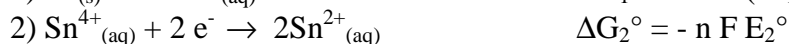


42th IChO 2010

Soluzioni preliminari dei Problemi Preparatori

Problema 1) Costante di equilibrio

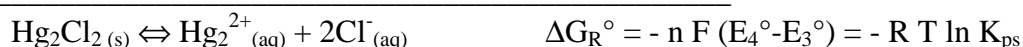
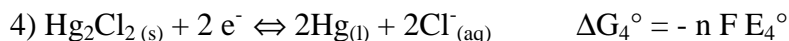
a) La costante di equilibrio K_{eq} (a 298 K) per la reazione $\text{Sn}_{(s)} + \text{Sn}^{4+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$ si può ricavare così (ricordando che $0.0591 = \ln 10 R T / F$)



da cui $\ln K_{eq} = n F (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) / (R T) \Rightarrow$

$$K_{eq} = 10^{(n (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) / 0.0591)} = 10^{(2 (0.15 + 0.14) / 0.0591)} = 6.4 \cdot 10^9$$

b) Per calcolare la solubilità di Hg_2Cl_2 in acqua (a 298 K) occorre calcolare prima la costante del prodotto delle solubilità (costante di equilibrio) K_{ps} (a 298 K) $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$



da cui

$$\ln K_{ps} = n F (E_4^{\circ} - E_3^{\circ}) / (R T) \Rightarrow K_{ps} = 10^{(n (E_4^{\circ} - E_3^{\circ}) / 0.0591)} = 10^{(2 (0.27 - 0.79) / 0.0591)} = 2.53 \cdot 10^{-18}$$

$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2 = S (2S)^2 = 4S^3 = 2.53 \cdot 10^{-18}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.53 \cdot 10^{-18}}{4}} = 8.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

c) Per calcolare la f.e.m. (ΔE) generata dalla pila a combustibile $\text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (noto il ΔG_R°) è sufficiente usare la seguente formula (già utilizzata al punto (a))

$$\Delta G_R^{\circ} = - n F \Delta E \Rightarrow$$

$$\Delta E = - \Delta G_R^{\circ} / (n F) = - (-237100 \text{ J/mol}) / (2 \cdot 96485 \text{ C/mol}) = 1.23 \text{ V}$$

Soluzione proposta da Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 2) Velocità del suono

a) L'energia cinetica di una mole di gas (la massa è pari a M) è data da $E = 1/2 M v^2$

ma vista la definizione di $C_{v,m}$ anche da $E = 3/2 R T$

avremo che $E = 1/2 M v^2 = 3/2 R T$

da cui ricaviamo la velocità quadratica media del gas

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

b) La velocità del suono v_s è proporzionale alla velocità quadratica media v , la costante k di proporzionalità si ricava dai dati (occorre ricordare che la massa M è in kg)

$$v(\text{He}) = (3 \cdot 8.314 \cdot 298 / 0.004)^{1/2} = 1363 \text{ m/s}$$

$$v_s(\text{He}) = k \cdot v(\text{He}) = 1007 \text{ m/s}$$

$$\text{da cui } k = 1007/1363 = 0.739$$

$$v(\text{Ar}) = (3 \cdot 8.314 \cdot 298 / 0.040)^{1/2} = 431 \text{ m/s}$$

$$v_s(\text{Ar}) = k \cdot v(\text{Ar}) = 319 \text{ m/s}$$

$$\text{da cui } k = 319 / 431 = 0.740$$

per ricavare $v_s(\text{Ne})$ calcolo prima $v(\text{Ne}) = (3 \cdot 8.314 \cdot 298 / 0.0202)^{1/2} = 607 \text{ m/s}$ e poi

$$v_s(\text{Ne}) = k \cdot v(\text{Ne}) = 0.740 \cdot 607 \text{ m/s} = 449 \text{ m/s}$$

Soluzione proposta da Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 3) Strutture dei nanomateriali

a) Calcolare l'area della superficie di un fullerene di n carboni.

Il fullerene è composto di pentagoni ed esagoni di lato l e area

$$A_p = p a/2 \quad A_p = \frac{5 l \cdot 0,688 l}{2} \quad \text{per } l = 1,4 \text{ \AA} \text{ si ha } A_p = 3,37 \text{ \AA}^2 \text{ (area del pentagono)}$$

$$A_e = p a/2 \quad A_e = \frac{6 l (\sqrt{3}/2) l}{2} \quad \text{per } l = 1,4 \text{ \AA} \text{ si ha } A_e = 5,092 \text{ \AA}^2 \text{ (area dell'esagono)}$$

In un fullerene composto di n carboni, C_n, la superficie ha un'area di

$$A_f = 12 A_p + (n/2 - 10) A_e \quad A_f = 12 A_p - 10 A_e + n/2 A_e$$

Sostituendo i valori trovati prima di A_p e A_e si ottiene:

$$\text{In angstrom} \quad A_f = 2,546 n - 10,48 \text{ \AA}^2$$

$$\text{In nm} \quad A_f = (2,546 n - 10,48) 10^{-2} \text{ nm}^2 \text{ (area della superficie del fullerene)}$$

b) Calcolare il raggio del fullerene immaginando che abbia una struttura sferica.

$$\text{La superficie della sfera è } A = 4\pi r^2 \quad \text{quindi il raggio vale } r = \sqrt{A/4\pi}$$

$$\text{Sostituendo all'area A della sfera quella del fullerene } A_f \text{ si ottiene } r = \sqrt{0,203n - 0,834} \text{ \AA}$$

$$\text{In nanometri } r = \sqrt{0,203 n - 0,834} 10^{-1} \text{ nm (raggio del fullerene C}_n\text{)}$$

c) Calcoliamo la densità del fullerene $d = \text{massa} / \text{volume} \text{ g/cm}^3$

$$\text{massa} = n P A / N \quad \text{massa} = n 12 / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ g} \quad \text{massa} = n 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{volume} = 4/3 \pi r^3 \quad \text{volume} = 4,187 (0,203 n - 0,834)^{3/2} 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$d = \frac{1,99 n}{4,187 (0,203 n - 0,834)^{3/2}} \quad d = \frac{4,75 n}{(0,203 n - 0,834)^{3/2}}$$

Questa espressione può essere semplificata se n è abbastanza grande perché si può trascurare il fattore additivo -0,834 rispetto a 0,203 n. Si ottiene così l'espressione semplificata:

$$d = \frac{4,75 n}{0,203^{3/2} n^{3/2}} \quad \text{cioè} \quad d = \frac{51,9}{\sqrt{n}}$$

Da cui si ricavano le dimensioni (numero di carboni) del fullerene che ha densità d:

$$n = (51,9/d)^2 \quad n = 2690/d^2$$

Dato che l'aria ha 80% di N₂ e 20% di O₂,

ha un peso molecolare medio di $0,8 \cdot 28 + 0,2 \cdot 32 = 28,8 \text{ g/mol}$.

Le moli contenute in 1 L di aria ad 1 atm e 300 K sono:

$$n = 1 / 0,0821 \cdot 300 = 0,0406 \text{ mol/L} \quad \text{che corrispondono a } 0,0406 \cdot 28,8 = 1,169 \text{ g/L}$$

La densità dell'aria è quindi $d = 1,169 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

Perché il fullerene galleggi nell'aria deve avere una densità minore o uguale a quella dell'aria.

Il numero minimo di carboni di un tale fullerene si ricava da

$$n = 2690/d^2 \quad n = 2690 / (1,169 \cdot 10^{-3})^2 \quad n = 1970 \cdot 10^6 \quad n = 1,97 \cdot 10^9 \text{ (un valore un po' alto..)}$$

$$\text{Il raggio di questo fullerene minimo si ricava da } r = \sqrt{0,203 n} 10^{-1} \text{ nm} \quad r = 2,0 \cdot 10^3 \text{ nm}$$

Soluzione proposta da Mauro Tonellato

ITIS Natta di Padova

Problema 3) Strutture di nanomateriali

a) la superficie del fullerene può essere calcolata come somma delle aree dei pentagoni A_p e degli esagoni A_e che lo costituiscono ($l = 0.14 \text{ nm}$)

$$A_p = \frac{5}{4} \cdot \cot\left(\frac{p}{5}\right) \cdot l^2 \approx 1.72 \cdot l^2$$

$$A_e = \frac{3}{2} \cdot \cot\left(\frac{p}{6}\right) \cdot l^2 \approx 2.60 \cdot l^2$$

$$A = 12 A_p + (n/2 - 10) A_e \approx 12 \cdot 1.72 \cdot l^2 + (n/2 - 10) \cdot 2.60 \cdot l^2 = (0.4045 + 0.02548 n - 0.5096) \text{ nm}^2$$

$$A = (0.02548 n - 0.1051) \text{ nm}^2$$

b) il raggio del fullerene, visto come una sfera, può essere così calcolato:

$$A = 4 \pi r^2 = (0.02548 n - 0.1051) \text{ nm}^2 \quad \text{da cui}$$

$$r = \sqrt{\frac{(0.02548 n - 0.1051)}{4\pi}} \text{ nm}$$

c) la densità dell'aria, supposta come miscela di gas ideali con massa molare media M_a , può essere così calcolata

$$M_a = \chi(\text{O}_2) M(\text{O}_2) + \chi(\text{N}_2) M(\text{N}_2) = 0.80 \cdot 28 + 0.20 \cdot 32 + 0.01 \cdot 40 = 28.8 \text{ g/mol} = 0.0288 \text{ kg/mol}$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{P \cdot M_a}{R \cdot T} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0.0288 \text{ kg/mol}}{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 300 \text{ K}} = 1.17 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1170 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

la densità del fullerene si otterrà dividendo la sua massa per il suo volume (supposto sferico)

$$d = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot 12 / 6.022 \cdot 10^{23}}{4/3 \cdot \pi \cdot \left(\sqrt{(0.02548 \cdot n - 0.1051)/(4\pi)} \cdot 10^{-9}\right)^3} = 1170 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

operando con un foglio elettronico con il metodo delle approssimazioni successive si avrà che n è pari a

$$n = 1.98 \cdot 10^9$$
$$r = 2.00 \cdot 10^3 \text{ nm}$$

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 4) Stati vibrazionali del Cl₂

a) La differenza di frequenza tra due picchi che corrispondono a due successivi stati vibrazionali del cloro si ricava dalla figura osservando che tra 68,3 e 73,5 ci sono 10 tacche.

Quindi 10 tacche corrispondono a $5,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Una tacca corrisponde a 520 cm^{-1} e corrisponde alla differenza di energia tra due livelli vibrazionali.

Questa frequenza corrisponde ad una lunghezza d'onda $\lambda = 1/520 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

La frequenza ν si ricava dalla relazione $\nu = c/\lambda$

$$\nu = 300 \cdot 10^6 \text{ m/s} / 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad \nu = 156 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

L'energia è data dalla relazione di Planck $E = h\nu$

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 156,3 \cdot 10^{11} \quad E = 1035,6 \cdot 10^{-23} \text{ J/molecola}$$

$E = 1,036 \cdot 10^{-23} \text{ kJ/molecola}$ moltiplicando questo valore per il numero di Avogadro si ottiene:

$$E = \mathbf{6,24 \text{ kJ/mol}}$$
 (energia della transizione vibrazionale del Cl₂)

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 4) Stati vibrazionali di Cl₂

a) la differenza di energia fra due livelli adiacenti, in base allo spettro di fluorescenza, è di circa $0.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (numero d'onda), equivalente ad una lunghezza d'onda

$$\lambda = 1 / 0.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

quindi l'energia, per un numero di Avogadro di molecole, sarà data dall'equazione di Plank

$$E_v = h \cdot \nu \cdot N = h \cdot \frac{c}{l} \cdot N = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3.000 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{2 \cdot 10^{-5} \text{ m}} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 6000 \text{ J/mol} = 6 \text{ kJ/mol}$$

$E_v = 6 \text{ kJ/mol}$

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 5) Spettroscopia Raman

a) Calcolare il rapporto tra le masse ridotte di H₂, N₂, O₂.

Vale la relazione $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ da cui $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

nel caso di due masse identiche ($m_1 = m_2$) si ha

$$m = \frac{m m}{m + m} = \frac{m^2}{2m} \quad \text{quindi} \quad m = m/2$$

$$m(\text{H}_2) = 1,01/2 = 0,505 \quad m(\text{N}_2) = 14,01/2 = 7,005 \quad m(\text{O}_2) = 16,00/2 = 8,00$$

Le tre masse ridotte stanno quindi nel rapporto

$$m(\text{H}_2) : m(\text{N}_2) : m(\text{O}_2) \quad \mathbf{1 : 13,87 : 15,84}$$

b) Calcolare la frequenza e il numero d'onda di una luce verde di 500 nm.

La frequenza si ottiene dalla relazione $\lambda = c/\nu$ da cui $\nu = c/\lambda$ $\nu = 300 \cdot 10^6 \text{ m/s} / 500 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
 $\nu = \mathbf{6,00 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}$

Il numero d'onda (ν_n) in cm^{-1} si ottiene dal reciproco della lunghezza d'onda

$$\lambda = 500 \text{ nm} \quad \lambda = 500 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad \nu_n = 1/500 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad \nu_n = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} = 20000 \text{ cm}^{-1}$$

$$n_n = \mathbf{20000 \text{ cm}^{-1}}$$

c) Calcolare la frequenza di scattering quando si irradia una molecola H₂ con luce laser di 500 nm.

Si sa che la transizione di H₂ assorbe ad una frequenza di 4160 cm^{-1} .

Sapendo che vale la relazione $E_{\text{laser}} = E_{\text{transizione}} + E_{\text{scattering}}$ quindi $E_{\text{sc}} = E_{\text{las}} - E_{\text{tr}}$

$$\text{quindi} \quad \nu_{\text{sc}} = \nu_{\text{las}} - \nu_{\text{tr}} \quad \nu_{\text{sc}} = 20000 - 4160 \quad \nu_{\text{sc}} = 15840 \text{ cm}^{-1} \quad \lambda(\text{cm}) = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

$$\text{da cui} \quad \lambda = 631 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad \lambda = 631 \text{ nm}$$

La frequenza di scattering cercata è $\mathbf{l = 631 \text{ nm}}$

d) Calcolare l'energia della transizione di O₂ tra $n = 0$ e $n = 1$ sapendo che la costante di forza di O₂ è doppia di quella di H₂.

$$k_{\text{O}_2} = 2 k_{\text{H}_2} \quad E_{\text{H}_2} = \text{cost} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{H}_2}}} \quad E_{\text{O}_2} = \text{cost} \sqrt{\frac{2k}{m_{\text{O}_2}}} \quad E_{\text{O}_2} = \text{cost} \sqrt{\frac{2k}{15,84 m_{\text{H}_2}}}$$

$$E_{\text{O}_2} = \sqrt{\frac{2}{15,84}} \text{cost} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{H}_2}}} \quad \text{quindi sostituendo si ha} \quad E_{\text{O}_2} = \sqrt{\frac{2}{15,84}} E_{\text{H}_2}$$

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{H}_2} \cdot 0,3553 \quad \text{quindi} \quad \nu_{\text{O}_2} = \nu_{\text{H}_2} \cdot 0,3553 \quad \nu_{\text{O}_2} = 4160 \cdot 0,3553 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_{\text{O}_2} = 1478 \text{ cm}^{-1}$$

L'energia della transizione di O₂ è $\mathbf{n_{O_2} = 1478 \text{ cm}^{-1}}$

Calcolare anche la lunghezza d'onda dello scattering Raman per questa transizione irraggiando con luce laser di 500 nm.

Applicando la relazione $\nu_{\text{sc}} = \nu_{\text{las}} - \nu_{\text{tr}}$ si ha $\nu_{\text{sc}} = 20000 - 1478$ $\nu_{\text{sc}} = 18522 \text{ cm}^{-1}$

$$\lambda(\text{cm}) = 5,399 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \quad \text{quindi} \quad \lambda = 540 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

La lunghezza d'onda dello scattering è $\mathbf{l = 540 \text{ nm}}$

Soluzione proposta da Mauro Tonellato

ITIS Natta di Padova

Problema 5) Spettroscopia Raman

a) applicando l'equazione per il calcolo della massa ridotta

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{nel caso } m_1 = m_2 \text{ avremo} \quad m = \frac{m^2}{2m} = \frac{m}{2}$$

quindi $\mu(\text{H}_2) = 0.5 \text{ u}$ $\mu(\text{N}_2) = 7.0 \text{ u}$ $\mu(\text{O}_2) = 8 \text{ u}$

per cui $\mu(\text{H}_2) : \mu(\text{N}_2) : \mu(\text{O}_2) = 0.5 \text{ u} : 7.0 \text{ u} : 8.0 \text{ u}$

$$\mu(\text{H}_2) : \mu(\text{N}_2) : \mu(\text{O}_2) = 1 : 14 : 16 \quad (\text{rapporto uguale alle masse atomiche})$$

b) per la radiazione con $\lambda = 500 \text{ nm} = 5.00 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ avremo

$$\bar{\nu} = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.000 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5.00 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 6.00 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 6.00 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5.00 \cdot 10^{-5} \text{ cm}} = 2.00 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} = 20000 \text{ cm}^{-1}$$

c) la lunghezza d'onda si calcolerà dall'energia della radiazione Raman emessa, ottenuta per differenza fra l'energia incidente e l'energia fra i due livelli vibrazionali,

$$\Delta E = E_{inc} - E_{vib} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{inc}} - h \cdot c \cdot \bar{\nu}_{vib} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}_{inc} - h \cdot c \cdot \bar{\nu}_{vib} = h \cdot c \cdot (\bar{\nu}_{nci} - \bar{\nu}_{vib}) = h \cdot c \cdot \bar{\nu}_R$$

da cui $\bar{\nu}_R = (\bar{\nu}_{nci} - \bar{\nu}_{vib}) = (20000 - 4160) \text{ cm}^{-1} = 15840 \text{ cm}^{-1}$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{15860 \text{ cm}^{-1}} \cdot \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = 631 \text{ nm}$$

d) per la molecola di H_2 ricavo

$$\Delta E_{1 \rightarrow 0, H} = \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{k_H}{m_H}} \frac{3}{2} - \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{k_H}{m_H}} \frac{1}{2} = \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{k_H}{m_H}} \Rightarrow \sqrt{k_H} = \frac{2p \sqrt{m_H}}{h} \Delta E_{1 \rightarrow 0, H}$$

che sostituita in quella di O_2

$$\Delta E_{1 \rightarrow 0, O} = \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{k_O}{m_O}} \frac{3}{2} - \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{k_O}{m_O}} \frac{1}{2} = \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{k_O}{m_O}} = \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{2k_H}{m_O}} = \frac{h\sqrt{2}}{2p} \frac{\sqrt{k_H}}{\sqrt{m_O}} = \frac{h\sqrt{2}}{2p\sqrt{m_O}} \cdot \frac{2p\sqrt{m_H}}{h} \cdot \Delta E_{1 \rightarrow 0, H}$$

operando le opportune semplificazioni

$$\Delta E_{1 \rightarrow 0, O} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{m_H}{m_O}} \cdot \Delta E_{1 \rightarrow 0, H} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{1}{16}} \cdot \Delta E_{1 \rightarrow 0, H} = \frac{\Delta E_{1 \rightarrow 0, H}}{2 \cdot \sqrt{2}} = \frac{4160 \text{ cm}^{-1}}{2 \cdot \sqrt{2}} = 1471 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{numero d'onda})$$

Per cui la lunghezza d'onda della radiazione Raman emessa dall'ossigeno su cui agisce una radiazione con $\lambda = 500 \text{ nm}$ è ,

da cui $\bar{\nu}_R = (\bar{\nu}_{nci} - \bar{\nu}_{vib}) = (20000 - 1471) \text{ cm}^{-1} = 18529 \text{ cm}^{-1}$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{18529 \text{ cm}^{-1}} \cdot \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = 540 \text{ nm}$$

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 6) Lunghezza di legame di una molecola biatomica eteronucleare

a) Calcolare la distanza internucleare R in HCl (che contiene l'isotopo puro ^{35}Cl)
 Si sa che la differenza di energia tra le varie righe dello spettro rotazionale corrisponde ad una frequenza $\nu = 6,26 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

L'energia rotazionale è $E = \frac{h^2}{8 p^2 m R^2} J(J+1)$ chiamando $E^\circ = \frac{h^2}{8 p^2 m R^2}$ si ha

per J = 0	$E = E^\circ 0(0+1)$	$E = 0$	livello 0
per J = 1	$E = E^\circ 1(1+1)$	$E = 2 E^\circ$	livello 1
per J = 2	$E = E^\circ 2(2+1)$	$E = 6 E^\circ$	livello 2
per J = 3	$E = E^\circ 3(3+1)$	$E = 12 E^\circ$	livello 3
per J = 4	$E = E^\circ 4(4+1)$	$E = 20 E^\circ$	livello 4

$$\begin{aligned} \Delta E (0 \Rightarrow 1) &= 2 E^\circ - 0 = 2 E^\circ \\ \Delta E (1 \Rightarrow 2) &= 6 E^\circ - 2 E^\circ = 4 E^\circ \\ \Delta E (2 \Rightarrow 3) &= 12 E^\circ - 6 E^\circ = 6 E^\circ \\ \Delta E (3 \Rightarrow 4) &= 20 E^\circ - 12 E^\circ = 8 E^\circ \end{aligned}$$

La differenza tra gli assorbimenti di energia per le varie transizioni è costante e vale $2 E^\circ$ quindi si può scrivere: $2 E^\circ = h \nu$ $2 E^\circ = h \cdot 6,26 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ $E^\circ = h \cdot 3,13 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$

$$\frac{h^2}{8 p^2 m R^2} = h \cdot 3,13 \cdot 10^{11}$$

la massa ridotta vale: $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ $m = \frac{1,01 \cdot 35}{1,01 + 35}$ $m = 0,982 \text{ u}$

$m = \frac{0,982 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ si può quindi ricavare la distanza internucleare R:

$$R^2 = \frac{h}{8 p^2 m 3,13 \cdot 10^{11}} \quad R = \sqrt{\frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{8 p^2 1,63 \cdot 10^{-27} \cdot 3,13 \cdot 10^{11}}} \quad R = \sqrt{1,65 \cdot 10^{-20}}$$

$R = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ **$R = 0,128 \text{ nm}$** (distanza internucleare di HCl)

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
 ITIS Natta di Padova

Problema 6) Distanza internucleare di una molecola biatomica etero-nucleare

a) la massa ridotta della molecola H^{35}Cl è

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1u \cdot 35u}{1u + 35u} = 0.972u \cdot \frac{1g}{6.022 \cdot 10^{23} u} \cdot \frac{1kg}{1000g} = 1.61 \cdot 10^{-27} kg$$

la differenza di energia fra due livelli rotazionali ($1 \rightarrow 0$) è

$$\Delta E_{1 \rightarrow 0} = h \cdot u_{1 \rightarrow 0}$$

$$\Delta E_{1 \rightarrow 0} = \frac{h^2}{8p^2 m R_e^2} \cdot 2$$

da cui:

$$R_e = \sqrt{\frac{h^2}{4p^2 m \Delta E_{1 \rightarrow 0}}} = \sqrt{\frac{h}{4p^2 m u_{1 \rightarrow 0}}} = \sqrt{\frac{6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s}{4p^2 \cdot 1.61 \cdot 10^{-27} kg \cdot 6.26 \cdot 10^{11} s^{-1}}} = 1.29 \cdot 10^{-10} m = 1.29 \text{ \AA} = 0.129 nm$$

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 7) Orbitali atomici e molecolari

- a) La curva 2) nella figura è quella di antilegame $\Phi_a = 1s_A - 1s_B$
- b) La distanza internucleare della molecola H_2^+ è quella che corrisponde al minimo di energia della curva b) per la quale si osserva una distanza internucleare di 0,8 nm.
- c) Quando la distanza internucleare aumenta, l'energia della molecola non tende a zero (energia di protoni ed elettrone separati), ma tende ad E_1 . Questo si può spiegare considerando che vengono avvicinati un protone (H^+) ad un atomo di idrogeno H_x , quindi, rispetto alla situazione con tutte le particelle separate, bisogna considerare l'energia di legame elettrone-nucleo e questa corrisponde all'energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno. $|E_1| = E.I.$

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

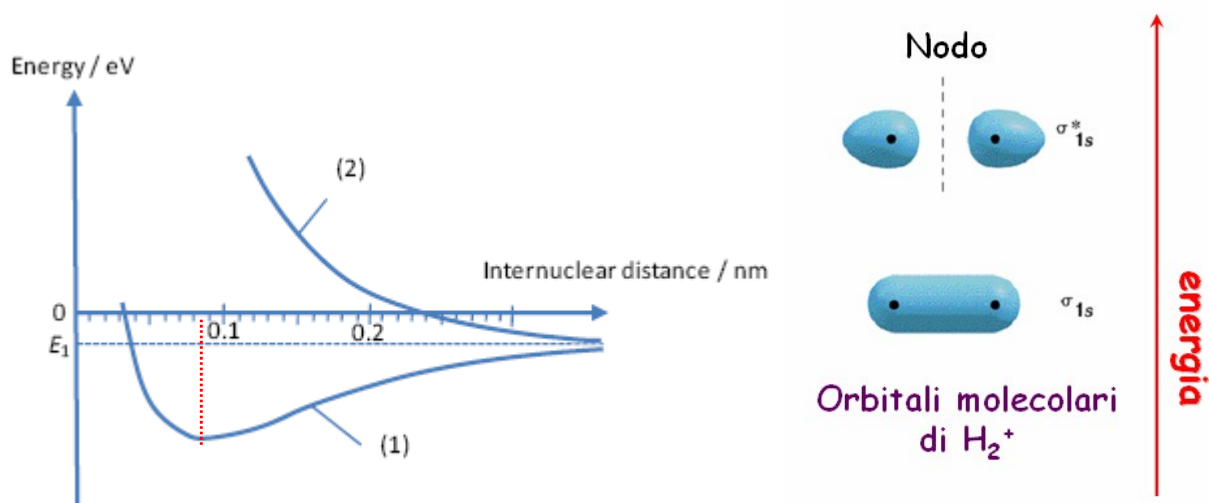
Problema 7) Orbitali atomici e molecolari

a) la $f_a a 1s_A - 1s_B$

è rappresentata dalla curva energetica (2) che ha energia più alta (orbitale molecolare di antilegame)

la $f_b a 1s_A + 1s_B$

è rappresentata dalla curva energetica (1) che ha energia più bassa (orbitale molecolare di legame)



b) la distanza internucleare per la molecola di H_2^+ è ricavabile graficamente (segmento tratteggiato di colore rosso) in corrispondenza della minima energia della curva (1) ed è pari a circa

$$R_e = 0.085 \text{ nm} = 0.85 \text{ \AA}$$

c) l'energia $|E_1|$ rappresenta l'energia di prima ionizzazione per l'atomo di idrogeno.

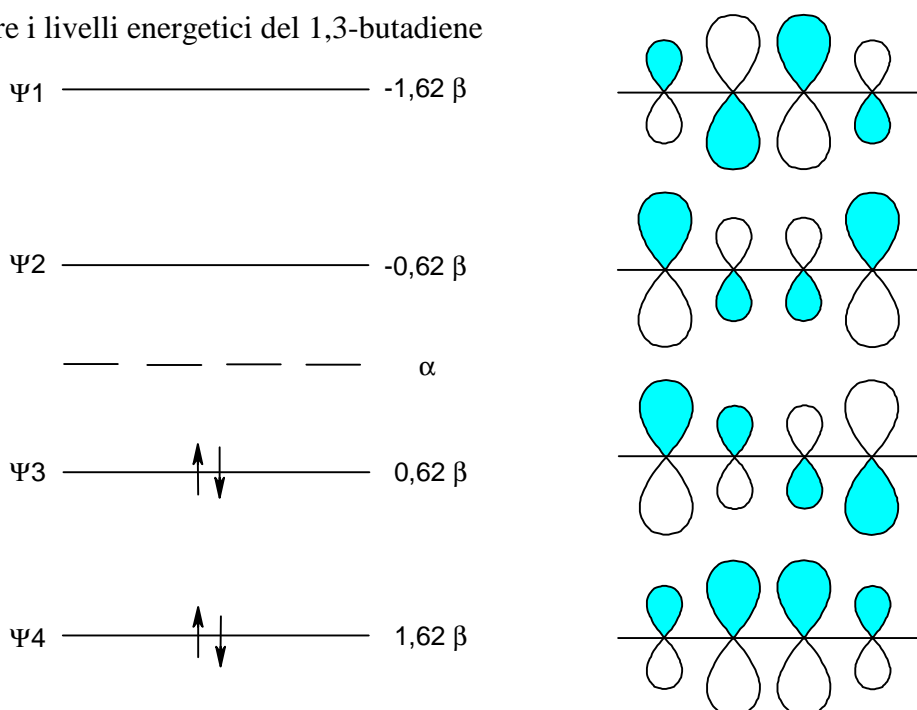
Ciò poiché quando la distanza internucleare diventa infinita si otterranno un atomo di idrogeno, con energia pari a zero, e uno ione H^+ (protone) la cui energia è stata variata di un valore pari alla sua energia di prima ionizzazione.

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio

ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 8) Struttura elettronica del poliene

a) Disegnare i livelli energetici del 1,3-butadiene



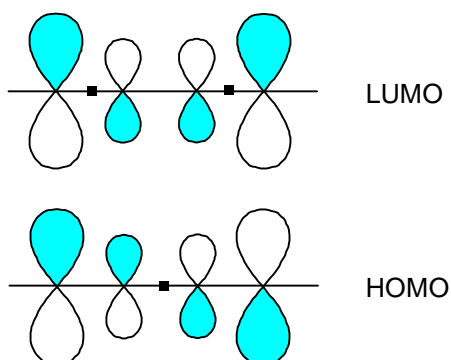
b) Calcolare l'energia della radiazione necessaria per eccitare il butadiene al primo dei suoi stati eccitati.

Si tratta di eccitare l'elettrone dall'orbitale Ψ_3 HOMO al Ψ_2 LUMO. La differenza di energia tra i livelli è $\Delta E = -0,62 \beta - 0,62 \beta$ cioè $\Delta E = -1,24 \beta$

dato che $\Delta E = h \nu$ $\nu = \Delta E / h$ $n = \frac{-1,24b}{6,626 \cdot 10^{-34}}$ $\nu = -1,87 \cdot 10^{-35} \beta$

il segno meno è giustificato dal fatto che l'energia β è negativa.

c) Disegnare gli orbitali HOMO e LUMO mostrando il segno degli orbitali p costituenti ed evidenziando i nodi con dei punti neri.



d) Calcolare la differenza di energia tra il massimo e il minimo dei livelli energetici degli orbitali π nella molecola lineare di poliacetilene. Si considerano solo gli orbitali $2p_z$.

L'energia degli orbitali molecolari formati dalla sovrapposizione dei $2p_z$ è data dalla:

$$E = a + 2b \cos k \quad \text{dove } k \text{ vale: } k = \frac{2p}{N}$$

con p che può valere $p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2$.

Quindi, al variare di p , la quantità k può assumere valori compresi tra $-\pi < k < +\pi$

Quindi $\cos k$ può variare tra $-1 < \cos k < +1$

L'energia dei livelli può variare tra $\alpha + 2\beta < E < \alpha - 2\beta$

La differenza di energia è quindi $\Delta E = -4\beta$ (ricordando che β è negativo)

e) Dato che il poliacetilene è meno conduttore del previsto a causa del fatto che la sua periodicità non è a ma $2a$, si deduce che la differenza di energia tra i due livelli è aumentata e quindi deve essere vera l'opzione **(b)** cioè l'orbitale **HOMO** è **stabilizzato**, mentre il **LUMO** è **destabilizzato**.

f) La conducibilità del poliacetilene può essere aumentata facendolo reagire con una sostanza che si ottiene per ossidazione di un alogenuro alcalino in soluzione acquosa. Il numero di elettroni del guscio interno dei componenti di questo alogenuro alcalino è lo stesso dell'argon.

Si deduce che l'alogenuro è costituito di atomi del 4 livello visto che l'argon ha pieni gli orbitali 3s e 3p.

Questo sale deve essere quindi KBr che per ossidazione dà Br_2 .

La sua reazione con il triplo legame produce dei gruppi vinilici bromurati che possono avere il gap tra orbitali HOMO e LUMO minore ed essere quindi migliori conduttori rispetto al poliacetilene.

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 9) Struttura elettronica della materia condensata

d) Calcolare l'energia dell'orbitale HOMO di una struttura lineare di N atomi di Na. Utilizzando la teoria della particella nella scatola, si sa che l'energia dei livelli elettronici è:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2} \quad \text{con } n = 1, 2, \dots, N$$

$$m = \text{massa dell'elettrone} \quad m = \frac{10^{-3}}{1836 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} = 9,04 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

L = lunghezza della fila di N atomi quindi $L = a(N-1)$ con a = distanza tra atomi adiacenti. Si osserva che ogni livello può essere occupato da due elettroni, quindi sono occupati N/2 livelli

Il primo livello ha $n = 1$ quindi $E = E^\circ = \frac{h^2}{8 m L^2}$

Quello con $n = N/2$ ha $E = \frac{N^2}{4} E^\circ$ $E = \frac{N^2}{4} \frac{h^2}{8 m L^2}$ $E = \frac{N^2}{4} \frac{43,9 \cdot 10^{-68}}{8 \cdot 9,04 \cdot 10^{-31} [a(N-1)]^2}$

$$E = \frac{N^2 \cdot 1,517 \cdot 10^{-38}}{a^2 (N-1)^2} \quad \text{Se N è molto grande N-1 si può sostituire con N e si ottiene:}$$

$$E = \frac{1,517 \cdot 10^{-38}}{a^2}$$

e) Calcolare la differenza di energia tra il livello **più basso occupato(?)** e quello più alto occupato in 1 mg di Na disposto in catena monodimensionale, assumendo $a = 0,360 \text{ nm}$. Probabilmente si intendeva **più basso disoccupato** cioè tra l'orbitale LUMO e quello HOMO (vedi anche punto f).

L'energia per l'orbitale HOMO è $E = \left(\frac{N}{2}\right)^2 E^\circ$ per l'orbitale LUMO è $E = \left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 E^\circ$

La differenza di energia è $\Delta E = \left[\left(\frac{N+2}{2}\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 \right] E^\circ$ sviluppando si ottiene: $\Delta E = (N+1)E^\circ$

Quindi $\Delta E = (N+1) \frac{h^2}{8 m a^2 (N-1)^2}$

Per N molto grande $N+1 = N-1$ quindi $\Delta E = \frac{h^2}{8 m a^2 (N-1)}$ ΔE LUMO-HOMO

1 mg di Na contiene N atomi $N = \frac{10^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{23} = 2,62 \cdot 10^{13}$

Assumendo $a = 0,360 \text{ nm} = 3,60 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ si ha: $\Delta E = \frac{43,9 \cdot 10^{-68}}{8 \cdot 9,04 \cdot 10^{-31} (3,60 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 2,62 \cdot 10^{13}}$

$\Delta E = 1,79 \cdot 10^{-32} \text{ J}$

f) Calcolare il più piccolo numero di atomi di Na che abbiano la differenza tra LUMO e HOMO minore dell'energia termica (25 meV). (Ricordando che $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

$25 \text{ meV} = 4,0 \cdot 10^{-21} \text{ J}$. Dalla differenza di Energia LUMO-HOMO ricavata al punto (e)

$$\Delta E = (N+1) \frac{h^2}{8 m a^2 (N-1)^2}$$

si può ricavare N:

$$\frac{(N-1)^2}{N+1} = \frac{h^2}{8 m a^2 \Delta E} \quad \frac{(N-1)^2}{N+1} = \frac{43,9 \cdot 10^{-68}}{8 \cdot 9,04 \cdot 10^{-31} (3,60 \cdot 10^{-10})^2 \Delta E}$$

$$\frac{(N-1)^2}{N+1} = \frac{4,68 \cdot 10^{-19}}{\Delta E}$$

Sostituendo al posto di ΔE l'energia termica calcolata prima si ha:

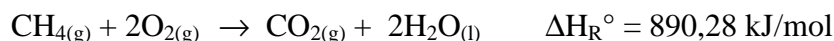
$$\frac{(N-1)^2}{N+1} = \frac{4,68 \cdot 10^{-19}}{4,0 \cdot 10^{-21}} = 117 \quad \text{da cui si ricava:}$$

N = 120 Numero minimo di atomi di Na

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 10) Biossido di carbonio I

a) applicando la legge di Hess avremo



b) la reazione considerata è



le moli dei reagenti sono

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m}{MM} = \frac{10.0 \text{ g}}{100.09 \text{ g/mol}} = 0.0999 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} = M \cdot V = 1.00 \text{ mol/L} \cdot 0.0500 \text{ L} = 0.0500 \text{ mol}$$

il reagente limitante, visto il rapporto di reazione 1:2 fra CaCO_3 e HCl , è l'acido cloridrico. La quantità di CO_2 prodotta, visto il rapporto di reazione 1:2 fra CO_2 e HCl , sarà pari a

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{HCl}}}{2} = \frac{0.0500 \text{ mol}}{2} = 0.0250 \text{ mol}$$

dalla legge dei gas ideali $P V = n R T$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0.0250 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 298 \text{ K}}{101300 \text{ Pa}} = 6.11 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \frac{10^6 \text{ mL}}{1 \text{ m}^3} = 611 \text{ mL}$$

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 11) Biossido di carbonio II

a) Calcolare la densità del ghiaccio secco ($\text{CO}_2(\text{s})$) sapendo che la sua struttura cristallina è cubica faccia centrata e il lato della cella elementare misura $l = 0,56 \text{ nm}$

$$d = \text{massa} / \text{volume} \quad d = \text{g} / \text{cm}^3$$

Nella cella elementare cubica faccia centrata ci sono 8 molecole sui vertici, ciascuna condivisa con 8 cubi quindi $8 \cdot 1/8 = 1$ molecola in totale sui vertici.

Inoltre ci sono 6 molecole al centro delle facce ciascuna condivisa tra 2 cubi, quindi $6 \cdot 1/2 = 3$ molecole sulle facce.

In totale 1 molecola sui vertici più 3 sulle facce, $1 + 3 = 4$ molecole in totale all'interno della cella elementare cubica faccia centrata.

$$\text{La massa di 4 molecole è } m = 4 \cdot \text{PM} / \text{N} = 4 \cdot 44 / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ g}$$

$$\text{Il volume della cella elementare in cm}^3 \text{ è } l^3 = (0,56 \cdot 10^{-9} \text{ m})^3$$

$$l^3 = (0,56 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^3 \quad l^3 = 175,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$d = \text{g} / \text{cm}^3 \quad d = 4 \cdot \text{PM} / \text{N} l^3 \quad d = 4 \cdot 44 / 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 175,6 \cdot 10^{-24} \quad d = 1,66 \text{ g/cm}^3$$

La risposta è quindi **$d = 1,66 \text{ g/cm}^3$**

b) Si deve calcolare il numero di molecole di CO_2 contenute in un cuboide di dimensioni $20 \text{ cm} \cdot 10 \text{ cm} \cdot 5,0 \text{ cm}$.

Se ogni cella elementare contiene 4 molecole, basta calcolare quante celle elementari sono contenute nel cuboide e poi moltiplicare per 4.

$$\text{Il numero di molecole è } n = 4 \cdot (V_{\text{cuboide}} / V_{\text{cella elementare}})$$

$$n = 4 \cdot 20 \cdot 10 \cdot 5 / 175,6 \cdot 10^{-24} \quad n = 2,278 \cdot 10^{25}$$

Considerando solo due cifre significative il numero di molecole contenute nel cuboide è

$$n = 2,3 \cdot 10^{25} \text{ molecole}$$

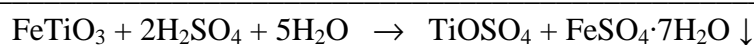
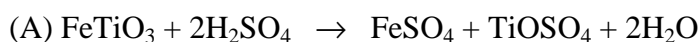
Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 12) Sintesi del biossido di titanio

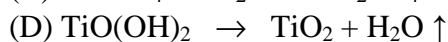
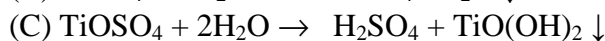
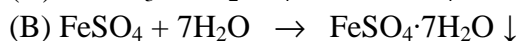
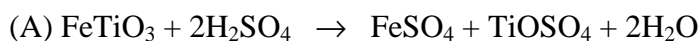
a) la quantità di ilmenite (FeTiO_3) presente nel minerale è possibile ricavarla dalle kmoli di TiO_2 prodotte dai 1000 kg di minerale (si usa il fattore gravimetrico) considerando la relativa percentuale (35.0% $\Rightarrow x_{\text{TiO}_2} = 0.350$)

$$m_{\text{FeTiO}_3} = m_{\text{TiO}_2} \cdot \frac{MM_{\text{FeTiO}_3}}{MM_{\text{TiO}_2}} = 1000 \text{ kg} \cdot 0.350 \cdot \frac{(47.87 + 55.85 + 3 \cdot 16.00)}{(47.87 + 2 \cdot 16.00)} = 665 \text{ kg}$$

b) la reazione chimica che procede attraverso i processi di (A) e (B) è



c) la reazione chimica che si ottiene attraverso tutti i processi (A)-(D) è



d) ricavo le moli di H_2SO_4 in eccesso considerando la reazione globale (il rapporto stechiometrico fra FeTiO_3 e H_2SO_4 è 1:1)

$$n_{\text{FeTiO}_3} = \frac{m_{\text{TiO}_2}}{MM_{\text{FeTiO}_3}} = \frac{10.0 \text{ g}}{151.72 \text{ g/mol}} = 0.0659$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 18.0 \text{ mol/L} \cdot 0.0250 \text{ L} = 0.450 \text{ mol}$$

$$n_{\text{ecc. H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} - n_{\text{FeTiO}_3} = (0.405 - 0.0659) \text{ mol} = 0.339 \text{ mol}$$

la reazione di neutralizzazione considerata è $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

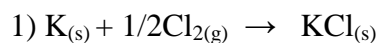
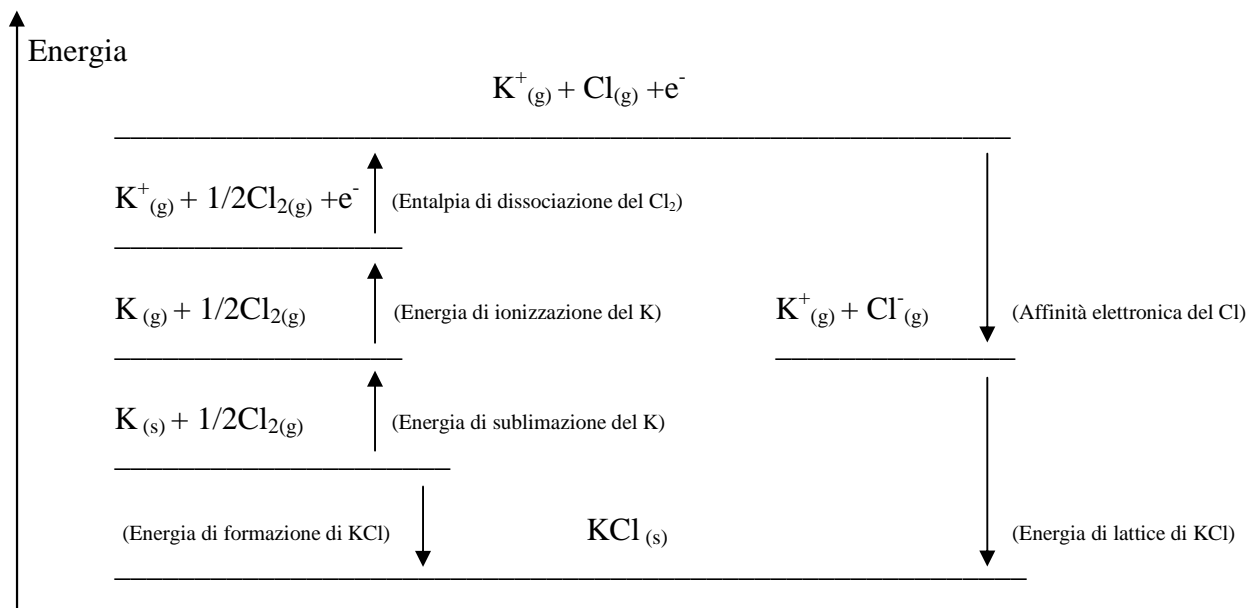
per cui la massa di CaCO_3 necessaria è (il rapporto stechiometrico fra H_2SO_4 e CaCO_3 è 1:1)

$$m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{ecc. H}_2\text{SO}_4} \cdot MM_{\text{CaCO}_3} = 0.384 \text{ mol} \cdot (40.08 + 12.01 + 3 \cdot 16.00) \text{ g/mol} = 38.4 \text{ g}$$

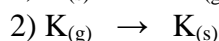
Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 13) Ciclo di Born-Haber

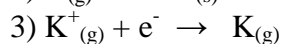
a) il ciclo di Born-Haber per il potassio cloruro (KCl) può essere così rappresentato



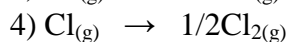
$$\Delta H_1 = \Delta H_{f, \text{KCl}} = - 437 \text{ kJ/mol}$$



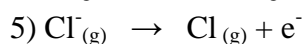
$$\Delta H_2 = - \Delta H_{\text{sub}, \text{K}} = - 89 \text{ kJ/mol}$$



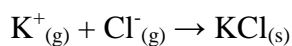
$$\Delta H_3 = - \Delta H_{\text{ion}, \text{K}} = - 419 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_4 = - 1/2 \cdot \Delta H_{\text{diss}, \text{Cl}_2} = - 121 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_5 = - \Delta H_{\text{aff el}, \text{Cl}} = 349 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{latt}}^\circ = \Delta H_{f, \text{KCl}} - \Delta H_{\text{sub}, \text{K}} - \Delta H_{\text{ion}, \text{K}} - 1/2 \cdot \Delta H_{\text{diss}, \text{Cl}_2} - \Delta H_{\text{aff el}, \text{Cl}} = - 717 \text{ kJ/mol}$$

l'energia di lattice (reticolare) del KCl è pari a $\Delta H_{\text{latt}}^\circ = - 717 \text{ kJ/mol}$

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 14) Struttura dello stato solido

a) Indicare il numero di cationi e anioni presenti nella cella elementare di CaF_2 .

Gli ioni Ca^{2+} si trovano nelle posizioni cubiche faccio centrate e quindi ci sono 4 ioni Ca^{2+} : uno sui vertici ($8 \cdot 1/8$) e tre al centro delle facce ($6 \cdot 1/2$)

Gli ioni F^- si trovano completamente immersi nella cella elementare, quindi ci sono 8 ioni F^- .

In conclusione ci sono **4 ioni Ca^{2+}** e **8 ioni F^-** .

b) La soluzione solida $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ di formula $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ può essere vista come se si fosse mescolato CeO_2 con $\text{YO}_{1,5}$. Quindi per ogni atomo di Y aggiunto, viene a mancare mezzo atomo di ossigeno e quindi l'ossigeno è presente in quantità $2 - 0,5x$.

Se il rapporto molare $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ è 8:1, il rapporto molare $\text{CeO}_2/\text{YO}_{1,5}$ è 8:2, cioè una mole di soluzione solida contiene 0,8 moli di CeO_2 e 0,2 moli di $\text{YO}_{1,5}$.

Se quindi ci sono 0,2 moli di Y, l'ossigeno mancante è la metà ($0,5x$) cioè 0,1 mole.

In una mole di sale puro CeO_2 ci sarebbero state 2 moli di O, l'ossigeno mancante in rapporto a quello che ci doveva essere è quindi $0,1 / 2 = 0,05$ cioè il **5%**.

c) Calcolare il numero di vacanze di ossigeno in 1 cm^3 sapendo che il volume della cella elementare è $1,36 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$.

Per conoscere il numero di atomi di ossigeno che ci sono in 1 cm^3 di solido puro, bisogna calcolare il numero di celle elementari in 1 cm^3 .

$$n = 1 / 1,36 \cdot 10^{-22} = 0,735 \cdot 10^{22} \text{ celle}$$

Ogni cella contiene 8 posizioni dove dovrebbe essere alloggiato ossigeno, quindi gli atomi di ossigeno nel solido puro sono $8 \cdot 0,735 \cdot 10^{22} = 5,88 \cdot 10^{22}$.

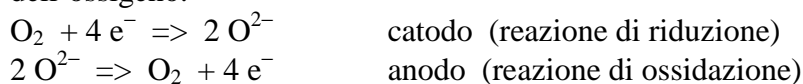
Il 5% di questi è mancante nella soluzione solida, quindi mancano

$$0,05 \cdot 5,88 \cdot 10^{22} = \mathbf{2,94 \cdot 10^{21}} \text{ atomi di ossigeno mancanti in } 1 \text{ cm}^3 \text{ di soluzione solida.}$$

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
e Arianna Gomiero
ITIS Natta di Padova

Problema 15) Conduttori a ioni ossido

a) Scrivere le reazioni che avvengono al catodo e all'anodo durante la fase di pompaggio dell'ossigeno.



b) Calcolare il volume di O_2 prodotto all'anodo a 800°C e $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Dato che per ogni molecola di O_2 sono necessari 4 elettroni, le moli di O_2 prodotte da 1,93 A per 500 s sono:

$$n = \frac{1,93 \cdot 500}{96500 \cdot 4} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol } \text{O}_2 \quad \text{Dalla legge dei gas si ricava il volume di } \text{O}_2:$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad V = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0821 \cdot 1073}{1} = 0,22 \text{ L} \quad \mathbf{V = 0,220 L}$$

c) Calcolare la f.e.m (V) quando il rapporto tra le pressioni di O_2 ai capi della cella è $P_1/P_2 = 100$ a 800°C .

$$\text{Dato che il potenziale della semicella è } E = E^\circ + \frac{RT}{nF} 2,3 \log P(\text{O}_2)$$

$$\text{Dove } \frac{RT}{nF} 2,3 = \frac{8,31 \cdot 1073 \cdot 2,3}{4 \cdot 96500} = 0,053$$

$$\text{La f.e.m vale } \Delta E = E^\circ + 0,053 \log P_2(\text{O}_2) - E^\circ + 0,053 \log P_1(\text{O}_2)$$

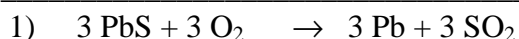
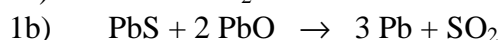
$$\Delta E = 0,053 \log \frac{P_2(\text{O}_2)}{P_1(\text{O}_2)} = 0,053 \log 100$$

$$\mathbf{\Delta E = 0,106 V}$$

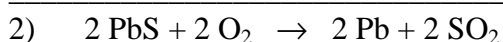
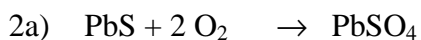
Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 16) Fusione dell'argento e raffinazione

a) le possibili reazioni che possono avvenire (arrostimento in fornace a riverbero) sono



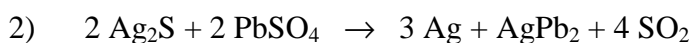
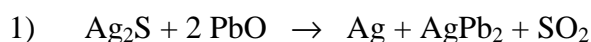
reazione $\text{PbS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_2$



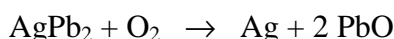
reazione $\text{PbS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_2$

la reazione globale è sempre la stessa

b) le possibili reazioni che, a partire da Ag_2S e dai due intermedi derivanti dall'ossidazione del PbS , portano alla lega AgPb_2 sono



c) con il riscaldamento a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in presenza di aria della lega AgPb_2 si otterrà la separazione dei due componenti, il piombo si ossiderà a litargirio (PbO), che si separa in superficie come scoria lasciando l'argento, che non si ossida, che si separerà



d) la risposta corretta è la D (in base a quanto già detto nella risposta al quesito c))

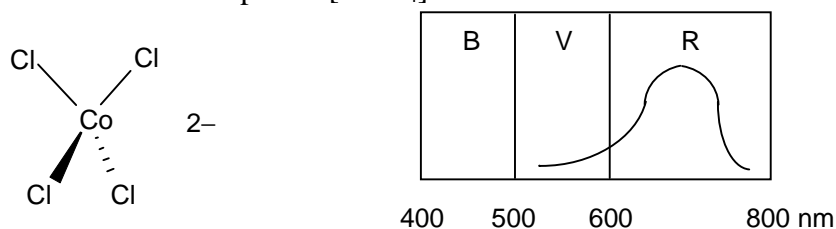
e) la risposta corretta è la E (oro e argento formano una lega da cui è possibile ricavare i due metalli con tecniche particolari)

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Daniela Lorizio
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 17) Complessi del Cobalto(II)

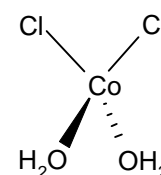
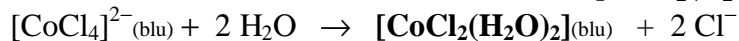
a) Il cloruro di cobalto(II) in etanolo ha **numero di coordinazione 4**.

La struttura del complesso $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ è **tetraedrica**.

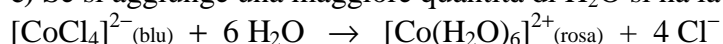


I complessi tetraedrici hanno un minore ΔE tra i livelli degli orbitali d (rispetto ai complessi ottaedrici) e quindi $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ assorbe ad energia minore (nel rosso) e ha un colore **blu**.

b) Quando si aggiunge H_2O in rapporto 2:1 ad una soluzione di cloruro di cobalto(II) in etanolo il colore della soluzione resta blu perché il **complesso** del cobalto **resta tetraedrico**. La sua formula è $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{(\text{blu})}$

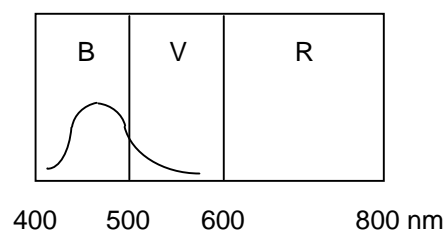


c) Se si aggiunge una maggiore quantità di H_2O si ha la reazione:



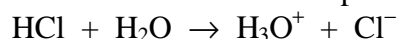
d) Il cobalto forma con l'acqua il complesso $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ che ha **numero di coordinazione 6** e ha **struttura ottaedrica**.

I complessi ottaedrici hanno una maggiore ΔE tra i livelli degli orbitali d (rispetto ai complessi tetraedrici), quindi $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ assorbe ad energia maggiore (nel blu) e ha un colore **rosso** (appare rosa perché assorbe debolmente).



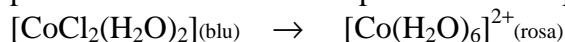
e) Il testo del problema non è chiaro.

Se con **violetto** intende il colore **magenta**, allora la quantità di H_2O aggiunta ha iniziato a formare un po' di complesso ottaedrico e il colore sta virando dal blu al rosa. L'aggiunta di HCl concentrato protona l'acqua, la rende meno nucleofila e la sottrae dal complesso col cobalto e **la soluzione torna blu**. Si ha la reazione:

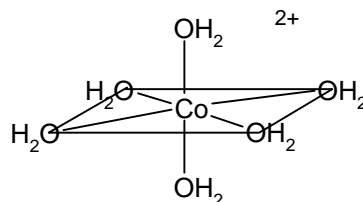


f) Se si raffredda la soluzione violetta, invece, la **soluzione diventa rosa**.

Infatti H_2O è un legando di forza maggiore rispetto a Cl^- . A temperatura più bassa c'è meno energia per scavalcare la collina di potenziale e l'equilibrio si sposta verso il composto più stabile:



g) Il complesso cobalto(II) esaidrato $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ha struttura ottaedrica come indicato al punto d) e quindi la sua struttura è:



Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

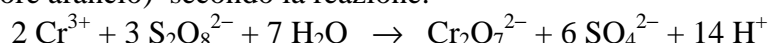
Problema 18) Titolazioni redox

a) Dopo la reazione di dissoluzione con acido solforico in soluzione è presente lo ione Cr^{2+} , che in soluzione acquosa è blu, secondo la reazione $\text{Cr} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{H}_2$. Viene aggiunto acido nitrico per trasformare completamente lo ione Cr^{2+} nello ione Cr^{3+} , che in soluzione acquosa è verde, e per ossidare i carburi presenti in soluzione.

La reazione ii) è la seguente:



b) Successivamente alla soluzione è aggiunto lo ione persolfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ che ossida, in presenza di ioni argento Ag^+ (catalizzatore dei trasferimenti elettronici), gli ioni 3Cr^{3+} a ioni bicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (di colore arancio) secondo la reazione:

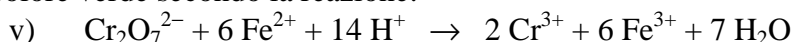


c) Si aggiunge NaCl principalmente per far precipitare lo ione Ag^+ come AgCl , altrimenti interferirebbe con il Fe^{++} che aggiungeremo successivamente, ma lo ione Cl^- è utile per eliminare le tracce di persolfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, non decomposte a caldo ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$), e di permanganato MnO_4^- , se nell'acciaio inox fosse presente anche il manganese che sarebbe stato ossidato a MnO_4^- ($2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Cl}^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$).

La reazione è:



d) Alla soluzione si aggiunge una quantità nota e in eccesso, rispetto alla quantità di ioni bicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, di ioni Fe^{2+} (sale di Mohr $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) rendendo così la soluzione di colore verde secondo la reazione:



e) l'eccesso di ioni Fe^{2+} è titolato con una soluzione a concentrazione nota di permanganato MnO_4^- , fino a quando il primo eccesso di ioni permanganato colora in violetto la soluzione, secondo la reazione:



f) le moli di ferro aggiunte al punto v)

$$n_{\text{Fe,agg}} = M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} = 0.100 \text{ mol/L} \cdot 0.020 \text{ L} = 0.0020 \text{ mol}$$

le moli di ferro titolate dal permanganato al punto vi) sono

$$n_{\text{Fe,tit}} = 5 n_{\text{MnO}_4^-} = 5 M_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-} = 5 \cdot 0.0200 \text{ mol/L} \cdot 0.01200 \text{ L} = 0.00120 \text{ mol}$$

per cui le moli di cromo che si ricavano da quelle ossidate dal bicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ al punto v)

$$n_{\text{Cr}} = \frac{2}{6} n_{\text{Fe, reag}} = \frac{1}{3} (n_{\text{Fe,agg}} - n_{\text{Fe,tit}}) = \frac{1}{3} (0.0020 - 0.00120) \text{ mol} = 0.000267 \text{ mol}$$

e quindi la percentuale di cromo nell'acciaio inox è

$$\%_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{m_{\text{acciaio}}} 100 = \frac{n_{\text{Cr}} \cdot MM_{\text{Cr}}}{m_{\text{acciaio}}} 100 = \frac{0.000267 \text{ mol} \cdot 52.00 \text{ g/mol}}{0.1000 \text{ g}} \cdot 100 = 14\%$$

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Vincenzo Laterza
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 19) Produzione del ferro e struttura cristallina

a) Industrialmente, il ferro è estratto dai suoi minerali, principalmente l'ematite (Fe_2O_3) e la magnetite (Fe_3O_4) per riduzione con carbonio in una fornace di riduzione a temperature di circa 2000°C . Nell'altoforno, in una fornace di riduzione, la carica (minerali di ferro), carbonio (sotto forma di coke) e calcare (CaCO_3) viene messa nella parte alta della fornace, mentre una corrente di aria calda viene forzata nella parte inferiore. Nella fornace, il carbon coke reagisce con l'ossigeno dell'aria producendo monossido di carbonio che riduce il minerale di ferro (e l'alta temperatura lo fonde) diventando biossido di carbonio.



b) Per produrre 1 kg di ghisa, contenente 0.9550 kg di ferro e 0.0450 kg di C, occorrono, in base alla purezza indicata,

$$m_{\text{minerale}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{\%_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{MM_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2 \cdot MM_{\text{Fe}}} = \frac{0.955 \text{ kg}}{0.90} \cdot \frac{159.6 \text{ g/mol}}{2 \cdot 55.8 \text{ g/mol}} = 1.518 \text{ kg}$$

$$m_{\text{coke}} = \frac{m_{\text{C}}}{\%_{\text{C}}} = \frac{0.0450 \text{ kg}}{0.90} = 0.050 \text{ kg}$$

la massa di ossidi fusi (scorie) sarà data dalla somma di SiO_2 e Al_2O_3 presenti nel coke e nel minerale e dal CaO aggiunto, che in base a quanto indicato dalla traccia è pari alla massa di SiO_2 ,

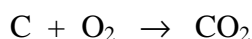
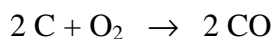
$$m_{\text{CaO}} = m_{\text{SiO}_2} = (m_{\text{minerale}} + m_{\text{coke}}) \cdot \%_{\text{SiO}_2} = (1.518 + 0.050) \text{ kg} \cdot 0.07 = 0.110 \text{ kg}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (m_{\text{minerale}} + m_{\text{coke}}) \cdot \%_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (1.518 + 0.050) \text{ kg} \cdot 0.03 = 0.047 \text{ kg}$$

la quantità di scorie (ossidi fusi) prodotte sarà

$$m_{\text{scorie}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{CaO}} = (0.047 + 0.110 + 0.110) \text{ kg} = 0.267 \text{ kg} = 0.3 \text{ kg}$$

c) Le reazioni coinvolte sono



e i due gas sono prodotti, in base alla traccia, in modo che $n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2}$

per cui sapendo che in 1 kg di ghisa vi sono 0.0450 kg di C la quantità di O_2 richiesta è

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{CO}_2} + \frac{n_{\text{CO}}}{2} = \frac{3}{2} n_{\text{CO}_2} = \frac{3}{2} n_{\text{C}(\text{CO}_2)} = \frac{3}{2} \frac{m_{\text{C}(\text{CO}_2)}}{MM_{\text{C}}} = \frac{3}{2} \frac{(45.0 : 2) \text{ g}}{12.0 \text{ g/mol}} = 2.813 \text{ mol}$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} \cdot R T}{P} = \frac{2.813 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 300 \text{ K}}{2.026 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0.03463 \text{ m}^3 = 34.6 \text{ L}$$

d) La massa di CO₂ generata per ogni kg di ghisa trattata si ottiene sommando quella prodotta dalla riduzione dell'ossido di ferro, dalla conversione della ghisa in ferro (considerando che il CO è poi ossidato a CO₂) e dalla produzione di CaO (CaCO₃ → CaO + CO₂)

$$m_{CO_2} = n_{CO_2,tot} \cdot MM_{CO_2} = (n_{CO_2,rid} + n_{CO_2,conv} + n_{CO_2,calc}) \cdot MM_{CO_2} = \left(\frac{3}{2}n_{Fe} + n_C + n_{CaO}\right) \cdot MM_{CO_2}$$

per ricavare la massa di CO₂ generata per ogni kg di ferro prodotto occorre ricordare che in 1 kg di ghisa vi sono 0.955 kg di ferro

$$m_{CO_2} = \left(\frac{3}{2}n_{Fe} + n_C + n_{CaO}\right) \cdot MM_{CO_2} \cdot \frac{1}{0.955}$$

$$m_{CO_2} = \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{955g}{55.8g/mol} + \frac{45.0g}{12.0g/mol} + \frac{110g}{56.1g/mol}\right) \cdot 44.0g/mol \cdot \frac{1}{0.955} = 1446g = 1,45kg$$

e) Il raggio atomico del ferro si ricava dalla densità ricordando che in una cella cubica a corpo centrato vi sono globalmente 2 atomi di ferro e che il lato della cella è pari a $l = \frac{4}{\sqrt{3}}r$

$$d = \frac{m_{cella}}{V_{cella}} = \frac{2 \cdot m_{Fe}}{l^3} = \frac{2 \cdot m_{Fe}}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \cdot r\right)^3}$$

da cui

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{2 \cdot m_{Fe}}{d}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{2 \cdot (55.8g / 6.022 \cdot 10^{23})g}{7.90g/cm^3}} = 1.24 \cdot 10^{-8} cm = 1.24 \cdot 10^{-10} m = 1.24 \text{ \AA}$$

Soluzione proposta da Andrea Fanelli
e Massimiliano Secondo
ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

Problema 20) L'energia di Gibbs della reazione di ossidazione

a) Quando il metallo M è ossidato da una mole di O₂ per formare un ossido M_mO_n, la reazione può essere espressa così: $2 \frac{m}{n} M + O_2 \rightarrow \frac{2}{n} M_m O_n$ (i).

La variazione dell'energia standard di Gibbs per questa reazione può essere scritta così:

$$DG^\circ = DH^\circ - TDS^\circ \quad \text{(ii)}$$

in termini di variazione di **entalpia** standard ΔH° (iii)

e di variazione di **entropia** standard ΔS° (iv)

della reazione di ossidazione alla temperatura assoluta T.

D'altra parte quando un metallo puro M e un ossido puro M_mO_n sono in equilibrio alla temperatura assoluta T, la pressione parziale pO₂ può essere ottenuta dalla relazione:

$$pO_2 = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad \text{(v)}$$

che si ricava da $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ dove, se il metallo e l'ossido sono solidi, $K = 1/pO_2$ quindi:

$$\Delta G^\circ = RT \ln pO_2 \quad \text{da cui: } \ln pO_2 = \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Il diagramma che rappresenta i valori di ΔG° per le varie reazioni di ossidazione in funzione della temperatura assoluta T è chiamato diagramma di Ellingham. La maggior parte delle relazioni sono linee rette e i metalli che si trovano nella parte bassa tendono a **ridurre** gli ossidi dei metalli che stanno più in alto, infatti hanno un DG° della reazione di ossidazione **più negativo (vi)**.

b) Il diagramma di Ellingham si riferisce alla relazione $DG^\circ = DH^\circ - TDS^\circ$

Mettendo in grafico ΔG° contro T si ottiene una **retta di pendenza** $-DS^\circ$ e di intercetta sull'asse y ΔH° .

In una reazione tipica di un metallo (ad es. Mg) si ha $2 Mg + O_2 \rightarrow 2 MgO$

1 mole di gas (O₂) si consuma $\Delta n = -1$ $\Delta S^\circ < 0$

(considero solo le variazioni nelle molecole di gas: danno variazioni significative di entropia)

quindi $-\Delta S^\circ > 0$ cioè **la pendenza della retta è positiva**

Nella reazione $C + O_2 \rightarrow CO_2$

1 mole di gas (O₂) si consuma, 1 mole di gas (CO₂) si forma $\Delta n = 0$ $\Delta S^\circ \approx 0$

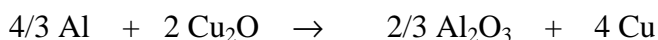
quindi $-\Delta S^\circ \approx 0$ cioè **la retta è orizzontale**

Nella reazione $2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$

1 mole di gas (O₂) si consuma, 2 mole di gas (CO) si formano $\Delta n = +1$ $\Delta S^\circ > 0$

quindi $-\Delta S^\circ > 0$ cioè **la pendenza della retta è negativa**

c) La reazione tra ossido di rame Cu₂O e alluminio Al si ricava combinando le reazioni del diagramma di Ellingham.



d) Dato che la pendenza è uguale in queste rette, $-T\Delta S^\circ$ è uguale quindi

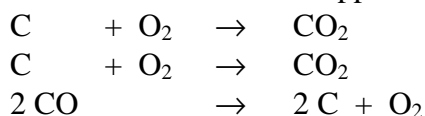
$\Delta G^\circ_{(Al)} = \Delta H^\circ_{(Al)} - T\Delta S^\circ$ e $\Delta G^\circ_{(Cu)} = \Delta H^\circ_{(Cu)} - T\Delta S^\circ$ possono essere sottratte membro a membro ottenendo $\Delta G^\circ_{(Al)} - \Delta G^\circ_{(Cu)} = \Delta H^\circ_{(Al)} - \Delta H^\circ_{(Cu)}$

$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ = -900 + 200 \text{ kJ/mol}(O_2) = -700 \text{ kJ/mol}(O_2)$ o $\text{kJ} / 4/3 \text{ mol}(Al)$

$\Delta H^\circ = -525 \text{ kJ/mol}(Al)$

e) Le rette di ossidazione dei metalli si riferiscono all'equilibrio. Per ogni punto di queste rette la pressione di O_2 non è libera ma è data dalla relazione $K_{eq} = 1/pO_2$, cioè $pO_2 = 1/K_{eq}$.

Per ottenere una retta a rapporto costante pCO/pCO_2 bisogna combinare le seguenti reazioni



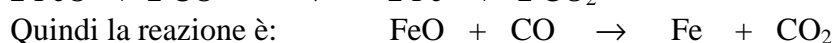
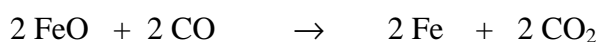
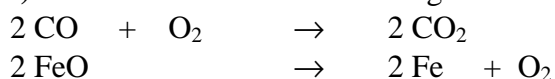
La K_{eq} di questa reazione vale $K = \frac{p^2CO_2}{p^2CO pO_2}$ quindi per una data pO_2 , il rapporto pCO_2/pCO è costante.

Si osserva che la pendenza della retta che rappresenta ΔG° per questa reazione è circa uguale alle altre rette dei metalli perché $\Delta n = -1$ cioè nella reazione sparisce una mole di gas (ne spariscono 3 e ne compaiono 2).

Eseguendo i calcoli, la retta che si ottiene è quella tratteggiata in figura.

A 1000 K infatti si ha $\Delta G^\circ = +400 - 400 - 400 = -400$ kJ/mol e la retta passa per il punto evidenziato.

f) la reazione che avviene è la seguente:



Come si vede dal grafico, a 1000 K la reazione ha $\Delta G^\circ = 0$, sostituendo questo valore nella relazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ si ricava $\ln K = 0$ e quindi $K = 1$

dato che $K = \frac{pCO_2}{pCO} = 1$ all'equilibrio si ha $pCO_2 = pCO$ cioè **il 50% di CO è consumato.**

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 21) Analisi quantitativa della composizione di un gas vulcanico

a) Calcolare il volume parziale (%) del vapor d'acqua nel gas fumarolico.

Il vapor d'acqua è stato condensato portando la siringa a 0 °C, quindi corrisponde all'aumento di volume della soluzione nella siringa. $V(\text{H}_2\text{O}) = 38 - 20 \text{ mL}$ quindi = 18 mL che corrispondono a 18 g cioè a una mole di acqua. Dato che una mole di gas a 0° C e 1013 hPa occupa 22,4 L, la percentuale di vapor d'acqua nel gas complessivo è

$$\% = \frac{V_{(\text{vapor d'acqua a } 0^\circ\text{C})}}{V_{(\text{totale a } 0^\circ\text{C})}} \cdot 100 \quad \text{quindi} \quad \% = \frac{22,4 \text{ L}}{22,4 \text{ L} + 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \cdot 100 = \frac{22,4}{22,45} \cdot 100 = 99,78\%$$

Il vapor d'acqua è il 99,78% del gas vulcanico.

b) Calcolare la quantità (in moli) di zolfo contenuta nel gas fumarolico prelevato con la siringa. Poiché tutto lo zolfo era presente come H_2S o SO_2 , ed è stato catturato nella soluzione di NaOH, ossidato a SO_4^{2-} e poi è stato precipitato come BaSO_4 , possiamo calcolare lo moli totali di zolfo dalle moli di BaSO_4 precipitate.

$$n(\text{BaSO}_4) = \frac{0,30}{233} = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{Quindi le moli di S totale sono } \mathbf{n = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Il volume totale di questi due gas (H_2S e SO_2) in condizioni normali (0 °C e 1 atm) è

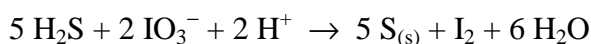
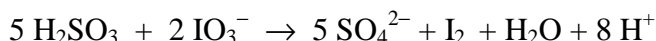
$$V = 22,4 \text{ L} \cdot \text{moli di } \text{H}_2\text{S e } \text{SO}_2 \quad V = 22,4 \cdot 1,29 \cdot 10^{-3}$$

$$V = 28,9 \cdot 10^{-3} \text{ L} \quad \text{nella porzione di } 10 \text{ mL} \quad V = 109,8 \text{ mL (in } 38 \text{ mL)}$$

Quindi il volume richiesto di H_2S e SO_2 (due cifre significative) è **V = 110 mL**

c) Descrivere le reazioni chimiche che avvengono nell'ossidazione selettiva del gas fumarolico (H_2S e SO_2) gorgogliato in una provetta contenente 30 mL KIO_3/KI 0,03 M e 3 mL HCl 4 M. Le specie da ossidare nella soluzione acida sono: H_2S e H_2SO_3 .

Le reazioni che avvengono sono le seguenti:



Lo I_2 non precipita perchè forma il complesso I_3^- grazie alla presenza di KI.

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 22) Spettri vibrazionali e rotazionali di gas vulcanico

a) I due acidi alogenidrici X e Y sono:

X HCl

Y HF

Infatti HCl è più pesante e quindi assorbe a frequenze più basse (2850 cm^{-1}) rispetto ad HF (4100 cm^{-1}).

Inoltre HF è in grado di intaccare i silicati del vetro.

b) Il segnale di HCl è sdoppiato in due segnali uno più grande dell'altro.

E' noto dalla spettrometria di massa che il cloro esiste in due forme isotopiche ^{35}Cl e ^{37}Cl che hanno un'abbondanza relativa 3:1.

Il ^{35}Cl è quello più abbondante come si deduce anche dai segnali IR, infatti il picco più abbondante si trova a frequenze maggiori quindi è attribuibile al composto con massa ridotta m inferiore, quindi a H^{35}Cl .

$$m(\text{H}^{35}\text{Cl}) = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} = \frac{35}{36} = 0,972 \text{ u}$$

$$m(\text{H}^{37}\text{Cl}) = \frac{1 \cdot 37}{1 + 37} = \frac{37}{38} = 0,974 \text{ u}$$

Si ricorda infatti che la frequenza di assorbimento IR è inversamente proporzionale alla massa ridotta secondo l'equazione:

$$n = \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

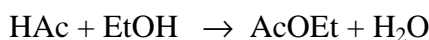
L'abbondanza relativa dei due isotopi ^{35}Cl e ^{37}Cl è quindi 3:1.

I due isotopi ordinati secondo l'abbondanza relativa decrescente sono ^{35}Cl e ^{37}Cl .

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 23) Introduzione alla chimica delle macromolecole

a) Calcolare la quantità di etilacetato presente all'equilibrio nella reazione di esterificazione partendo da 1 mole di acido acetico e 1 mole di etanolo, sapendo che $K_{eq} = 4,2$.



1	1	0	0	moli iniziali
1-x	1-x	x	x	moli all'equilibrio

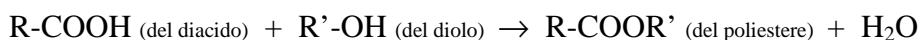
$$K = \frac{[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HAc}][\text{EtOH}]} \quad K = \frac{x^2}{(1-x)^2} \quad \text{si ottiene}$$

$$x^2(K-1) - 2Kx + K = 0 \quad \text{sostituendo } K = 4,2 \text{ si ottiene}$$

$$3,2x^2 - 8,4x + 4,2 = 0 \quad \text{si ottiene } x = 1,95 \text{ (valore non accettabile) e } x = 0,67$$

Quindi $[\text{AcOEt}] = 0,67 \text{ mol}$

b) Rappresentare K in funzione di p e n_w per la reazione:



1	1	0	0	moli iniziali
1-p	1-p	p	p ($\rightarrow n_w$)	moli all'equilibrio

Si ottiene: $K = \frac{p n_w}{(1-p)^2}$

c) Rappresentare il grado di polimerizzazione X in funzione di $\beta (= K/n_w)$ sapendo che vale la relazione $X = \frac{1}{1-p}$

Dall'equazione qui sopra si ottiene $p = \frac{X-1}{X}$

Dall'equazione ricavata al punto b) si ottiene

$$\frac{K}{n_w} = \frac{p}{(1-p)^2} \quad \text{da cui, introducendo X, si ha} \quad \frac{K}{n_w} = \frac{(X-1)X^2}{X} \quad \text{quindi} \quad b = X(X-1)$$

Questa relazione sviluppata in funzione di X diventa $X^2 - X - \beta = 0$

Risolvendo si ottiene $X = \frac{1 + \sqrt{1+4b}}{2}$

Questo risultato può essere riscritto tenendo conto che X e β sono numeri grandi e quindi che

$4\beta \gg 1$ si ha $X = \frac{1 + \sqrt{4b}}{2}$ quindi $X = \frac{1}{2} + \sqrt{b}$

Poiché infine $\sqrt{b} \gg \frac{1}{2}$ si ottiene la relazione chiesta dal problema $X = \sqrt{b}$

A questo stesso risultato si poteva arrivare dalla $b = X(X - 1)$
considerando che $X \gg 1$ si ottiene $b = X^2$ da cui ancora $X = \sqrt{b}$

d) Calcolare il massimo valore di n_w che permette di ottenere $X \geq 100$

Dalla $b = X(X - 1)$ si ottiene $\frac{K}{n_w} = X(X - 1)$ da cui $n_w = \frac{K}{X(X - 1)}$

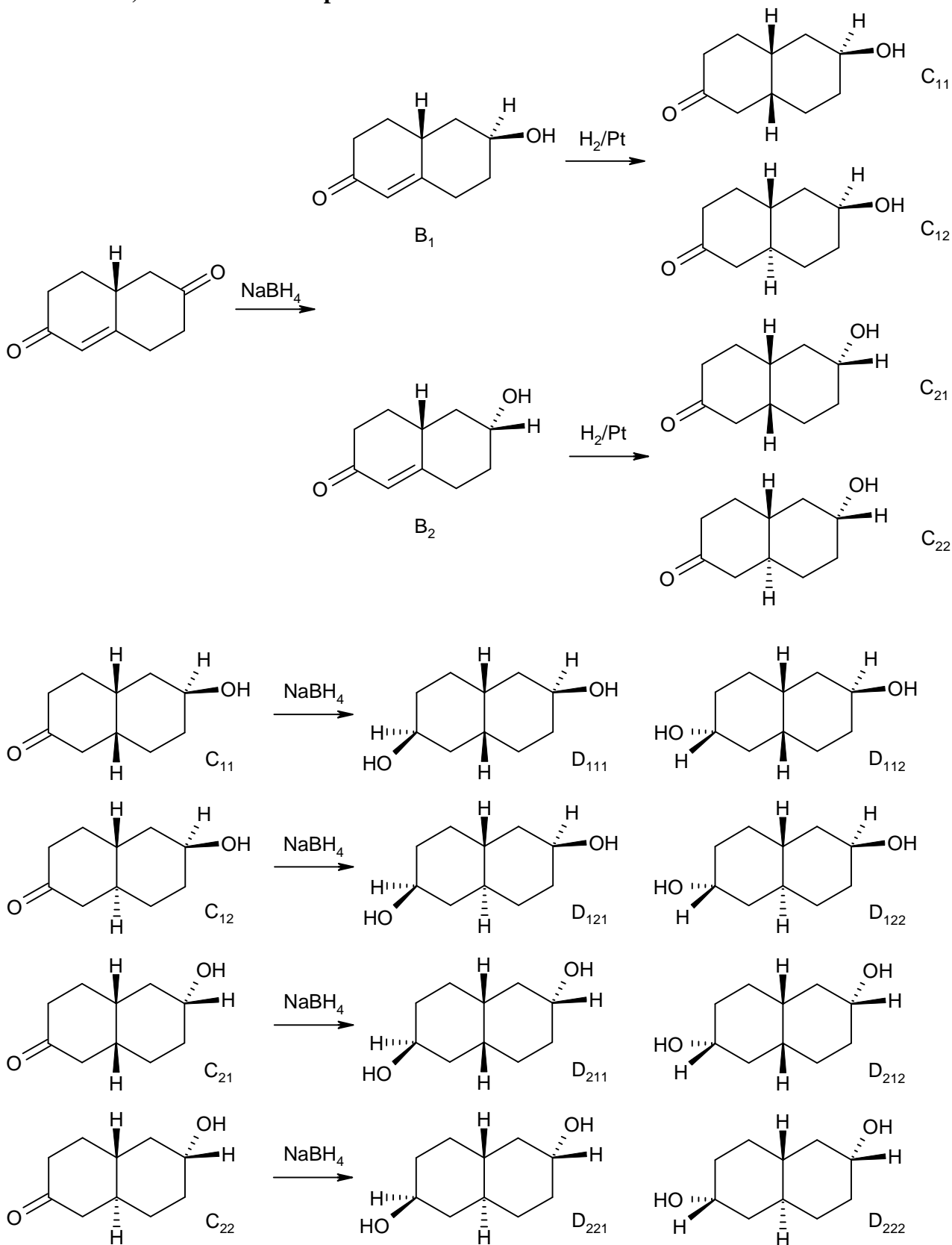
sostituendo $K = 4.00$ e $X = 100$

Si ottiene $n_w = \frac{4}{100 \cdot 99}$ cioè $n_w = 4,04 \cdot 10^{-4}$

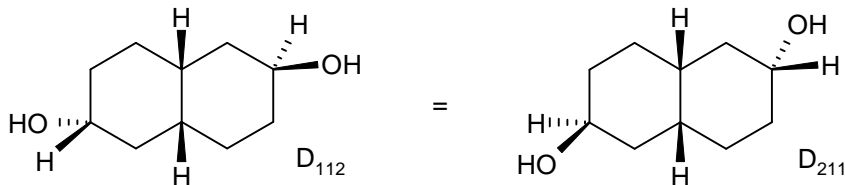
Per ottenere $X \geq 100$ bisogna che sia $n_w \leq 4,04 \cdot 10^{-4}$

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 24) Riduzione di composti carbonilici

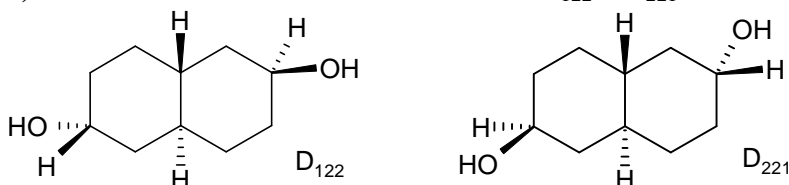


a) Confrontando le varie molecole D si osserva che D_{112} e D_{211} sono uguali tra loro



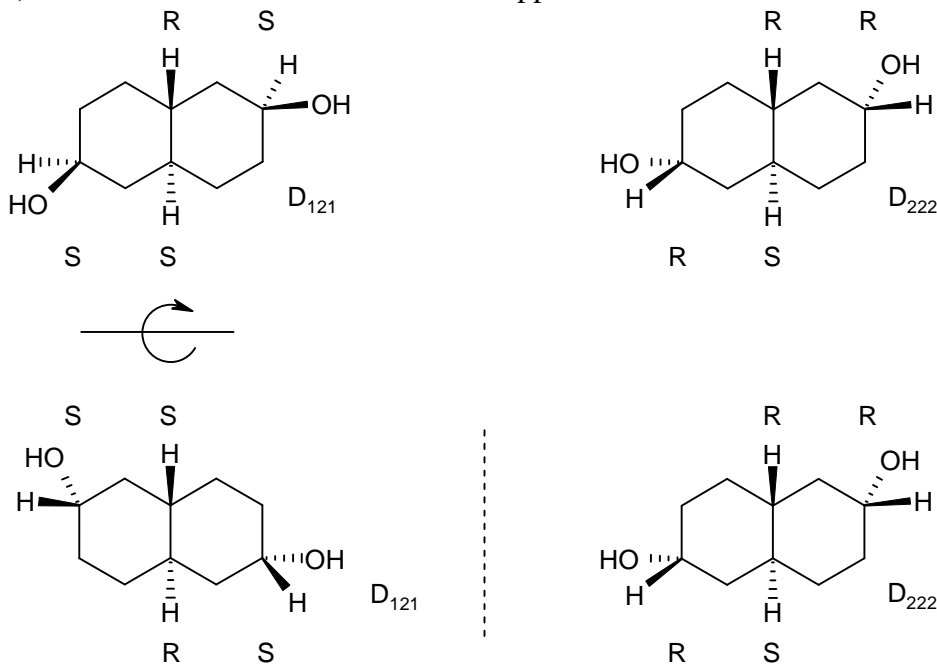
Infatti sono sovrapponibili dopo una rotazione nel piano di 180° .

b) Le molecole otticamente inattive sono D_{122} e D_{221}



Entambe hanno un centro di simmetria e infatti sono sovrapponibili alla loro immagine speculare.

c) Le molecole che costituiscono una coppia di enantiomeri sono D_{121} e D_{222} .

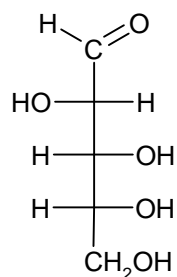


Infatti capovolgendo la prima D_{121} , appare evidente la relazione di specularità con la seconda D_{222} .

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

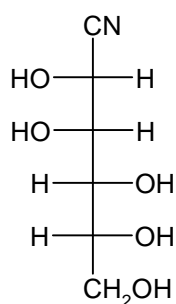
Problema 25) Sintesi di Kiliani-Fischer

a) La forma aperta del D-arabinosio disegnato secondo le proiezioni di Fischer è la seguente:

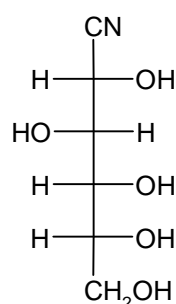


D-arabinosio
forma aperta

b) Le due cianidrine A e B (epimere sul C2) in proiezioni di Fischer sono:

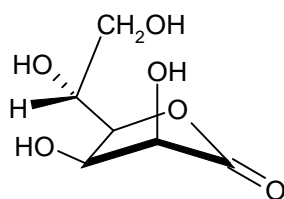


cianidrina A
del D-arabinosio

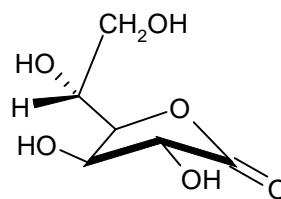


cianidrina B
del D-arabinosio

c) I due lattoni C e D (epimeri sul C2) in proiezioni conformazionali sono:



lattone C
per riduzione da
D-mannosio

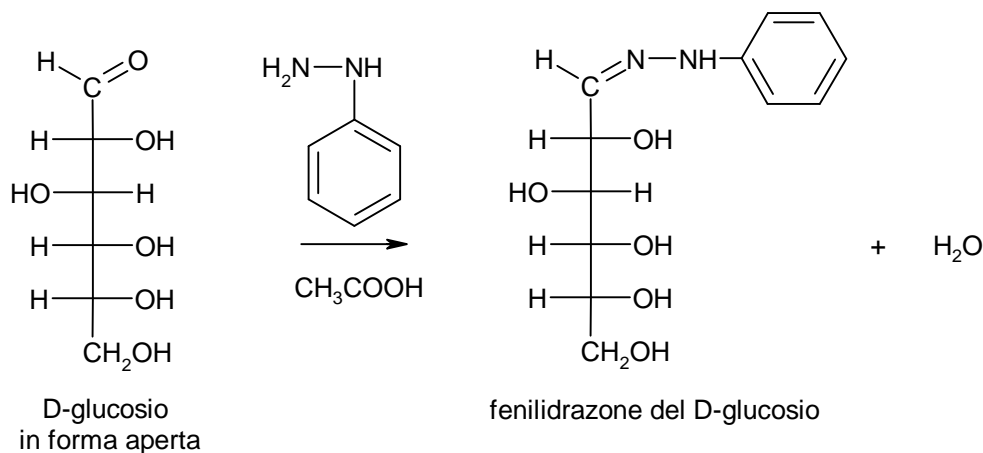


lattone D
per riduzione da
D-glucosio

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

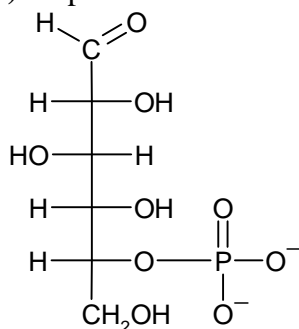
Problema 26) Glicolisi

a) La reazione di una aldeide (come il glucosio) con fenilidrazina in rapporto 1:1 produce il corrispondente fenilidrazone come è mostrato nella figura qui sotto.

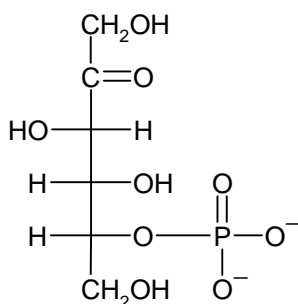


Per la verità la reazione può continuare in presenza di un eccesso di fenilidrazina portando ad una molecola chiamata osazone che in acqua precipita formando cristalli con punto di fusione caratteristico.

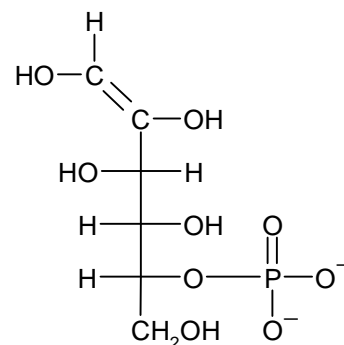
b) Le proiezioni di Fischer di D-glucosio-6-fosfato e D-fruttosio-6-fosfato sono le seguenti:



D-glucosio-6-fosfato



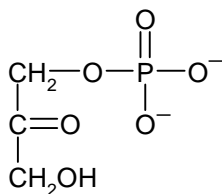
D-fruttosio-6-fosfato



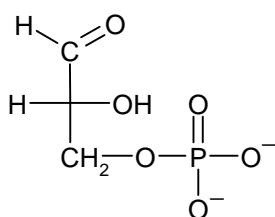
intermedio enediolo
tautomerico (A)

c) L'intermedio tautomerico A nella reazione di isomerizzazione di glucosio-6-fosfato a fruttosio-6-fosfato è un enediolo che si forma per reazione di tautomeria cheto enolica:

d) I composti carbonilici B e C che si ottengono dalla reazione di scissione del fruttosio-1,6-difosfato nella reazione 5 della glicolisi sono 1,3-diidrossiacetonefosfato e D-gliceraldeide-3-fosfato



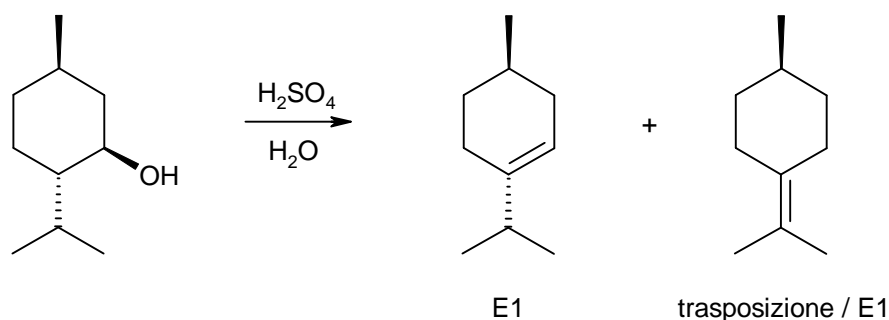
1,3-diidrossiacetonefosfato



D-gliceraldeide-3-fosfato

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

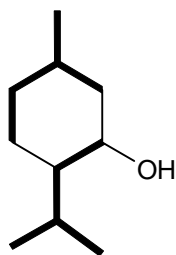
d) La disidratazione con acido solforico diluito produce l'alchene più stabile cioè quello più sostituito.



In questo caso si possono formare due alcheni, il primo per semplice eliminazione E1 (alchene trisostituito).

Il secondo per eliminazione E1 preceduta da una trasposizione del carbocatione 2° verso la posizione 3^a più stabile. Si ottiene un alchene tetrasostituito. Il prodotto principale tra i due dipende anche dalle condizioni di reazione. In questo caso credo che si voglia sapere se il candidato ha capito che ci può essere trasposizione, quindi credo che la risposta corretta sia che si forma il secondo prodotto quello per trasposizione/E1.

e) Le due unità isopreniche del mentolo (che quindi è un monoterpene) sono messe in evidenza nella figura:



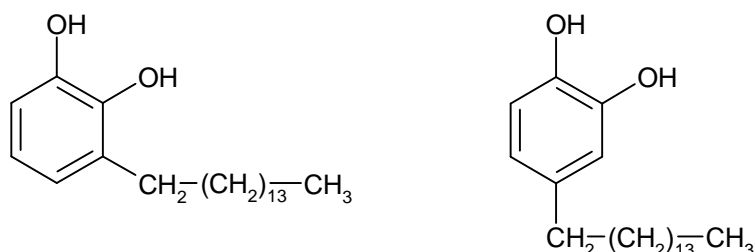
Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 28) Studi sulla struttura dell'urusciole

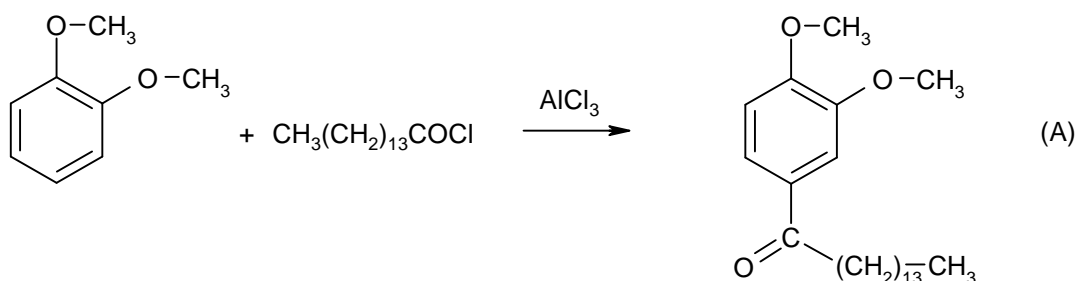
a) L'idrourusciole si ottiene per idrogenazione catalitica dell'urusciole e ha formula bruta $C_{21}H_{36}O_2$.

Dalla formula bruta si deduce che ci sono 4 insaturazioni, quindi, nella reazione di idrogenazione, l'anello benzenico non si è ridotto. La catena laterale è composta di 15 carboni (21 - 6).

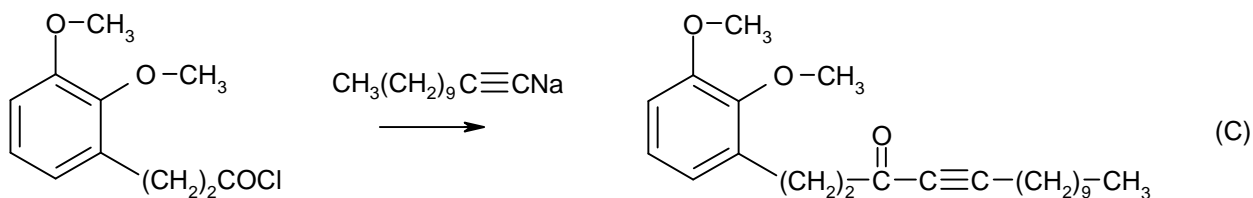
Le due possibili strutture, supponendo la catena alchilica lineare, sono:



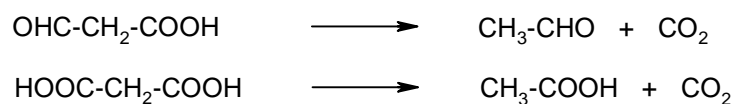
b) Nella reazione (I) l'intermedio A è:



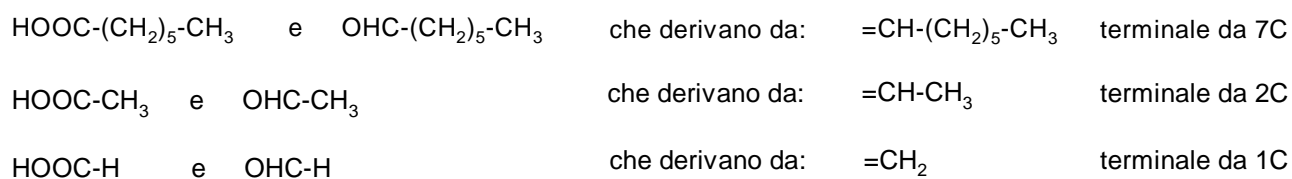
Nella reazione (II) l'intermedio C è:



c) Le molecole seguenti di 3 atomi di carbonio sono beta-chetoacidi e quindi decarbossilano facilmente secondo le reazioni:



d) Per determinare la struttura della catena laterale di 15 carboni, bisogna individuare i frammenti che contengono la parte terminale della catena. Questi sono di tre tipi: da 7, 2 e 1 carboni.



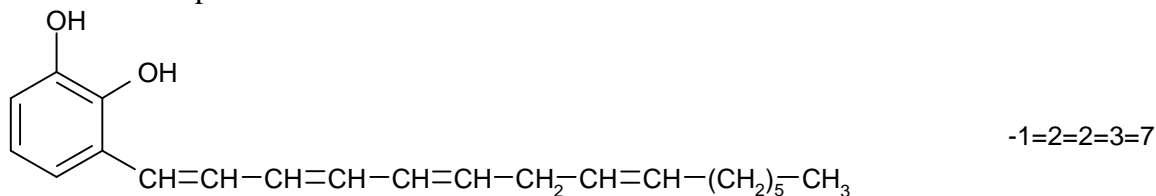
Quindi le possibili strutture per l'urucolo hanno una catena laterale di 15 carboni composta dai seguenti frammenti con porzione terminale di 7, 2, 1 carboni rispettivamente:

C15 -1=2=2=3=7

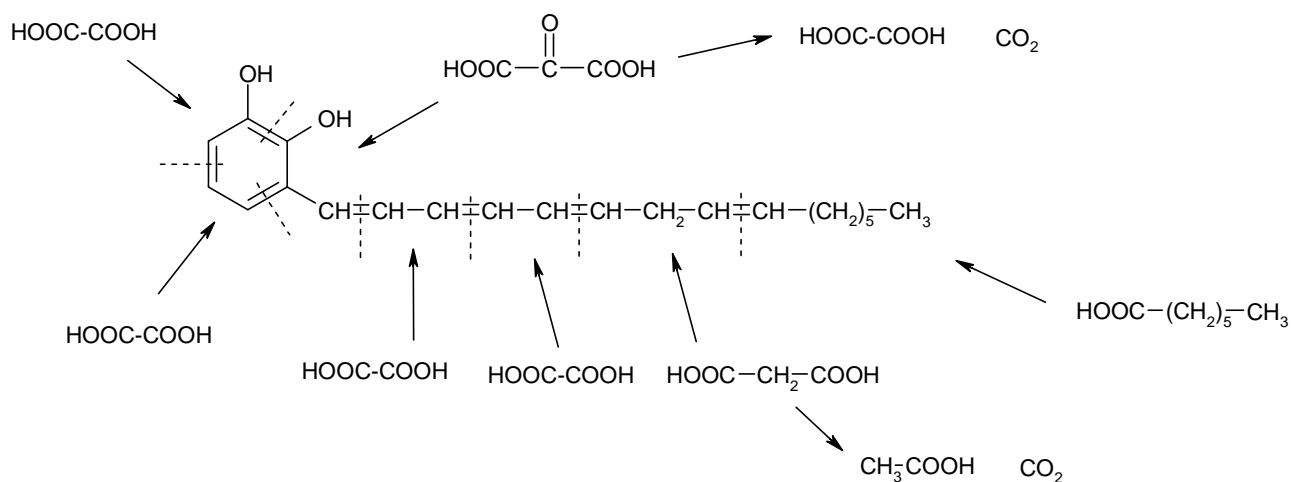
C15 -1=3=9=2

C15 -1=2=2=3=6=1

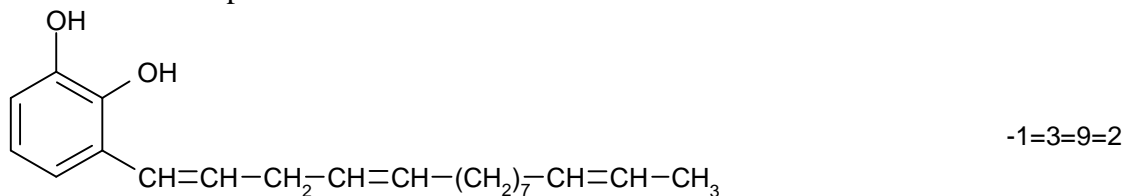
Prima struttura possibile:



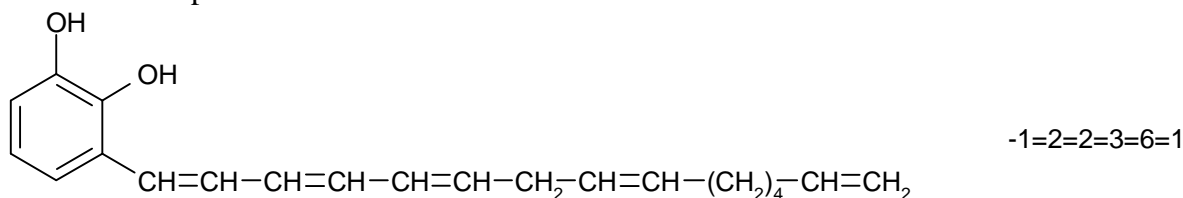
Per questa prima molecola, mostriamo lo schema di frammentazione:



Seconda struttura possibile:



Terza struttura possibile:

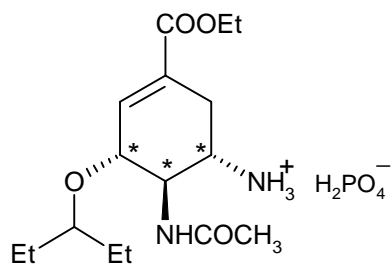
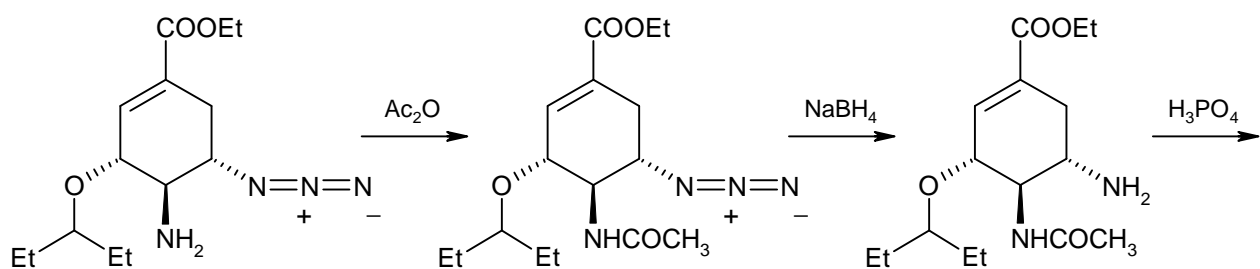
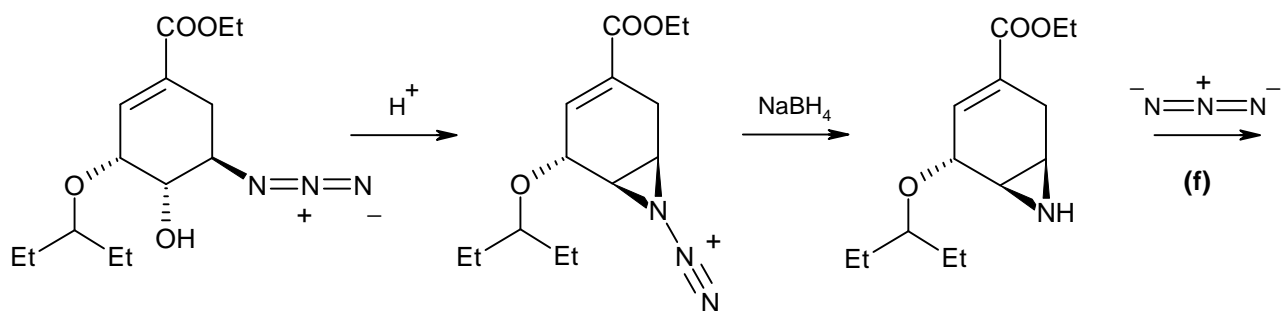
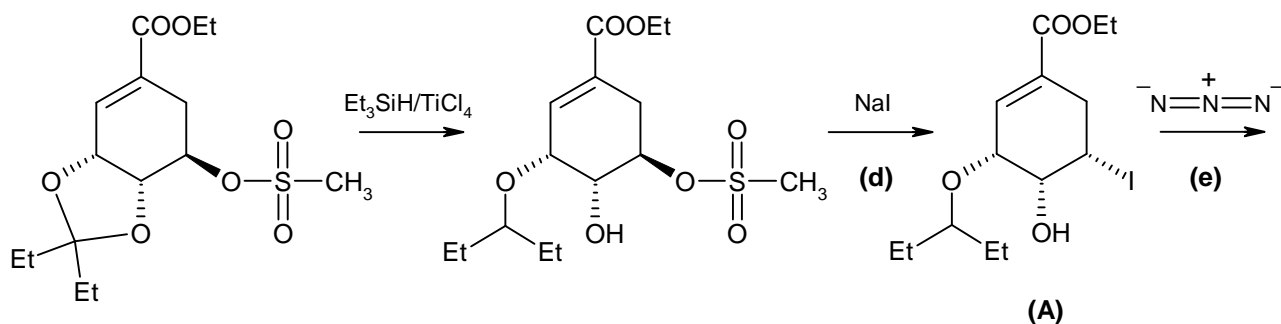
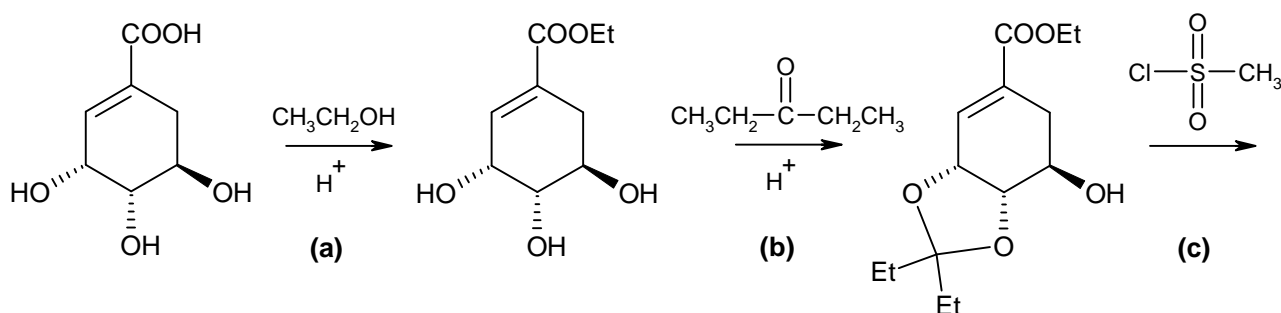


Si nota infatti che i frammenti più lunghi da 6, 7, 9 carboni devono essere su catene diverse, sono troppo lunghi per essere sulla stessa catena. Mentre il primo e l'ultimo frammento di ogni catena è determinato con certezza, i frammenti intermedi possono essere ordinati diversamente.

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 29) Sintesi del Tamiflu

I reagenti **a, b, c, d, e, f** e l'intermedio **(A)** sono mostrati nel seguente schema di reazione:



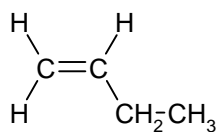
Tamiflu

Il Tamiflu ha tre carboni stereogenici (indicati con un asterisco in figura), quindi ha 2^3 cioè **8 diversi stereoisomeri**.

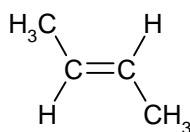
Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 30) Spettri NMR degli isomeri C₄H₈.

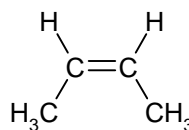
Gli isomeri C₄H₈ hanno una insaturazione, cioè hanno o un doppio legame o un anello.



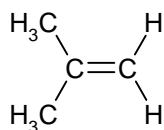
1-butene



trans-2-butene



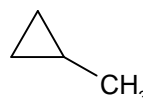
cis-2-butene



2-metil-1-propene



ciclobutano



1-metilciclopropano

Il **ciclobutano** ha 8 idrogeni tutti equivalenti e quindi il suo spettro NMR è dato da un singoletto.

Il **2-metil-1-propene** ha due tipi di idrogeni, 6 idrogeni equivalenti, i due CH₃ e due idrogeni equivalenti vinilici, questi due gruppi di idrogeni non sono adiacenti.

Il suo spettro NMR è dato da due singoletti, uno di area 6 e l'altro di area 2. Il rapporto tra le aree dei due picchi è 6/2 cioè 3:1.

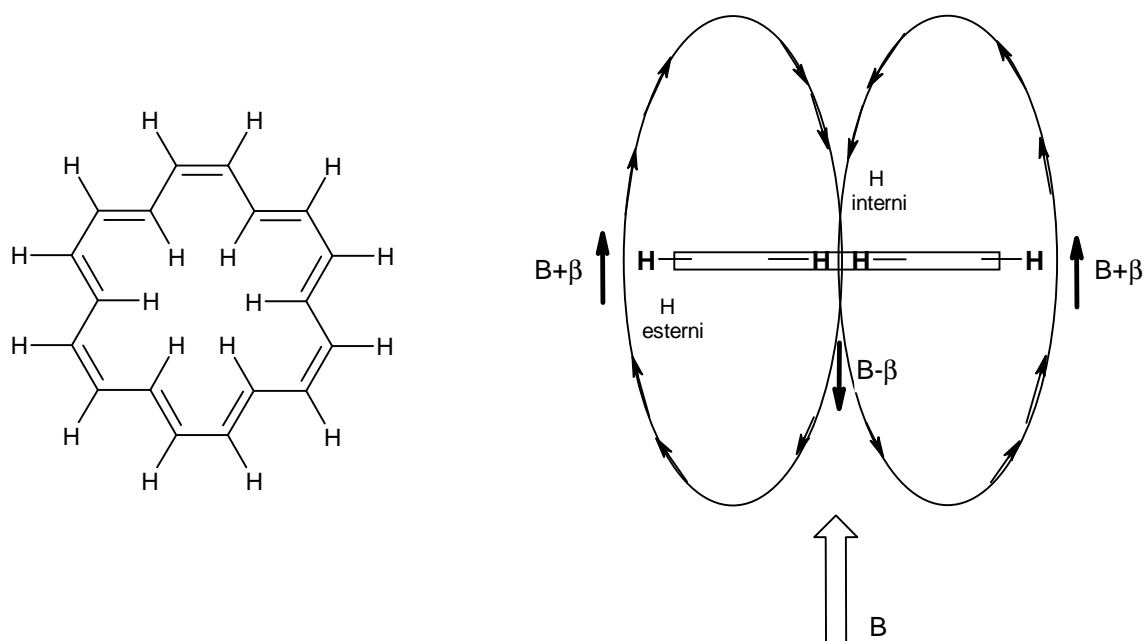
Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova

Problema 31) Spettro NMR del [18]annulene

a) Nello spettro NMR ottenuto a 213 K (-60 °C), l'annulene mostra due segnali a 9,3 e a -3,0 ppm. Poichè questi segnali sono dati dagli H esterni e dagli H interni rispettivamente, il rapporto tra le aree dei due picchi è 12:6 cioè **2:1**.

b) Nello spettro NMR ottenuto a 383 K (110 °C), l'annulene mostra un solo picco. Questo si può spiegare con il movimento termico della molecola. Cioè a 110 °C gli idrogeni esterni possono portarsi nella posizione interna e viceversa. Se questo movimento è più veloce del tempo di lettura dello spettro NMR, allora tutti gli idrogeni diventano equivalenti all'NMR. Questo movimento implica la rottura dei legami π che passano dalla configurazione cis alla trans e viceversa.

c)



Gli elettroni π investiti dal campo magnetico B producono un campo magnetico β in opposizione a B . Quindi il campo magnetico sentito dagli **H interni** è $B - b$. Il campo sentito dagli **H esterni**, invece, è $B + b$ a causa del fatto che le linee di campo sono chiuse e nella zona esterna all'anello producono un campo magnetico concorde con B .

Dato che a 110 °C gli idrogeni possono passare dalla posizione interna a quella esterna, ogni idrogeno passa 2/3 del suo tempo nella posizione esterna dove risuonerebbe a 9,3 ppm, e 1/3 del suo tempo nella posizione interna dove risuonerebbe a -3,0 ppm.

Il campo medio sentito da un idrogeno che continua a cambiare posizione (spettro ottenuto a 383 K) è dunque quello che dà una risonanza a $(9,3 + 9,3 - 3,0) / 3 = \mathbf{5,2 \text{ ppm}}$

Soluzione proposta da Mauro Tonellato
ITIS Natta di Padova