

Giochi della Chimica 2011

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Indicare l'affermazione corretta a proposito del litio.

- A) il litio ha molecola Li_2 , con ordine di legame 1, che esiste nei vapori del metallo
- B) il litio ha una molecola Li_2 con gli orbitali $\sigma(1s)$ e $\sigma^*(1s)$ completamente occupati, $\sigma(2s)$ completo e $\sigma^*(2s)$ con un elettrone, ordine di legame 1,5
- C) il Li ha molecola monoatomica come tutti i metalli alcalini
- D) il litio ha molecola Li_2 , con ordine di legame 2, paramagnetica, in accordo con il fatto che l'elettrone 2s è spaiato

1. Soluzione

Il litio ha un elettrone nell'orbitale 2s, quindi può formare una solo legame con un altro atomo di litio.

La molecola Li_2 è simile a H_2 . Non ha un alto elettrone da mandare in $\sigma^*(2s)$. (Risposta A)

2. Indicare l'unica frase che completa in modo corretto quanto di seguito riportato. Nel prevedere empiricamente la forma delle molecole, da anni si applica la teoria *Valence Shell Electron Pair Repulsion* (VSEPR) di Gillespie. Secondo tale teoria, la forma delle molecole si può dedurre dalla disposizione nella specie chimica: AX_mE_n dove (m) è il numero di sostituenti X; (n) è il numero di coppie di elettroni di non legame attorno all'atomo centrale (A). In particolare si ha che:

- A) nel caso di HgCl_2 , PCl_5 , AlF_6^{3-} (AX_2 , AX_5 e AX_6) si hanno forme rispettivamente lineare, triangolare e ottaedrica
- B) nel caso di BF_4^- , NH_3 , H_2S (AX_4 , AX_3E e AX_2E_2) si hanno forme rispettivamente tetraedrica, piramidale trigonale e a V
- C) nel caso di BrF_3 (AX_3E_2) si ha forma tetraedrica distorta
- D) nel caso di PbCl_2 o SnCl_2 (AX_2E) si ha forma di piramide trigonale

2. Soluzione

Tutte le attribuzioni tra parentesi sono corrette. In A: AX_5 è una bipiramide trigonale, non è triangolare.

In C: AX_3E_2 è a T, non è ad altalena

In D: AX_2E è angolata, non è a piramide trigonale. L'affermazione B è corretta. (Risposta B)

3. Indicare come varia la conducibilità di una soluzione acquosa di solfato di magnesio (20 mL, 0,2 M) quando si aggiunge gradualmente una soluzione acquosa di idrossido di bario (0,5 M).

- A) diminuisce
- B) aumenta
- C) prima diminuisce poi aumenta
- D) prima aumenta poi diminuisce

3. Soluzione

Per soluzioni diluite, la conducibilità è proporzionale alla concentrazione. Nella soluzione di partenza la conducibilità è assicurata da SO_4^{2-} ($20 \cdot 0,2 = 4$ mmol) e da Mg^{2+} ($20 \cdot 0,2 = 4$ mmol). Quando si aggiunge la seconda soluzione, inizialmente si ha precipitazione di BaSO_4 ($K_{ps} 1,1 \cdot 10^{-10}$) e di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} 1,5 \cdot 10^{-11}$). Questo elimina dalla soluzione la maggior parte degli ioni presenti. Quando il solfato e il magnesio sono esauriti, un'ulteriore aggiunta di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,5 M fa aumentare la conducibilità perché introduce uno ione Ba^{2+} e due ioni OH^- . La conducibilità, quindi, prima diminuisce e poi aumenta. (Risposta C)

4. Una soluzione acquosa contiene uno ione metallico X. Trattando la soluzione con acido cloridrico si forma un precipitato bianco che però, diluendo con acqua calda, si scioglie completamente. Se si gorgoglia H_2S nella soluzione iniziale si forma un precipitato nero. Se si tratta la soluzione iniziale con ioduro di sodio si forma un precipitato giallo ad aghi. Se si tratta la soluzione iniziale con solfato di sodio si forma un precipitato bianco.

Indicare a quale gruppo della tavola periodica appartiene lo ione X

- A) 7° gruppo (VII B)
- B) 11° gruppo (I B)
- C) 14° gruppo (IV A)
- D) 15° gruppo (V A)

4. Soluzione

Il PbCl_2 è un solido bianco poco solubile, che però ha una K_{ps} non troppo piccola ($1,7 \cdot 10^{-5}$) e aggiungendo acqua calda può sciogliersi. PbS è un solido nero molto poco solubile. PbI_2 è un solido giallo brillante.

PbSO_4 è un solido bianco. Il composto X è piombo, un elemento del 14° gruppo. (Risposta C)

5. In natura esistono due isotopi del bromo, ^{79}Br e ^{81}Br , entrambi con abbondanza relativa di circa il 50%. Indicare la massa molecolare più probabile per una molecola di Br_2 .

- A) 158 u
 B) 160 u
 C) 162 u
 D) non si può sapere se non si conosce la densità

5. Soluzione

La massa media del bromo è 80 u, quindi la massa di Br_2 è 160 u. (Risposta B)

6. La decomposizione termica del carbonato di calcio porta alla formazione di ossido di calcio e anidride carbonica. Per decomporre una quantità nota (100,09 g) di carbonato di calcio a 600°C e a 101,3 kPa sono necessari esattamente $1,78 \cdot 10^5$ J. Calcolare la variazione dell'energia interna del sistema costituito da 1,00 g di CaCO_3 nelle stesse condizioni di temperatura e pressione.

- A) $\Delta U = 1,71 \cdot 10^3$ J
 B) $\Delta U = 1,80 \cdot 10^3$ J
 C) $\Delta U = 1,91 \cdot 10^3$ J
 D) $\Delta U = 0,00$ J

6. Soluzione

La reazione è: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. La reazione sviluppa una mole di CO_2 per mole di carbonato.

La massa molare di CaCO_3 è: $40,08 + 12 + 48 = 100,08$ g/mol. Le moli di CaCO_3 sono $100,09/100,08 = 1,0$ mol

$\Delta U = Q - W = Q - P\Delta V$. Il volume di una mole di CO_2 a 600°C e 1 atm è: $V = nRT/P$

$V = (1 \cdot 0,0821 \cdot 873)/1 = 71,67$ L. Il lavoro svolto è $P\Delta V = 101300 \cdot 71,67 \cdot 10^{-3} = 7260,5$ J.

$\Delta U = Q - P\Delta V = 1,78 \cdot 10^5 - 7260 = 171 \cdot 10^3$ J/100 g. Per un grammo $\Delta U = 1,71 \cdot 10^3$ J. (Risposta A)

7. Per preparare una soluzione acquosa di glicole etilenico (250 mL) al 37,4% in massa e densità $d = 1,048$ g/mL, si mescolano due soluzioni acquose A e B di glicole etilenico:

A: 28,0 % in massa, $d = 1,035$ g/mL. B: 40,1% in massa, $d = 1,052$ g/mL

Indicare i volumi necessari di A e B.

- A) 57 mL di A e 193 mL di B
 B) 193 mL di A e 57 mL di B
 C) 91 mL di A e 168 mL di B
 D) 17 mL di A e 128 mL di B

7. Soluzione

Il problema può essere risolto velocemente in modo approssimato trascurando le densità.

La differenza di concentrazione è: $B - X = 40,1 - 37,4 = 2,7\%$; $X - A = 9,4\%$

Mescolando quantità uguali delle due soluzioni si ottiene una concentrazione di glicole $(40,1 + 28,0)/2 = 34,1\%$.

Per ottenere una percentuale più alta (37,4%) bisogna usare una quantità maggiore di B rispetto ad A in rapporto inverso alla differenza di concentrazione. $B : A = 9,4 : 2,7$ $B/A = 3,48$. Solo il primo risultato è in accordo con questo rapporto: $B = 3,48 \cdot 57 = 198$ mL. (Risposta A)

8. Indicare il valore della solubilità molare di CaC_2O_4 ($K_{ps} = 2,3 \cdot 10^{-9}$ M, a 25°C) in una soluzione $1,5 \cdot 10^{-1}$ M di CaCl_2 a 25°C .

- A) $1,5 \cdot 10^{-2}$ M
 B) $2,3 \cdot 10^{-9}$ M
 C) $1,5 \cdot 10^{-8}$ M
 D) $2,5 \cdot 10^{-3}$ M

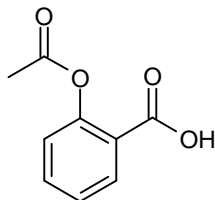
8. Soluzione

$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot s$ $s = K_{ps}/[\text{Ca}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-9}/1,5 \cdot 10^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ M. (Risposta C)

9. Indicare il valore del pH a 25 °C di una soluzione ottenuta sciogliendo acido acetilsalicilico ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$; aspirina ; 0,235 g) in acqua (0,500 L) a 25 °C. La K_a dell'acido è $3,3 \cdot 10^{-4}$, a 25 °C.

- A) 1,50
B) 3,03
C) 5,49
D) 4,23

9. Soluzione



Massa molare di $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$: $9 \cdot 12 + 8 + 64 = 180$ g/mol. Massa in 1 L: $0,235 \cdot 2 = 0,47$ g.

Le moli/L di aspirina sono: $0,47/180 = 2,61 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Per un acido debole vale $[\text{H}^+] = (K_a \cdot C)^{1/2} = (3,3 \cdot 10^{-4} \cdot 2,61 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 9,28 \cdot 10^{-4}$ M.

$\text{pH} = -\log 9,28 \cdot 10^{-4} = 3,03$.

(Risposta B)

10. Una soluzione acquosa di acido nicotinico ($\text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) $1,20 \cdot 10^{-2}$ M ha pH 3,39 a 25 °C. La sua costante di ionizzazione acida e il grado di ionizzazione dell'acido sono, nell'ordine:

- A) $2,8 \cdot 10^{-3}$ 1,34
B) $1,4 \cdot 10^{-5}$ $3,4 \cdot 10^{-2}$
C) $1,5 \cdot 10^{-4}$ 1,2
D) $1,2 \cdot 10^{-4}$ 1,0

10. Soluzione

A pH 3,39 si ha $[\text{H}^+] = 10^{-3,39} = 4,07 \cdot 10^{-4}$ M. Per un acido debole vale $[\text{H}^+]^2 = (K_a \cdot C)$ quindi $K_a = [\text{H}^+]^2/C$
 $K_a = (4,07 \cdot 10^{-4})^2/1,20 \cdot 10^{-2} = 1,38 \cdot 10^{-5}$.

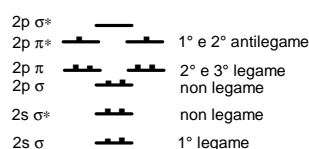
(Risposta B)

Il grado di dissociazione $\alpha = [\text{A}^-]/C = [\text{H}^+]/C = 4,07 \cdot 10^{-4}/1,20 \cdot 10^{-2} = 3,4 \cdot 10^{-2}$.

11. Indicare la sequenza che riporta le specie in ordine decrescente di forza di legame:

- A) $\text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{O}_2^{2-}$
B) $\text{O}_2^- > \text{O}_2^{2-} > \text{O}_2$
C) $\text{O}_2^{2-} > \text{O}_2^- > \text{O}_2$
D) $\text{O}_2^{2-} > \text{O}_2 > \text{O}_2^-$

11. Soluzione



Qui è mostrata la serie di orbitali molecolari di O_2 riempita con i 12 elettroni dei due atomi (6 + 6). Dato che in O_2 vi sono due elettroni in antilegame, gli elettroni in più di O_2^- e O_2^{2-} vengono posti in antilegame e fanno diminuire l'ordine di legame.

Questo vale: O_2 ($3 - 1 = 2$); O_2^- ($3 - 1,5 = 1,5$); O_2^{2-} ($3 - 2 = 1$). (Risposta A)

12. Indicare le specie paramagnetiche (P) e diamagnetiche (D): O_2 , O_2^- , O_2^{2-}

- A) P: O_2^- ; O_2 ; D: O_2^{2-}
B) P: O_2^{2-} ; D: O_2 ; O_2^-
C) P: O_2^- ; D: O_2^{2-} ; O_2
D) P: O_2 ; D: O_2^- ; O_2^{2-}

12. Soluzione

Considerando i due orbitali 2p π^* , in O_2 vi sono due elettroni spaiati (\uparrow)(\uparrow) e la molecola è paramagnetica.

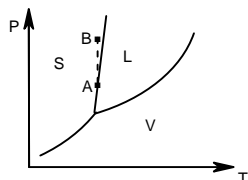
In O_2^- vi è un solo elettrone spaiato (\uparrow)(\downarrow)(\uparrow) e anche questa molecola è paramagnetica.

In O_2^{2-} non vi sono elettroni spaiati (\uparrow)(\downarrow)(\uparrow)(\downarrow) e la molecola è diamagnetica.

(Risposta A)

13. In un equilibrio solido-liquido, al crescere della pressione il sistema evolve verso il solido. Ciò permette di affermare che:

- A) la densità del solido è maggiore di quella del liquido
B) la densità del solido è minore di quella del liquido
C) il liquido e il solido sono di natura metallica
D) si tratta di zolfo fuso o solido

13. Soluzione

Se un aumento di pressione fa spostare l'equilibrio verso il solido, la curva di equilibrio ha pendenza positiva. Ricordiamo l'equazione di Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$.

Se è positiva la pendenza della retta di equilibrio solido-liquido (dP/dT), è positivo ΔV (dato che ΔH è positivo nel passaggio di stato). Quindi il volume del solido è minore di quello del liquido, e la sua densità è maggiore. (Risposta A)

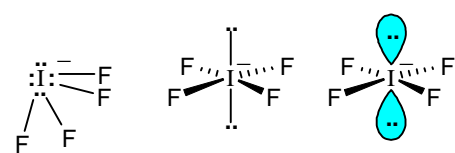
Usando l'intuito, se, aumentando la pressione, il liquido solidifica, significa che il volume del solido è minore.

14. Indicare tra le seguenti specie quelle con geometria planare quadrata: IF_4^- , HPO_4^{2-} , NO_2^- , BF_3

- A) NO_2^- ; BF_3
 B) IF_4^- ; HPO_4^{2-}
 C) IF_4^-
 D) IF_4^- ; NO_2^-

14. Soluzione

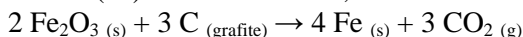
Un quadrato ha 4 vertici, quindi solo IF_4^- può essere planare quadrata (HPO_4^{2-} è tetraedrica). (Risposta C)



Per esercizio determiniamo la struttura di IF_4^- . I ha 8 elettroni di valenza, 4 vengono usati per legare i 4 atomi di fluoro, gli altri 4 elettroni costituiscono 2 coppie di non legame. Le coppie da alloggiare attorno all'iodio sono 6 ($4 + 2$) e si dispongono ad ottaedro. Le due coppie di non legame vanno poste sull'asse verticale, mentre i quattro

atomi di fluoro si legano ai vertici della base quadrata

15. Indicare la temperatura alla quale è termodinamicamente possibile che il carbonio grafite riduca l'ossido di ferro(III) a ferro metallico, mediante la reazione:



Si considerino i seguenti valori, costanti al variare della T: $\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$$\Delta_f H^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})) = -824,2 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$S^\circ_m (\text{Fe} (\text{s})) = 27,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

$$S^\circ_m (\text{CO}_2 (\text{g})) = 213,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

$$S^\circ_m (\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})) = 87,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

$$S^\circ_m (\text{C} (\text{grafite})) = 5,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

- A) $T > 438 \text{ K}$
 B) $T > 138 \text{ K}$
 C) $T > 838 \text{ K}$
 D) $T > 25,0 \text{ K}$

15. Soluzione

Una reazione è termodinamicamente possibile se $\Delta G < 0$. Con sostanze solide $\Delta G = \Delta G^\circ$

Dato che vale $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$ deve essere: $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$ cioè: $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$ $T > \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$

$$\Delta H^\circ = 3 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3 (-393,5) - 2 (-824,2) = 467,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = 4 S^\circ (\text{Fe}) + 3 S^\circ (\text{CO}_2) - 2 S^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3 S^\circ (\text{C}) = 4 \cdot 27,3 + 3 \cdot 213,7 - 2 \cdot 87,4 - 3 \cdot 5,7 = 558,4 \text{ J/mol}$$

$$T > \Delta H^\circ/\Delta S^\circ \quad T > 467900/558,4 \quad T > 838 \text{ K.} \quad (\text{Risposta C})$$

16. Si consideri il processo: $\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

e si indichi la variazione di energia libera quando il processo si svolge a 10°C e a 0°C . Si assuma $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_{\text{fus}} S^\circ = 22,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$, costanti al variare della T.

- A) a 10°C : $+0,12 \text{ kJ mol}^{-1}$; a 0°C : 0 kJ mol^{-1}
 B) a 10°C : $-0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$; a 0°C : 0 kJ mol^{-1}
 C) a 10°C : $+0,52 \text{ kJ mol}^{-1}$; a 0°C : 0 kJ mol^{-1}
 D) a 10°C : $+0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$; a 0°C : -1 kJ mol^{-1}

16. Soluzione

A 10°C il ghiaccio si scioglie spontaneamente, quindi $\Delta G^\circ < 0$.

(Risposta B)

Per esercizio, eseguiamo i calcoli: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 6010 - 283 \cdot 22,0 = -216 \text{ J/mol}$ ($-0,22 \text{ kJ/mol}$).

A 0°C il ghiaccio fonde, ghiaccio e acqua sono in equilibrio: $\Delta G^\circ = 0$.

17. Indicare quale fra le molecole N_2H_4 , N_2 e N_2F_2 presenta la minor lunghezza del legame azoto-azoto e quale la maggiore:

- A) N_2 N_2F_2
 B) N_2F_2 N_2H_4
 C) N_2 N_2H_4
 D) N_2H_4 N_2F_2

17. Soluzione

La lunghezza di un legame diminuisce passando dal singolo (H_2N-NH_2), al doppio ($FN=NF$), al triplo ($N\equiv N$) legame. Quindi il legame N-N più corto è il triplo (N_2), quello più lungo è il singolo (N_2H_4). (Risposta C)

18. Indicare le velocità relative di diffusione (v) tra metano e il tetradeuterometano:

- A) $v_{CH_4} / v_{CD_4} = 2,24$
 B) $v_{CH_4} / v_{CD_4} = 3,06$
 C) $v_{CH_4} / v_{CD_4} = 1,12$
 D) $v_{CH_4} / v_{CD_4} = 3,08$

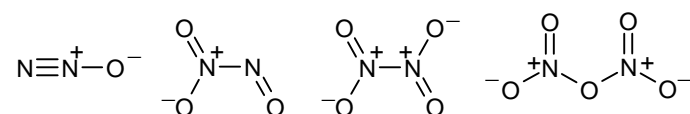
18. Soluzione

Alla stessa temperatura, le molecole di gas hanno la stessa energia cinetica $E = \frac{1}{2}mv^2$, quindi $m_1v_1^2 = m_2v_2^2$
 $(v_1/v_2)^2 = m_2/m_1$ $v_1/v_2 = (m_2/m_1)^{1/2} = (20/16)^{1/2} = 1,12$. (Risposta C)

19. Indicare in quale dei seguenti ossidi non c'è un legame diretto tra due atomi di azoto:

- A) N_2O
 B) N_2O_3
 C) N_2O_4
 D) N_2O_5

19. Soluzione



La molecola è N_2O_5 . (Risposta D)

20. Indicare nell'ordine l'entropia standard di vaporizzazione e l'entropia standard di fusione dell'acqua al punto di ebollizione e di fusione.

- ($\Delta_{vap}H^\circ = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_{fus}H^\circ = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 A) $\Delta_{vap}S^\circ = -109 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\Delta_{fus}S^\circ = 22,0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 B) $\Delta_{vap}S^\circ = -10,9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\Delta_{fus}S^\circ = 2,02 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 C) $\Delta_{vap}S^\circ = 109 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\Delta_{fus}S^\circ = 22,0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 D) $\Delta_{vap}S^\circ = -309 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\Delta_{fus}S^\circ = -322 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

20. Soluzione

L'entropia del vapore è maggiore di quella del liquido, quindi, nella vaporizzazione, $\Delta S > 0$. (Risposta C)

Per calcolarlo consideriamo che al punto di ebollizione acqua e vapore sono in equilibrio: $\Delta G^\circ = 0$.

Quindi l'espressione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ diventa $T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ$ cioè $\Delta S^\circ = \Delta H^\circ/T = 40700/373 = 109 \text{ J/mol K}$.

Anche al punto di congelamento siamo all'equilibrio: $T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ$ cioè $\Delta S^\circ = \Delta H^\circ/T = 6010/273 = 22,0 \text{ J/mol K}$.

21. Una soluzione acquosa di NaOH (250,0 mL, 0,250 M) viene titolata con una soluzione acquosa di HCl (0,340 M). Calcolare il pH della soluzione iniziale e quello che si realizza dopo l'aggiunta di 5,00 mL di titolante.

- A) 13,3; 13,1 B) 13,1; 12,4
 C) 13,2; 13,5 D) 13,4; 13,4

21. Soluzione

Per una base forte vale: $pOH = -\log C = -\log 0,25 = 6,02$ $pH = 14 - pOH = 13,4$. (Risposta D)

Le moli di HCl in 5 mL 0,34 M sono: $5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,34 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Le moli rimaste di NaOH sono: $(0,250 \cdot 0,25) - 1,7 \cdot 10^{-3} = 0,0608 \text{ mol}$.

La nuova C è: $[NaOH] = 0,0608/0,255 = 0,238 \text{ M}$. $pOH = -\log 0,238 = 6,23$ $pH = 13,38$ (13,4).

22. Un recipiente pieno d'acqua è messo a diretto contatto con un fornello riscaldante, a 25 °C, e trasferisce all'acqua 100 J in modo reversibile. La variazione di entropia dell'acqua vale:

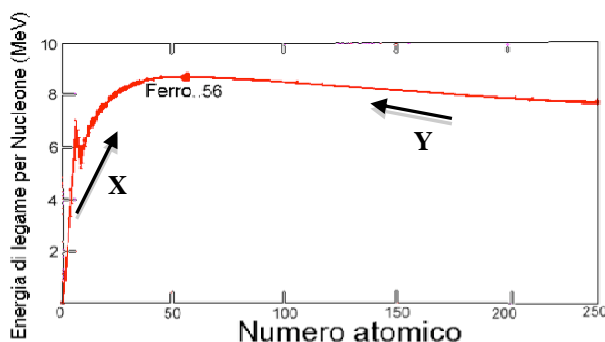
- A) 0,672 J K⁻¹
 B) 0,336 J K⁻¹
 C) -2,315 J K⁻¹
 D) non si può sapere, manca il valore $S^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O})}$ a 0 K

22. Soluzione

La variazione di entropia è $\Delta S = Q/T = 100/298 = 0,336 \text{ J/K}$.

(Risposta B)

23. Se si riporta in grafico l'energia di legame per nucleone in funzione della massa atomica si ottiene il ben noto grafico riportato in figura, dove il massimo è il ⁵⁶Fe. Indicare a quale freccia corrisponde la fusione nucleare e quale la fissione nucleare.



- A) X e Y fusione
 B) X e Y fissione
 C) X fusione, Y fissione
 D) X fissione, Y fusione

23. Soluzione

Fusione significa unire nuclei piccoli per formarne di più grandi (X).

Fissione significa rompere nuclei grandi per formarne di più piccoli (Y).

(Risposta C)

24. Un campione di $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ viene riscaldato fino ad eliminare l'acqua di cristallizzazione e successivamente ripesato. La massa finale del campione è il 64% di quella iniziale. Indicare il numero medio di molecole di acqua di cristallizzazione n per ogni unità di CuSO_4 .

- A) 2 B) 4 C) 5 D) 2,5

24. Soluzione

La massa di una mole di CuSO_4 è: $63,55 + 32,06 + 64 = 159,6 \text{ g}$ (64%).

Massa iniziale ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$): $159,6/0,64 = 249,4 \text{ g}$.

La massa di acqua è il 36 %: $m = 249,4 \cdot 0,36 = 89,8 \text{ g}$. Moli di H_2O : $89,8/18 = 5$.

(Risposta C)

25. Una soluzione acquosa di un elettrolita debole binario ($1,00 \cdot 10^{-1} \text{ m}$) presenta un innalzamento ebullioscopico di $5,27 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}$. Indicare il grado di dissociazione dell'elettrolita.

$K_{\text{ebull}}(\text{H}_2\text{O}) = 5,20 \cdot 10^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$.

- A) $1,11 \cdot 10^{-2}$
 B) $8,2 \cdot 10^{-2}$
 C) $1,37 \cdot 10^{-2}$
 D) $3,5 \cdot 10^{-2}$

25. Soluzione

Dall'espressione: $\Delta T = k i m$ ricaviamo: $i = \Delta T/(k \cdot m) = 5,27 \cdot 10^{-2}/(5,20 \cdot 10^{-1} \cdot 1,00 \cdot 10^{-1}) = 1,01346$

La dissociazione di una mole di elettrolita è: $\text{AB} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$

Moli finali $1 - \alpha$ α α Moli totali finali: $1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$

Quindi: $i = 1 + \alpha$ da cui si ottiene: $\alpha = i - 1 = 1,01346 - 1$ $\alpha = 0,0135$ ($1,35 \cdot 10^{-2}$). (Risposta C)

26. Indicare l'affermazione ERRATA:

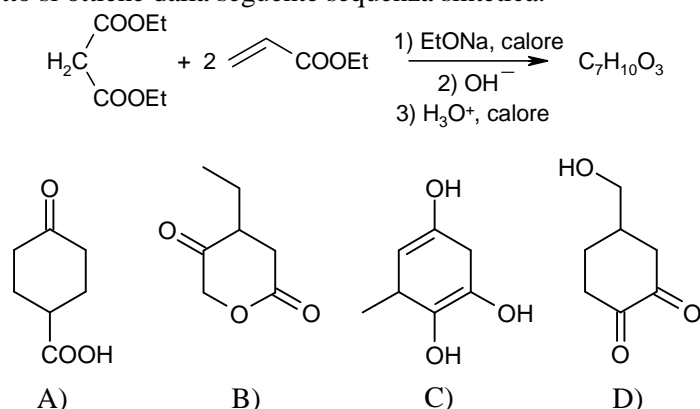
- A) le batterie sono celle elettrochimiche galvaniche
 B) le batterie non sono soggette ai limiti del ciclo di Carnot
 C) le batterie sfruttano corrente fornita per far avvenire reazioni chimiche non spontanee
 D) le batterie sfruttano reazioni redox spontanee per produrre corrente elettrica

26. Soluzione

Le batterie sfruttano le reazioni redox spontanee per produrre corrente elettrica. Poi quando vengono ricaricate, sfruttano la corrente elettrica per invertire le reazioni redox e rigenerare le specie chimiche consumate nel processo di scarica.

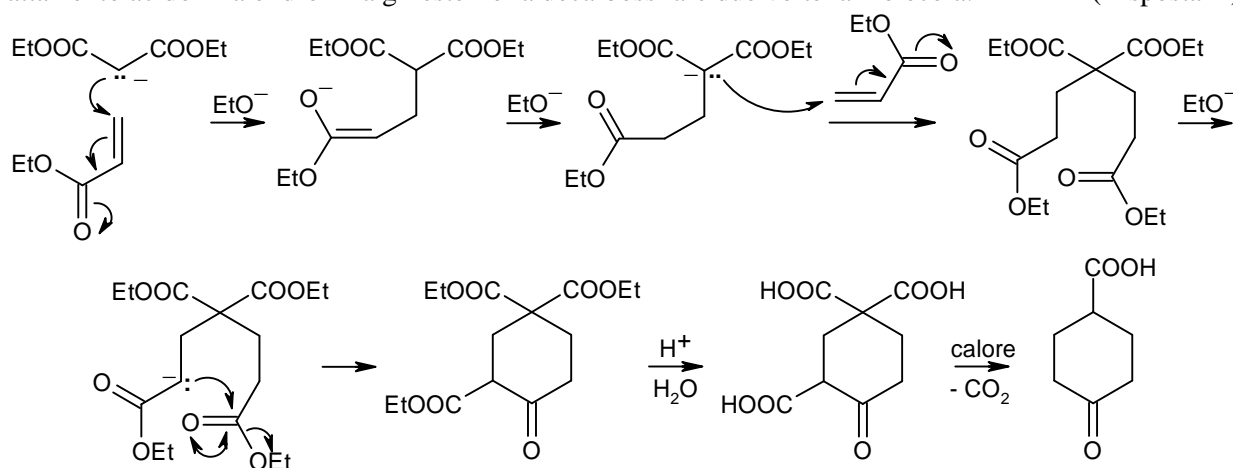
Le batterie non usano energia termica, non hanno un serbatoio caldo e uno freddo, quindi non sono soggette ai limiti del ciclo di Carnot (le batterie al litio possono raggiungere rendimenti del 98%). (Risposta C)

27. Indicare quale prodotto si ottiene dalla seguente sequenza sintetica.



27. Soluzione

La reazione proposta avviene in tre passaggi. I primi due sono reazioni di Michael dove un estere malonico perde un H^+ per opera di EtO^- e diventa un anione nucleofilo che attacca un estere alfa-beta insaturo con una addizione coniugata. Dopo il primo attacco, l'aggiunta di una seconda mole di EtO^- , stacca un secondo H^+ in alfa formando ancora un anione nucleofilo. Questo fa un altro attacco coniugato alla seconda mole di estere alfa-beta insaturo. L'aggiunta di un'altra mole di EtO^- promuove una condensazione di Claisen che chiude l'anello. Il trattamento acido finale idrolizza gli esteri e fa decarbossilare due volte la molecola. (Risposta A)



28. La decomposizione di N_2O_5 è una reazione con cinetica del primo ordine; indicare il tempo di dimezzamento del processo, $t_{1/2}$, sapendo che la costante cinetica della reazione è $k = 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

A) $1,03 \cdot 10^8 \text{ s}$ B) $2,05 \cdot 10^4 \text{ s}$ C) $2,06 \cdot 10^5 \text{ s}$ D) $1,03 \cdot 10^4 \text{ s}$

28. Soluzione

La legge cinetica del I ordine è: $\ln(A^\circ/A) = kt$ da cui $t = \ln(A^\circ/A)/k$ dopo un $t_{1/2}$ si ha che $A^\circ = 2A$
 Quindi: $t_{1/2} = \ln(2A/A)/k = \ln 2 / 3,38 \cdot 10^{-5} = 2,05 \cdot 10^4 \text{ s}$. (Risposta B)

29. In riferimento ad una cinetica di reazione del secondo ordine a un solo reagente (A), indicare l'affermazione ERRATA:

- A) la concentrazione della specie considerata tende a zero più lentamente che nelle reazioni con cinetica del primo ordine
- B) il tempo di dimezzamento della reazione varia a seconda della concentrazione iniziale della specie considerata
- C) la velocità è indipendente dalla concentrazione della specie considerata
- D) il grafico $1/[A] / t$ risulta una retta la cui pendenza rappresenta la costante cinetica

29. Soluzione

L'affermazione C è palesemente errata: v non è indipendente da $[A]$ dato che vale: $v = k [A]^2$. (Risposta C)
La legge cinetica del II ordine è $1/[A] - 1/[A^0] = kt$. Quindi: $1/[A] = kt + 1/[A^0]$ è una retta con pendenza k .

30. Indicare la massa di rame che si ottiene in una cella elettrolitica al passaggio di una corrente di 4,0 A per 4,0 ore attraverso una soluzione contenente Cu^{2+} .

- A) 38 g B) 27 g C) 19 g D) 8,0 g

30. Soluzione

Gli Ampere sono Coulomb al secondo: $A = C/s$. Da cui: $C = A \cdot s = 4,0 \cdot (4,0 \cdot 3600) = 57600 \text{ C}$.

Una mole di elettroni è un Faraday, quindi le moli di elettroni sono: $C/F = 57600/96485 = 0,597 \text{ mol}$.

Ogni atomo di rame consuma due elettroni quindi le moli di Cu sono $0,597/2 = 0,3 \text{ mol}$

La massa di rame depositata è $0,3 \cdot 63,55 = 19 \text{ g}$.

(Risposta C)

31. Industrialmente l'Argon si ottiene mediante distillazione frazionata dell'aria liquida, utilizzando impianti criogenici. La composizione in volume dell'aria gassosa è circa: $\text{N}_2 = 78\%$; $\text{O}_2 = 21\%$; Ar 0,9% e tracce di altre sostanze. Pertanto il rendimento della produzione industriale dell'argon può essere al massimo:

- A) minore di 15,3 g per 1 kg di aria
- B) maggiore di 15,3 g per 1 kg di aria
- C) uguale a 15,3 g per 1 kg di aria
- D) maggiore di 22,4 g per kg di aria

31. Soluzione

Le masse in 100 moli di aria sono: $\text{N}_2 (78 \cdot 28 = 2184 \text{ g})$; $\text{O}_2 (21 \cdot 32 = 672 \text{ g})$; Ar $(0,9 \cdot 39,95 = 36 \text{ g})$.

La massa totale è: $2184 + 672 + 36 = 2892 \text{ g}$. La massa di Ar per kg è: $36/2,892 = 12,45 \text{ g}$. (Risposta A)

32. Indicare l'ibridazione degli orbitali del P in PCl_5 e la forma della molecola:

- A) sp^2 , trigonale
- B) sp^3d , bipiramidale trigonale
- C) sp^3 , tetraedrica
- D) sp^3d^2 , piramidale a base pentagonale

32. Soluzione

PCl_5 è una bipiramide trigonale.

(Risposta B)

P ha 5 elettroni e li usa tutti per legare i 5 atomi di cloro. Le 5 coppie di elettroni di legame si dispongono a bipiramide trigonale. Per ospitare 5 coppie di elettroni servono 5 orbitali: sp^3d .

33. L'acido trifluorometansolfonico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, acido triflico) è considerato un superacido perché in molte situazioni esprime un'acidità maggiore di quella dell'acido solforico. Inoltre si osserva che, il pH di una soluzione acquosa $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di questo acido è:

- A) minore di quello di una soluzione acquosa di HNO_3 di egual concentrazione, essendo più ionizzato
- B) uguale a quello di una soluzione acquosa di HNO_3 di egual concentrazione, essendo i due acidi entrambi di egual forza in soluzione
- C) minore di quello di una soluzione acquosa di HNO_3 di egual concentrazione, perché l'acido triflico riesce a spostare verso destra l'equilibrio acido-base dell'acqua
- D) imprecisato se non si conosce il suo raggio di idratazione in acqua

33. Soluzione

Un acido più forte di H_3O^+ cede H^+ all'acqua in modo quantitativo, a questo punto il solo acido presente in soluzione è H_3O^+ . Questo livella la forza in acqua di tutti gli acidi forti. (Risposta B)

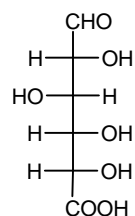
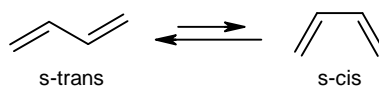
34. Indicare l'affermazione ERRATA. L'acido glucuronico:

- A) si forma dal glucosio per ossidazione a livello del carbonio anomeroico
- B) si forma dal glucosio per ossidazione del suo gruppo alcolico primario
- C) è implicato nella escrezione di bilirubina
- D) è presente in numerosi polisaccaridi

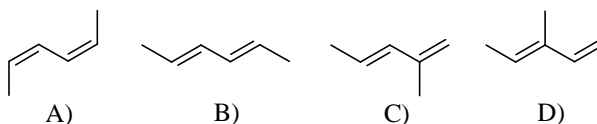
34. Soluzione

L'acido glucuronico ha un carbossile sul carbonio terminale C6 dove il gruppo alcolico primario è stato ossidato, mentre sul carbonio C1 rimane il gruppo aldeidico. (Risposta A)

Insieme all'N-acetilglucosammina forma il polisaccaride acido ialuronico.

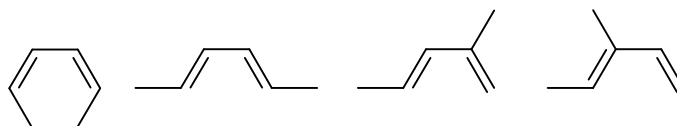
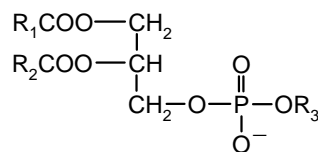
**35. I dieni coniugati aciclici possono esistere in due conformazioni, come mostrato in figura:**

Indicare per quale dei seguenti dieni l'equilibrio è più spostato verso la conformazione *s-trans*.

**35. Soluzione**

Per capire quale molecola sia più stabile nella forma sigma-trans, bisogna confrontare le strutture delle quattro molecole qui sopra, che sono sigma-trans, con la loro forma sigma-cis mostrata qui sotto.

La molecola A, nella forma *s-cis*, è la meno stabile perché avvicina troppo i CH_3 terminali, quindi preferisce la forma *s-trans* meno ingombrata. (Risposta A)

**36. Indicare l'enzima che può modificare la molecola del seguente derivato del glicerolo:**

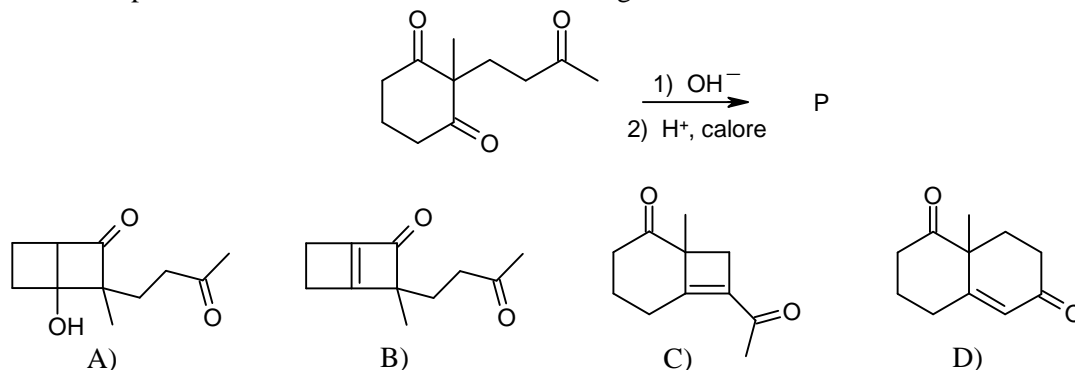
- A) lipasi pancreatica
- B) fosfolipasi di veleno di serpente
- C) fosfatasi acida
- D) proteasi aspecifica

36. Soluzione

La molecola del problema è un glicero-fosfolipide, è un lipide di membrana da non confondere con i trigliceridi che sono lipidi usati come deposito energetico e, durante la digestione, sono idrolizzati parzialmente dalla lipasi pancreatica che rompe due legami estere liberando due acidi grassi e un monogliceride.

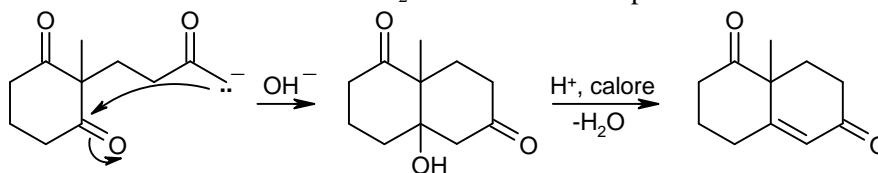
Un enzima che idrolizza i fosfolipidi è chiamato fosfolipasi. (Risposta B)

37. Indicare il prodotto P che si ottiene dalla reazione seguente:



37. Soluzione

L'ambiente basico promuove la formazione di un enolato sul carbonio meno sostituito dove i carbanioni sono più stabili. L'enolato attacca il chetone sull'anello con un'addizione aldolica intramolecolare che forma un chetolo ciclico. Il trattamento acido finale elimina H_2O formando il composto D. (Risposta D)



38. Indicare il numero di fasi e di componenti in un sistema costituito da: O_2 , N_2 e vapor d'acqua.

- A) 2 fasi e 3 componenti
 B) 1 fase e 3 componenti
 C) 1 fase e 1 componente
 D) 2 fasi e 1 componente

38. Soluzione

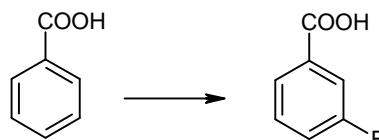
Vi è 1 fase (gassosa) con 3 componenti (O_2 , N_2 , H_2O).

(Risposta B)

39. Si hanno a disposizione i seguenti reattivi:

- a. HF in piridina
 b. BF_3
 c. HNO_3 in H_2SO_4
 d. $NaNO_2$, HCl
 e. Sn / HCl
 f. $AlCl_3$
 g. NO_2 in ammoniaca liquida
 h. $NaHSO_4$

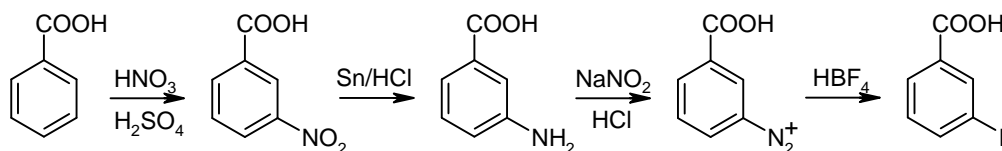
Indicare l'ordine dei reattivi per trasformare l'acido benzoico nell'acido meta-fluorobenzoico:



- A) h, b B) f, d, a C) c, e, d, b D) g, c, e, a

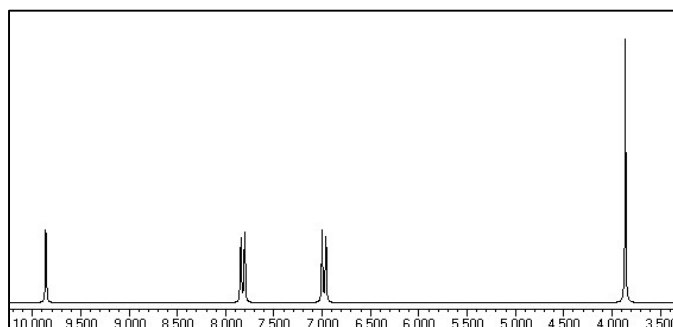
39. Soluzione

Per introdurre il fluoro in un anello benzenico si passa attraverso il sale di diazonio. Quindi la sequenza di reazioni è la seguente: c, e, d, b. (Risposta C)

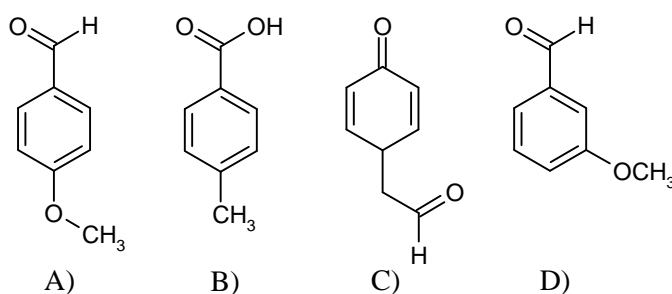


40. Indicare a quale dei seguenti composti isomeri $C_8H_8O_2$ può essere attribuito lo spettro 1H -NMR sotto riportato.

Chemical shift, ppm	area	molteplicità
9,86	1	singoletto
7,82	2	doppietto
6,98	2	doppietto
3,86	3	singoletto



Lo spettro IR mostra un assorbimento intenso intorno a 1700 cm^{-1}



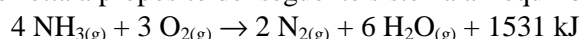
40. Soluzione

Il dato IR esclude il composto C che possiede non uno, ma due carbonili che assorbono intorno a 1700 cm^{-1} . I due segnali a 7,82 e 6,98 ppm sono dovuti ad un anello aromatico para disostituito, infatti sono dovuti a due coppie di idrogeni aromatici identici. Questo esclude il composto D che ha 4 idrogeni aromatici tutti diversi. Lo spettro mostra il segnale di un idrogeno a 9,86 ppm tipico dell'idrogeno di un'aldeide (quello di un acido carbossilico sarebbe stato tra 10 e 12 ppm). (Risposta A)

Una conferma che si tratta del composto A viene dal segnale a 3,86 ppm. E' un singoletto di area 3, un CH_3 . L'assorbimento base di un CH_3 è di 0,9 ppm, qui lo troviamo a frequenze maggiori tipiche di un CH_3 legato all'ossigeno di un etere aromatico che sposta il segnale di 2,5 ppm ($0,9 + 2,5 = 3,4\text{ ppm}$).

Se il CH_3 fosse stato legato direttamente all'anello benzenico, come nel composto B, sarebbe stato spostato solo di 1,5 ppm ($0,9 + 1,5 = 2,4\text{ ppm}$). (vedi NMR tabella B).

41. Indicare l'affermazione corretta a proposito del seguente sistema all'equilibrio:



Se il suo stato viene perturbato dall'aggiunta di N_2 , il sistema, per ristabilire l'equilibrio, deve spostarsi:

- A) verso sinistra e, quando il nuovo equilibrio è stato raggiunto, la concentrazione molare di H_2O diminuisce
- B) verso sinistra e quando il nuovo equilibrio è stato raggiunto la concentrazione molare di NH_3 diminuisce
- C) verso sinistra e quando il nuovo equilibrio è stato raggiunto aumentano le concentrazioni molari di NH_3 , O_2 , H_2O
- D) verso destra e quando il nuovo equilibrio è stato raggiunto si ha una diminuzione della temperatura

41. Soluzione

Aggiungendo N_2 la reazione si sposta a sinistra e quindi deve consumare un po' di H_2O . (Risposta A)

42. Se, nella reazione dell'esercizio precedente, lo stato di equilibrio viene perturbato da un aumento di temperatura:

- A) la costante di equilibrio aumenta sempre
- B) la costante di equilibrio diminuisce perché la reazione è esotermica
- C) la costante di equilibrio aumenta perché la reazione è esotermica
- D) cambia la composizione dell'equilibrio ma la K_{eq} resta costante

42. Soluzione

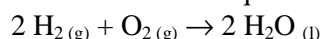
La reazione è esotermica, quindi un aumento di temperatura la fa spostare verso sinistra (direzione endotermica) e la K_{eq} diminuisce. (Risposta B)

43. Se a un sistema all'equilibrio si aggiunge un catalizzatore:
- la reazione evolve verso destra, tranne quando il catalizzatore è inibitore
 - la reazione evolve verso sinistra
 - l'equilibrio non viene alterato
 - si ha un aumento della K_{eq}

43. Soluzione

Un catalizzatore aumenta la velocità di reazione perché la fa decorrere con un meccanismo diverso, con una minore energia di attivazione, ma non influenza il ΔG e quindi non cambia la K_{eq} . (Risposta C)

44. Indicare il valore più probabile di ΔS della sintesi dell'acqua dai suoi elementi:



- $\Delta S > 0$ perché le moli diminuiscono
- $\Delta S < 0$ perché le moli diminuiscono
- $\Delta S < 0$ perché si passa da 3 mol di gas a 2 mol di liquido
- $\Delta S > 0$ perché si passa da 3 mol di gas a 2 mol di liquido

44. Soluzione

L'entropia diminuisce perché si passa da 3 moli di gas a 2 di liquido. (Risposta C)

45. Indicare quale dei seguenti ΔH è riferito alla reazione più esotermica.

- $\Delta H = +540 \text{ kJ}$
- $\Delta H = -879 \text{ kJ}$
- $\Delta H = -850 \text{ kJ}$
- $\Delta H = +102 \text{ kJ}$

45. Soluzione

In una reazione esotermica il ΔH è negativo, quello più negativo è B. (Risposta B)

46. Indicare la forma naturale in cui si trova più frequentemente il fluoro sulla Terra.

- come fluoruro nei minerali (F^-)
- come composto dello xenon (XeF_2)
- come acido debole ($\text{HF}_{(\text{aq})}$)
- come elemento libero (F_2)

46. Soluzione

Il fluoro, in natura, si trova come fluoruro in minerali come CaF_2 , fluorite. (Risposta A)

47. Indicare le semireazioni che avvengono durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di H_2SO_4 , in condizioni standard.

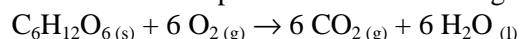
- | | |
|--|--|
| A) catodo: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$; | anodo: $2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ |
| B) catodo: $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$; | anodo: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$ |
| C) catodo: $2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ | anodo: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ |
| D) catodo: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ | anodo: $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ |

47. Soluzione

Ricordiamo che al catodo avvengono le riduzioni (consonante-consonante) quindi $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$.

All'anodo avvengono le ossidazioni (vocale-vocale) quindi $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2$. (Risposta B)

48. Il corpo umano ricava energia dal cibo attraverso un processo biologico che corrisponde ad una combustione. Tenendo conto che l'equazione termochimica per la combustione del glucosio ($\Delta H^\circ = -2803 \text{ kJ}$) è:



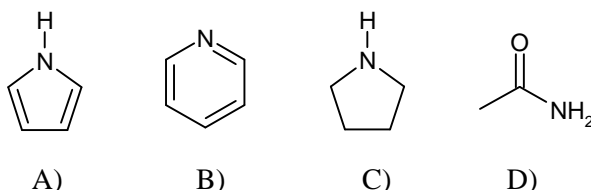
indicare l'energia prodotta nel corpo da 1,00 g di glucosio. Si ammetta la reazione quantitativa.

- 4,12 kJ
- 38,5 kJ
- 15,6 kJ
- 3,72 kJ

48. Soluzione

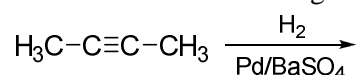
La massa molare del glucosio è: $6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16 = 180$. Le moli in 1 grammo sono: $1/180 = 5,55 \cdot 10^{-3}$ mol.
L'energia liberata da un grammo di glucosio è: $5,55 \cdot 10^{-3} \cdot 2803 = 15,6$ kJ. (Risposta C)

49. Individuare il composto più basico tra quelli indicati di seguito:

**49. Soluzione**

L'ammina secondaria C è la più basica, $pK_a \approx 11$. (Risposta C)
Poi viene la piridina ($pK_a \approx 5$) che ha un doppietto di non legame su un orbitale sp^2 . Poi il pirrolo (pK_a 0,4) che ha il doppietto di non legame impegnato nella risonanza con l'anello. Infine viene l'ammide (pK_a -0,5) che ha un doppietto di non legame in risonanza col carbonile. (I pK_a sono riferiti alle specie protonate).

50. Indicare il prodotto che si ottiene dalla reazione indicata di seguito:



- A) butano
B) *cis*-2-butene
C) *trans*-2-butene
D) 1-butene

50. Soluzione

La reazione è una riduzione controllata di un alchino con idrogeno e catalizzatore disattivato con BaSO_4 e chinolina. L'alchino si riduce solo fino ad alchene e si forma *cis*-2-butene perché i due atomi di idrogeno si legano dallo stesso lato dell'alchino, quello che ha aderito al catalizzatore. (Risposta B)

51. Ordinare i seguenti reagenti secondo il potere OSSIDANTE crescente (in condizioni standard):

$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}_2_{(\text{g})}$, $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$. Quindi ordinare i seguenti: $\text{Al}_{(\text{s})}$, $\text{H}_2_{(\text{g})}$, $\text{Cu}_{(\text{s})}$ secondo il potere RIDUCENTE crescente:

- A) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} < \text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})} < \text{Cl}_2_{(\text{g})}$
 $\text{Cu}_{(\text{s})} < \text{H}_2_{(\text{g})} < \text{Al}_{(\text{s})}$
B) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} < \text{Cl}_2_{(\text{g})} < \text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$
 $\text{Cu}_{(\text{s})} < \text{H}_2_{(\text{g})} < \text{Al}_{(\text{s})}$
C) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} > \text{Cl}_2_{(\text{g})} > \text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$
 $\text{Al}_{(\text{s})} < \text{Cu}_{(\text{s})} < \text{H}_2_{(\text{g})}$
D) $\text{Cl}_2_{(\text{g})} < \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} < \text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$
 $\text{Cu}_{(\text{s})} < \text{H}_2_{(\text{g})} < \text{Al}_{(\text{s})}$

51. Soluzione

La specie col potenziale maggiore è quella più ossidante. $\text{Fe}^{3+} (+0,77 \text{ V}) < \text{Cl}_2 (+1,36 \text{ V}) < \text{H}_2\text{O}_2 (+1,77 \text{ V})$

La specie col potenziale minore è quella più riducente. $\text{Cu} (+0,337 \text{ V}) < \text{H}_2 (0,00 \text{ V}) < \text{Al} (-1,66 \text{ V})$

(Risposta B)

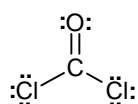
52. Scrivere la formula di Lewis più stabile di COCl_2 , un gas altamente tossico usato nella preparazione di materiali plastici poliuretanic, e quindi indicare, nell'ordine:

il n° di coppie di elettroni totali di valenza,

il n° di coppie di legame,

il n° di coppie totali di non legame.

- A) 24 3 9
B) 12 4 8
C) 12 3 9
D) 24 4 8

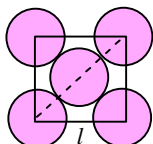
52. Soluzione

Nel fosgene vi sono 4 coppie di elettroni di legame, 8 coppie di non legame, 12 coppie totali.
La sequenza è 12, 4, 8.

(Risposta B)

53. Il rame cristallizza in un sistema cubico a facce centrate. La lunghezza del lato della cella elementare è di 361 pm, quindi il raggio atomico del rame vale:

- A) 181 pm
B) 108 pm
C) 127 pm
D) 157 pm

53. Soluzione

Le sfere atomiche arrivano a toccarsi lungo la diagonale della faccia del cubo. Questa è lunga $l\sqrt{2}$ e contiene 4 raggi atomici. Quindi $4r = l\sqrt{2}$ $r = \frac{1}{4}361\sqrt{2} = 127,6$ pm. (Risposta C)

54. Indicare in quale regione dello spettro infrarosso di un composto organico si trovano gli stretching del legame C-H:

- A) 1450-1315 cm^{-1}
B) 1600-1400 cm^{-1}
C) 3300-2700 cm^{-1}
D) 3600-3400 cm^{-1}

54. Soluzione

Gli stretching C-H si trovano tra 3300 cm^{-1} (CH alchini) e 2700 cm^{-1} (CH aldeidi).

(Risposta C)

55. La concentrazione molare iniziale di una sostanza Y (1,386 M) si dimezza dopo 40,0 s di reazione, se la reazione segue una cinetica del primo ordine. La stessa concentrazione si dimezza in 20,0 s, se segue una cinetica di ordine zero. Indicare il valore del rapporto fra le costanti di velocità k_1/k_0 (dove k_1 è la costante di velocità per la reazione del primo ordine e k_0 è la costante di velocità per la reazione di ordine zero)

- A) $5,0 \cdot 10^{-1}$ B) 1,0 C) 1,5 D) 2,0

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

La legge cinetica del I ordine è: $\ln A_0/A = kt$ Dopo un $t_{1/2}$ si ha che $A_0 = 2A$ quindi: $\ln 2 = k t_{1/2}$ da cui si ricava: $k = (\ln 2)/t_{1/2}$. Sostituendo i dati si ha: $k_1 = (\ln 2)/40 = 0,0173 \text{ s}^{-1}$.

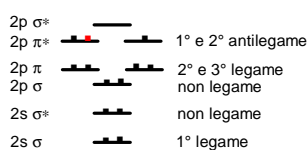
La legge cinetica di ordine zero è: $A_0 - A = kt$ Dopo un $t_{1/2}$ si ha che $A = A_0/2$ quindi: $A_0/2 = k t_{1/2}$ da cui si ricava: $k = A_0/2t_{1/2}$. Sostituendo i dati si ha: $k_0 = 1,386/40 = 0,0347 \text{ M/s}$.

Il rapporto $k_1/k_0 = 0,0173/0,0347 = 0,5 \text{ M}^{-1}$ ($5,0 \cdot 10^{-1}$).

(Risposta A)

56. Sulla base della teoria degli orbitali molecolari indicare, nell'ordine, il numero di elettroni spaiati e l'ordine di legame per lo ione superossido (O_2^-).

- A) 1 0,5 B) 1 1,5 C) 2 1 D) 2 2

56. Soluzione

Nella figura qui a lato sono rappresentati gli orbitali molecolari di O_2 .

Gli elettroni di O_2 sono mostrati con quadratini neri. L'elettrone in più dello ione superossido O_2^- è rappresentato in rosso.

In O_2 vi sono 2 elettroni spaiati, in O_2^- ne resta uno solo.

In O_2 l'ordine di legame è: $3 - 1 = 2$, in O_2^- è: $3 - 1,5 = 1,5$.

(Risposta B)

57. Indicare quali, tra i seguenti reattivi, portano alla formazione di dioli partendo da un alchene.

I. OsO_4

II. KMnO_4 neutro, diluito, freddo

III. O_3 seguito da trattamento con $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

IV. Acido 3-nitroperbenzoico seguito da acqua e H^+

A) I, II

B) I, III

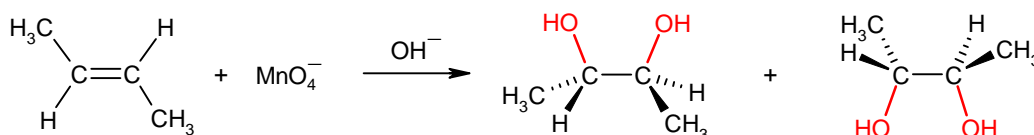
C) I, II, III

D) I, II, IV

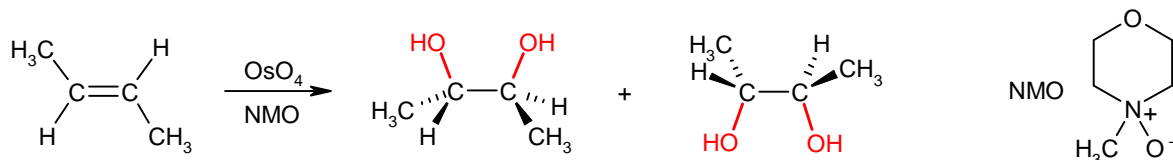
57. Soluzione

I dioli si possono preparare con una sin addizione agli alcheni usando KMnO_4 neutro, diluito, freddo.

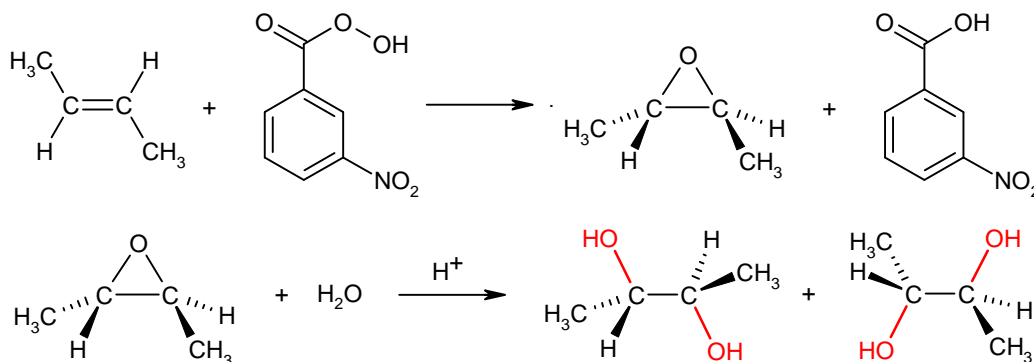
Questo reattivo è molto aggressivo e lo si usa neutro, diluito e a freddo per evitare che continui ad ossidare i dioli appena formati tagliando la molecola come fa l'ozonolisi (O_3 seguito da trattamento con $(\text{CH}_3)_2\text{S}$).



Per evitare i rischi del trattamento con permanganato, i dioli sin si possono preparare con OsO_4 in quantità catalitiche in presenza di un co-ossidante (NMO) che rigenera OsO_4 alla fine della reazione di ossidazione.



I dioli si possono preparare anche con una addizione anti agli alcheni trasformandoli prima in epossidi con un perossiacido, come l'acido 3-nitroperossibenzoico, facendo seguire la reazione di apertura dell'eossido con H_2O e H^+ che produce i dioli anti. (Risposta D)



58. Si immagini di aggiungere $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e NaCl a un definito volume di acqua fino ad ottenere, almeno teoricamente, una soluzione $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ in Pb^{2+} e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ in Cl^- , a 25°C . Indicare il valore del prodotto ionico (Q_c quoziente della reazione con le concentrazioni iniziali) e se questo sale precipita (K_{ps} di PbCl_2 a 25°C = $1,7 \cdot 10^{-5}$).

A) $Q_c = 3,0 \cdot 10^{-3}$ e si ha precipitazione

B) $Q_c = 5,0 \cdot 10^{-4}$ e si ha precipitazione

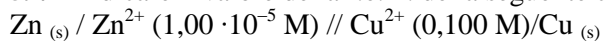
C) $Q_c = 8,0 \cdot 10^{-6}$ e non si ha precipitazione

D) $Q_c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ e si ha precipitazione

58. Soluzione

La reazione di dissoluzione del PbCl_2 è: $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ $Q_c = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (1,0 \cdot 10^{-1})^2$
 $Q_c = 5,0 \cdot 10^{-4}$. Dato che Q_c è maggiore di K_{ps} , il sale precipita. (Risposta B)

59. Indicare il valore della f.e.m. della seguente cella elettrolitica che si trova a 25 °C:



- A) 1,00 V
 B) 1,22 V
 C) 0,97 V
 D) 0,89 V

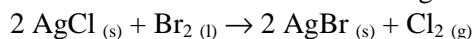
59. Soluzione

Il potenziale del rame Cu^{2+}/Cu è: $E_1 = E_1^\circ + 0,059/2 \log 0,1 = +0,337 - 0,0295 = 0,3075 \text{ V}$

Il potenziale dello zinco Zn^{2+}/Zn è: $E_2 = E_2^\circ + 0,059/2 \log 1,0 \cdot 10^{-5} = -0,763 - 0,1475 = -0,9105 \text{ V}$

La f.e.m. della pila è: $E_1 - E_2 = 0,3075 + 0,9105 = 1,22 \text{ V}$. (Risposta B)

60. In laboratorio si effettua la seguente reazione:



Individuare l'energia standard di Gibbs della reazione ($\Delta_r G^\circ$) alla temperatura di lavoro, a partire dai seguenti dati di energia libera molare standard di formazione alla stessa temperatura:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{AgCl}) = -109,79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{AgBr}) = -96,90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- A) 12,9 kJ
 B) -25,8 kJ
 C) -12,9 kJ
 D) 25,8 kJ

60. Soluzione

Il ΔG° della reazione è dato dalla differenza tra i ΔG° di formazione dei prodotti e dei reagenti.

$$\Delta G_r^\circ = 2 \Delta G_f^\circ_{\text{AgBr}} - 2 \Delta G_f^\circ_{\text{AgCl}} = 2 \cdot (-96,90) - 2(-109,79) = 25,8 \text{ kJ}.$$
 (Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato