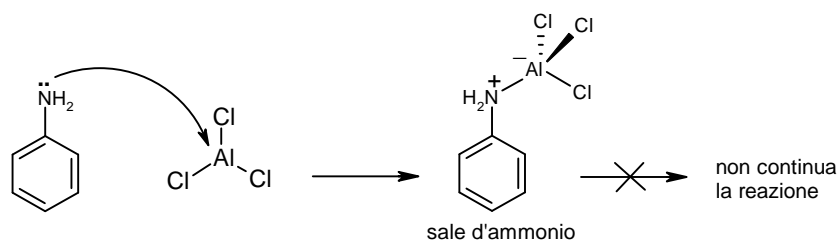
50. Perché l'anilina non subisce le reazioni di alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts?



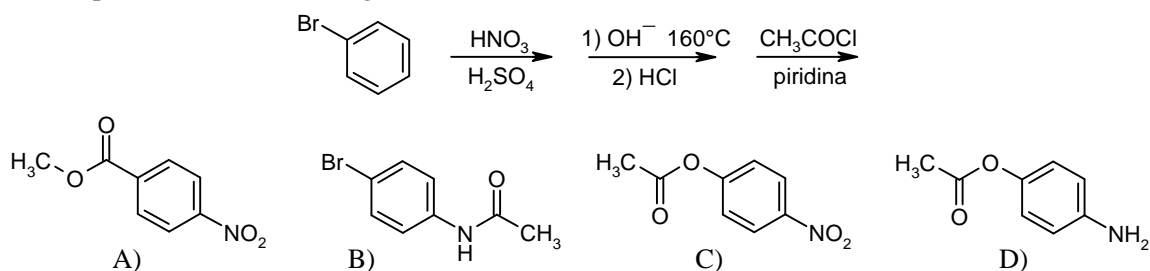
- A) il gruppo NH_2 è un sostituito fortemente disattivante
 B) la reazione di alchilazione o acilazione avviene preferenzialmente sul gruppo NH_2
 C) il doppietto elettronico sull'azoto è responsabile della formazione di un complesso acido-base di Lewis con l' $AlCl_3$, che altera gli effetti elettronici del gruppo NH_2
 D) il doppietto elettronico sull'azoto è responsabile della formazione di un complesso acido-base di Lewis con l' $AlCl_3$ che impedisce la reazione per ingombro sterico

50. Soluzione

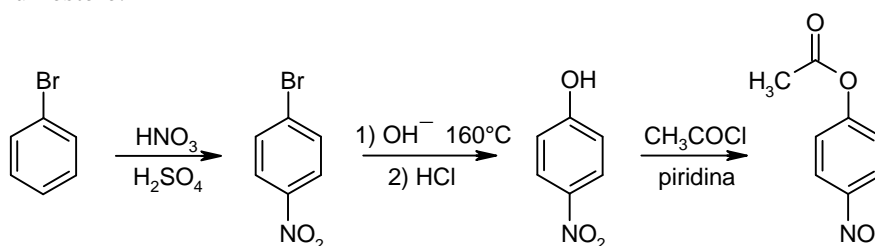
L'anilina è fortemente attivata nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica perché il gruppo amminico può donare elettroni all'anello per risonanza. Nelle reazioni di Friedel-Crafts, però, è necessario un acido di Lewis come $AlCl_3$ per generare la specie reattiva, cioè per trasformare il cloruro alchilico in carbocatione, ma $AlCl_3$ reagisce anche con l'anilina, leggermente basica, per dare il corrispondente sale d'ammonio. Questo ha una carica positiva sull'azoto che disattiva fortemente l'anello. Per questo motivo l'anilina non può dare le reazioni di Friedel-Crafts. (Risposta C)



51. Indicare il prodotto finale della seguente serie di reazioni.

**51. Soluzione**

La nitrazione del bromobenzene è orientata in posizione para (e in parte in orto). La reazione successiva è una sostituzione nucleofila aromatica e porta al para-nitrofenolo. Nell'ultima reazione si ha l'acilazione del gruppo OH con la sintesi di un estere. (Risposta C)



52. Perché, rispetto alla pirrolidina, il pirrolo ha un momento dipolare orientato in senso opposto, che indica un eccesso di densità elettronica sui carboni dell'anello aromatico.



- A) l'aromaticità del pirrolo inverte l'effetto induttivo dell'azoto.
 B) nel pirrolo l'effetto elettron-donatore per risonanza dell'azoto sovrasta il suo effetto induttivo elettron-attrattore
 C) nel pirrolo l'effetto induttivo elettron-donatore dell'azoto sovrasta il suo effetto elettron-attrattore per risonanza
 D) l'ibridazione sp^2 dell'azoto nel pirrolo diminuisce la sua elettronegatività, rendendo il doppietto più disponibile ad essere condiviso con l'anello

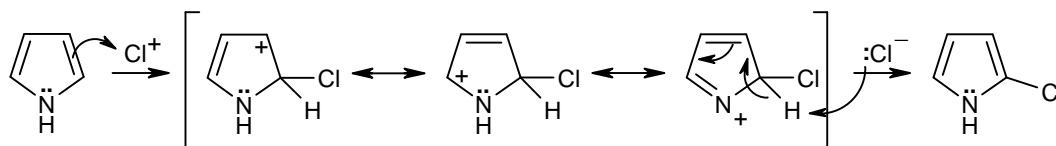
52. Soluzione

Nella pirrolidina (la molecola sulla destra), l'azoto, più elettronegativo del carbonio, genera una parziale carica positiva nell'anello per effetto induttivo.

Nel pirrolo, l'azoto dona elettroni all'anello per risonanza e questo domina sull'effetto induttivo, portando una parziale carica negativa su tutti e quattro i carboni dell'anello. (Risposta B)

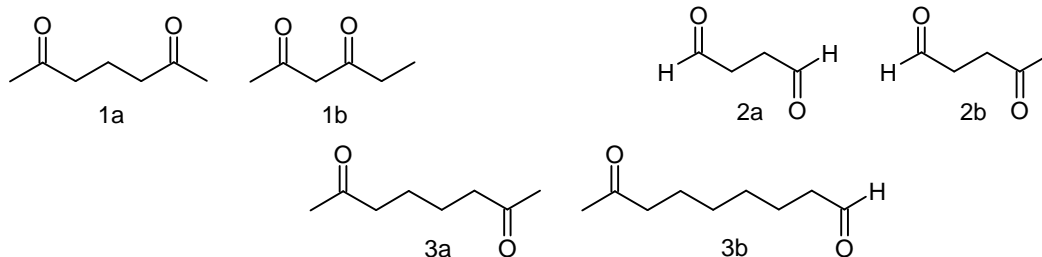


Il pirrolo reagisce con gli elettrofili nelle posizioni 2 e 5, cioè nelle posizioni adiacenti all'azoto, che sono quelle estreme del diene dell'anello perché l'intermedio positivo è stabilizzato da tre forme limite di risonanza.



In caso di attacco sulle posizioni 3 e 4, invece, l'intermedio è stabilizzato solo da due forme limite di risonanza.

53. Le coppie di composti dicarbonilici che seguono possono dare addizione aldolica intramolecolare in presenza di OH^- . Quale composto, in ciascuna coppia, fornisce più facilmente un prodotto di addizione intramolecolare?

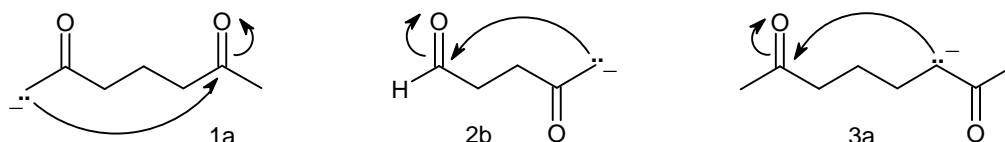


- A) 1a, 2a, 3b B) 1a, 2b, 3b C) 1b, 2a, 3a D) 1a, 2b, 3a

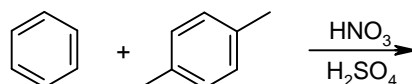
53. Soluzione

L'addizione aldolica avviene tra un carbonio alfa e il carbonile di un'aldeide, l'addizione al carbonile di un chetone è più lenta. Se la reazione è intramolecolare, è favorita quella che chiude un anello a cinque o sei termini. Nella prima coppia 1a è favorita perché può chiudere un anello a sei termini (1b ne può chiudere uno a 4 termini). Nella seconda coppia 2b è favorita perché può chiudere un anello a 5 termini (2a ne può chiudere uno a 3 termini). Nella terza coppia 3a è favorita perché può chiudere un anello a 5 termini (3b ne può chiudere uno a 7 termini).

(Risposta D)



54. Una miscela di 0,10 mol di benzene e 0,10 mol di p-xilene è messa a reagire, in condizioni di nitrato, con 0,10 mol di ione nitronio fino a che tutto il nitronio abbia reagito. Si ottengono due prodotti: 0,02 mol di uno e 0,98 mol dell'altro. Qual è il prodotto più abbondante e perché?



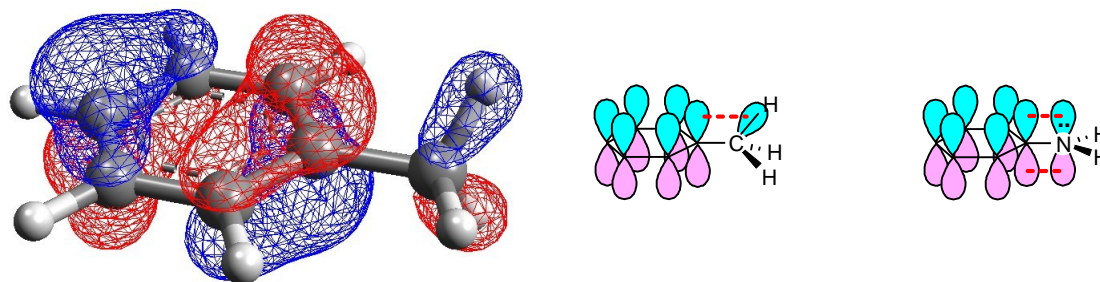
- A) nitrobenzene, per ragioni di ingombro sterico
 B) nitrobenzene, per la maggiore reattività del benzene rispetto al p-xilene nelle sostituzioni elettrofile aromatiche
 C) 1,4-dimetil-2-nitrobenzene, per la maggiore reattività del p-xilene rispetto al benzene nelle sostituzioni elettrofile aromatiche
 D) 1,4-dimetil-2-nitrobenzene, per l'instaurarsi di legami idrogeno intramolecolari

54. Soluzione

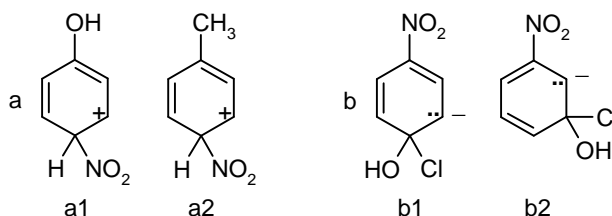
Gli alchil-benzene sono circa 20 volte più reattivi del benzene nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

Il para xilene ha due sostituenti alchilici e quindi è ancora più favorito. (Risposta C)

Il carbonio benilico (a differenza di N e O) non ha elettroni di non legame da donare all'anello, ma può comunque donare elettroni grazie ad una strana sovrapposizione tra orbitali sp^3 del carbonio benilico e orbitali 2p pigreco del sistema di doppi legami dell'anello. Questa sovrapposizione è chiamata iperconiugazione ed è meno efficace della normale coniugazione tra orbitali 2p pigreco di non legame dell'azoto dell'anilina con i 2p pigreco del carbonio dell'anello. Nella figura qui sotto sulla sinistra è mostrato l'orbitale HOMO del toluene calcolato con ArgusLab. Si vede che si estende anche a due orbitali sp^3 del metile sostituente.



55. Qual è lo ione più stabile in ciascuna coppia?



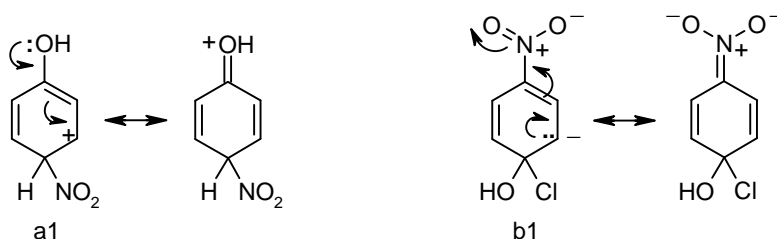
- A) a1 e b2 B) a2 e b2 C) a1 e b1 D) a2 e b1

55. Soluzione

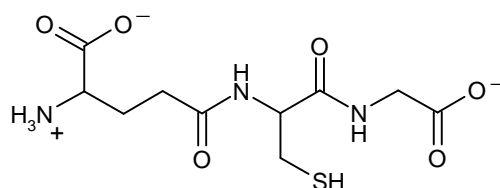
Gli ioni più stabili sono a1 e b1.

In a1 l'ossigeno del fenolo stabilizza per risonanza la carica positiva che si genera nell'anello in un attacco para di nitrato, mentre il CH_3 del toluene può stabilizzare quella carica solo per iperconiugazione.

In b1 il nitrogruppo stabilizza per risonanza la carica negativa che si genera nell'anello in un attacco para di sostituzione nucleofila aromatica. Se l'attacco fosse in meta non potrebbe stabilizzarla. (Risposta C)



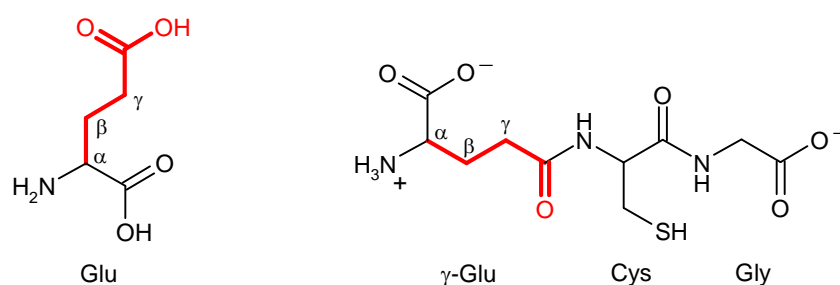
56. Il glutatone è un tripeptide formato da acido glutammico, cistina e glicina. Cosa c'è di inusuale nella sua struttura?



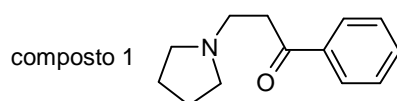
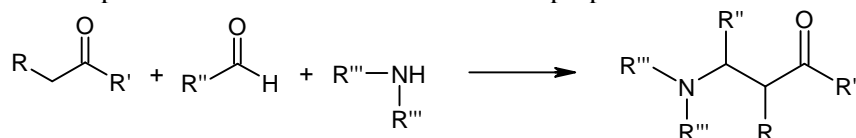
- A) il residuo di cisteina è in forma ridotta
 B) il residuo di acido glutammico è connesso alla cisteina attraverso il carbossile in catena laterale
 C) il tripeptide ha carica netta negativa
 D) l'assenza di un ulteriore legame peptidico

56. Soluzione

L'acido glutammico sulla sinistra del tripeptide è legato al gruppo amminico della cisteina con il suo carbossile in catena laterale (in posizione gamma). Il glutatone così ha la struttura γ Glu-Cys-Gly. (Risposta B)

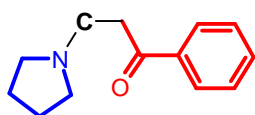


57. La reazione di Mannich è la reazione tra un composto carbonilico enolizzabile (nucleofilo) e uno ione immonio (elettrofilo) generato in situ a partire da un'aldeide e da un'ammina secondaria. Individuare i reattivi necessari per generare il composto 1 tramite lo schema di Mannich proposto.



- A) benzoato di metile, formaldeide e pirrolidina
 B) acetofenone, formaldeide e pirrolidina
 C) acetofenone, acetaldeide e pirrolidina
 D) acetofenone, formaldeide e dietilammina

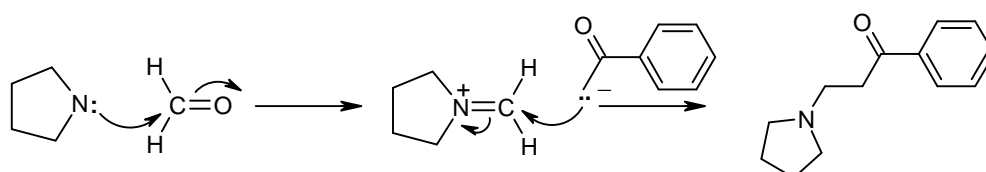
57. Soluzione



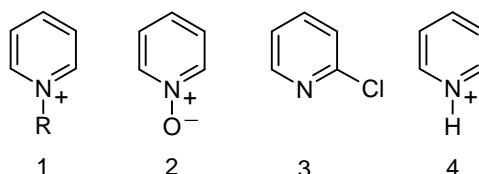
Analizzando i frammenti che costituiscono il composto 1, si individuano tre molecole. Sulla destra, in rosso, c'è il composto carbonilico enolizzabile (acetofenone) che, come anione, attacca il carbonile dello ione immonio.

Al centro, in nero, c'è l'aldeide (formaldeide) che reagendo con l'ammina forma lo ione immonio ed è costituita da un solo carbonio.

A sinistra, in blu, c'è l'ammina (pirrolidina) che deve attaccare l'aldeide e formare lo ione immonio. (Risposta B)



58. La piridina è meno reattiva del benzene nei confronti della sostituzione elettrofila aromatica, ma è possibile aumentarne la reattività trasformandola temporaneamente in un suo derivato. Identificare quale, tra quelli proposti, è il derivato più reattivo.



- A) 1, per l'effetto elettron-donatore del gruppo alchilico R
 B) 2, per l'effetto elettron-donatore dell'ossigeno
 C) 3, per l'effetto elettron-donatore del cloro
 D) 4, per l'effetto della protonazione dell'azoto

58. Soluzione

La risposta è immediata perché si nota che un eventuale attacco in para all'anello porterebbe un'ulteriore carica positiva sull'azoto nelle molecole 1, 2 e 4. Nella molecola 2, però, l'ossigeno può donare all'azoto il suo doppietto per risonanza, stabilizzando l'intermedio di reazione come è mostrato qui sotto.

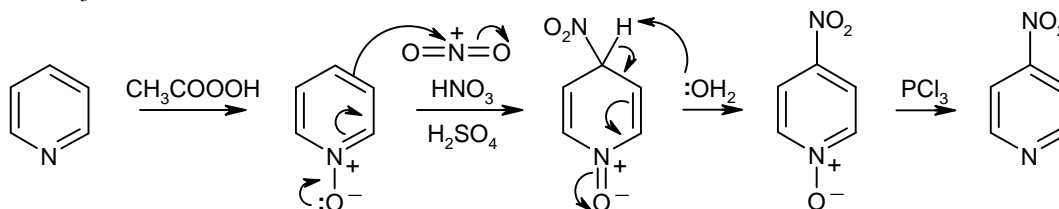
La molecola 3 è comunque non reattiva perché il cloro disattiva l'anello con la sua elettronegatività e inoltre l'azoto può comunque protonarsi durante la reazione come nella molecola 4. (Risposta B)

La piridina è basica perché il doppietto di non legame dell'azoto non è coinvolto nell'aromaticità dell'anello. Anche nell'anilina l'azoto è basico, ma è in posizione benzilica e può donare il doppietto all'anello per risonanza, per questo l'anilina è molto attivata per le reazioni di SEA (sostituzione elettrofila aromatica).

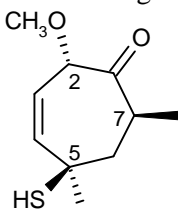
La piridina, invece, è disattivata a causa dell'elettronegatività dell'azoto. Inoltre, essendo basica, si disattiva ulteriormente in ambiente acido legandosi ad H^+ o agli acidi di Lewis usati come catalizzatori.

La piridina N-ossido, invece, può subire attacco para, perché l'ossigeno può donare elettroni all'azoto positivo nell'intermedio della reazione.

Dato che la piridina N-ossido si può ottenere per ossidazione con acido perossiacetico, è un utile intermedio per ottenere piridine para sostituite. Alla fine della reazione l'ossigeno dell'N-ossido può essere eliminato per riduzione con PCl_3 .

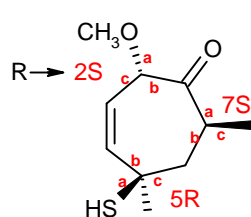


59. Determinare la configurazione assoluta dei centri stereogenici nel seguente composto.



- A) 2R, 5S, 7R B) 2S, 5R, 7S C) 2S, 5S, 7R D) 2R, 5R, 7S

59. Soluzione

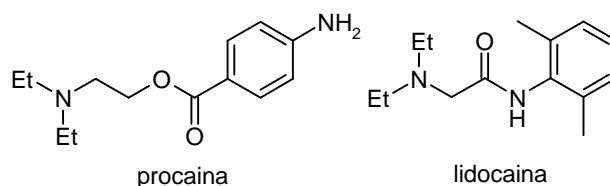


Per attribuire la configurazione R,S ad un carbonio bisogna numerare i 4 sostituenti con le lettere *a, b, c, d* partendo da quello a maggior priorità secondo le regole CIP.

Se il sostituente a minor priorità *d* è lontano da noi, basta leggere la rotazione dei sostituenti *a, b, c* (immaginati come i raggi di un volante). La configurazione è R se il volante ruota a destra, è S se ruota a sinistra. Questo accade sui carboni 5 e 7 dove le rotazioni sono 5R e 7S.

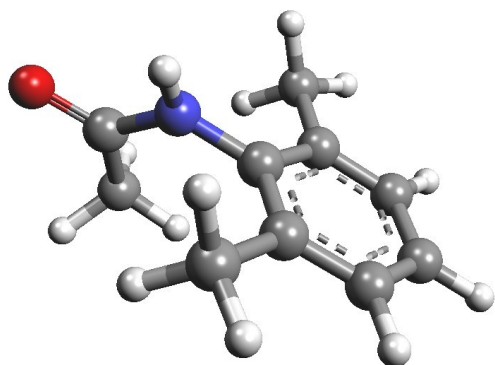
Se il sostituente *d* è diretto verso di noi (come sul carbonio 2 dove l'idrogeno sottointeso è diretto verso di noi) la rotazione *a-b-c* che si legge va capovolta. In questo caso la rotazione R va rovesciata e si ottiene 2S. Abbiamo, quindi: 2S, 5R, 7S. (Risposta B)

60. L'anestetico locale procaina è soggetto ad una rapida idrolisi enzimatica, mentre la lidocaina ha una maggiore resistenza all'idrolisi. Quale delle seguenti caratteristiche strutturali può ragionevolmente spiegare il comportamento della lidocaina?



- A) la possibilità di formare un legame a idrogeno intramolecolare
 B) la differente posizione del gruppo carbonilico sulla catena
 C) la presenza di un gruppo ammidico e l'ingombro sterico dei due gruppi metilici sull'anello aromatico
 D) l'assenza del gruppo amminico sull'anello aromatico

60. Soluzione



Il legame ammidico è più forte di quello estereo e viene idrolizzato molto più lentamente perché l'azoto è meno elettronegativo dell'ossigeno e produce sul carbonio del carbonile una carica positiva minore. Anche l'ingombro sterico dei due metili dell'anello benzenico ostacola l'idrolisi dell'ammide. (Risposta C)

Infine c'è un altro fattore da considerare. Osservando la struttura della molecola simile alla lidocaina mostrata qui a lato (generata da ArgusLab), si vede che il carbonile, a causa dell'ingombro sterico, non rimane nel piano dell'anello e così si perde la coniugazione dell'azoto con il sistema π dell'anello. L'azoto, quindi, può donare elettroni per risonanza solo al carbonile e così ne abbassa la reattività e rende l'ammide più resistente all'idrolisi.

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato