

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 $\sigma(2s)^2$ formando Li_2 (simile a H_2). Non ha altri elettroni da mandare in $\sigma^*(2s)$ (B errata). (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. Solo 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

Nelle 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, iniziano a precipitare BaSO_4 ($K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 1,5 \cdot 10^{-11}$). Questo elimina dalla soluzione la maggior parte degli ioni presenti e fa diminuire la conducibilità. 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

Si possono avere 4 combinazioni: $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$ (158 u), $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ (160 u), $^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$ (160 u), $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$ (162 u)

Se i due isotopi hanno un'abbondanza del 50%, le 4 combinazioni sono tutte ugualmente probabili e hanno un'abbondanza del 25%. Dato che la seconda e la terza combinazione sono identiche, il 50% delle molecole di Br_2 ha una massa 160 u, il 25% ha una massa 158 u, il restante 25% ha una massa 162 u.

La massa di Br_2 più probabile 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 $1,78 \cdot 10^5 \text{ J}$. Calcolare la variazione dell'energia interna del sistema costituito da 1,00 g di CaCO_3 nelle stesse condizioni di temperatura e pressione.

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

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: $40,08 + 12 + 48 = 100,08 \text{ g/mol}$. Le moli di CaCO_3 sono $100,09/100,08 = 1,0 \text{ mol}$

$\Delta U = Q_{\text{assorbito}} + W_{\text{subito}} = Q - P\Delta V$. Il volume di una mole di CO_2 a 600°C e 1 atm si ottiene da: $V = nRT/P$

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

$\Delta U = Q - P\Delta V = 1,78 \cdot 10^5 - 7260 = 171 \cdot 10^3 \text{ J/100 g}$. Per un grammo: $\Delta U = 1,71 \cdot 10^3 \text{ J}$.

(Risposta A)

7. Per preparare una soluzione acquosa di glicole etilenico (250 mL) al 37,4% in massa e densità $d = 1,048 \text{ g/mL}$, si mescolano due soluzioni acquose A e B di glicole etilenico: A: 28,0% in massa, $d = 1,035 \text{ g/mL}$.

B: 40,1% in massa, $d = 1,052 \text{ g/mL}$. 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

Solo le prime due risposte hanno una somma dei volumi di 250 mL (risposte C e D errate)

Dato che la soluzione finale ha una concentrazione (37,4%) più vicina a quella di B (40,1%), si deve usare una quantità maggiore di B rispetto ad A (risposta B errata).

(Risposta A)

Il problema può essere risolto velocemente in modo approssimato supponendo le densità uguali ad 1.

La massa di glicole puro nella soluzione finale è: $250 \cdot 0,374 = 93,5 \text{ g}$

Mescoliamo x grammi di soluzione B con $(250-x)$ grammi di soluzione A

Vale quindi: (massa di glicole sol B) + (massa di glicole sol A) = 93,5 g

$$x \cdot 0,401 + (250-x) \cdot 0,28 = 93,5 \quad \text{da cui:} \quad 0,401x - 0,28x = 93,5 - (250 \cdot 0,28)$$

$$0,121x = 23,5 \quad \text{da cui:} \quad x = 194 \text{ g (194 mL)}$$

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

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

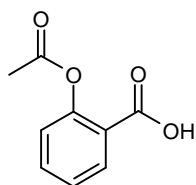
8. Soluzione

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

9. Indicare il valore del pH a 25°C di una soluzione ottenuta sciogliendo acido acetilsalicilico ($\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$; 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 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$: $9 \cdot 12 + 8 + 64 = 180 \text{ g/mol}$. Massa in 1 L: $0,235 \cdot 2 = 0,47 \text{ g}$.

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

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

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

(Risposta B)

10. Una soluzione acquosa di acido nicotinic (HC₆H₉NO₂) $1,20 \cdot 10^{-2}$ 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

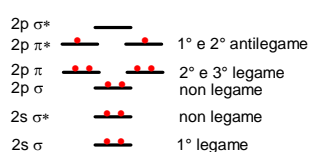
A pH 3,39 si ha: $[H^+] = 10^{-3,39} = 4,07 \cdot 10^{-4}$ M. Per un acido debole vale: $[H^+]^2 = (K_a \cdot C)$ da cui: $K_a = [H^+]^2/C$
 $K_a = (4,07 \cdot 10^{-4})^2 / 1,20 \cdot 10^{-2} = 1,38 \cdot 10^{-5}$. (Risposta B)

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

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

- A) $O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$ B) $O_2^- > O_2^{2-} > O_2$
 C) $O_2^{2-} > O_2^- > O_2$ D) $O_2^{2-} > O_2 > O_2^-$

11. Soluzione



Qui è mostrata la serie di orbitali molecolari di O₂ riempita con i 12 elettroni dei due atomi (6 + 6). Dato che in O₂ vi sono due elettroni in antilegame, gli elettroni in più di O₂⁻ e O₂²⁻ vengono posti in antilegame e fanno diminuire l'ordine di legame.

Questo vale: O₂ (3 - 1 = 2); O₂⁻ (3 - 1,5 = 1,5); O₂²⁻ (3 - 2 = 1). (Risposta A)

12. Indicare le specie paramagnetiche (P) e diamagnetiche (D): O₂, O₂⁻, O₂²⁻

- A) P: O₂⁻; O₂; D: O₂²⁻
 B) P: O₂²⁻; D: O₂; O₂⁻
 C) P: O₂⁻; D: O₂²⁻; O₂
 D) P: O₂; D: O₂⁻; O₂²⁻

12. Soluzione

Considerando i due orbitali 2pπ*, in O₂ vi sono due elettroni spaiati (↑)(↑) e la molecola è paramagnetica.

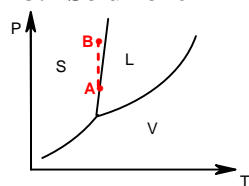
In O₂⁻ vi è un solo elettrone spaiato (↑↓)(↑) e anche questa molecola è paramagnetica.

In O₂²⁻ non vi sono elettroni spaiati (↑↓)(↑↓) 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), il volume aumenta, quindi il volume del solido è minore di quello del liquido, la densità del solido è maggiore. (Risposta A)

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

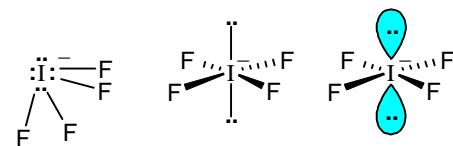
14. Indicare tra le seguenti specie quelle con geometria planare quadrata: IF₄⁻, HPO₄²⁻, NO₂⁻, BF₃

- A) NO₂⁻; BF₃ B) IF₄⁻; HPO₄²⁻ C) IF₄⁻ D) IF₄⁻; NO₂⁻

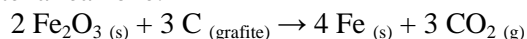
14. Soluzione

Un quadrato ha 4 vertici, quindi solo IF₄⁻ può essere planare quadrata (HPO₄²⁻ è tetraedrica). (Risposta C)

Per esercizio determiniamo la struttura di IF₄⁻. 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 allo iodio sono 6 (4 + 2) e si dispongono ad ottaedro. Le due coppie di non legame (ingombranti) si dispongono una opposta all'altra 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 (a P e T costanti) se $\Delta G < 0$. Con sostanze solide $\Delta G = \Delta G^\circ$

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

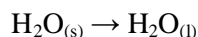
Per la legge di Hess: $\Delta H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{prodotti}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{reagenti}}$ e anche: $\Delta S^\circ = \sum \Delta S^\circ_{\text{prodotti}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{reagenti}}$

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

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

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

16. Si consideri il processo:



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 e 1 atm 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 e 1 atm 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 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$), al doppio ($\text{FN}=\text{NF}$), al triplo ($\text{N}\equiv\text{N}$) 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) $v_{\text{CH}_4} / v_{\text{CD}_4} = 2,24$
 B) $v_{\text{CH}_4} / v_{\text{CD}_4} = 3,06$
 C) $v_{\text{CH}_4} / v_{\text{CD}_4} = 1,12$
 D) $v_{\text{CH}_4} / v_{\text{CD}_4} = 3,08$

18. Soluzione

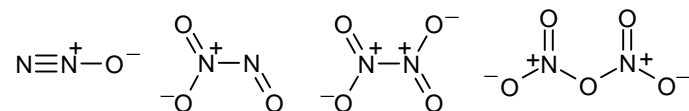
Alla stessa temperatura, le molecole di gas hanno la stessa energia cinetica $E = \frac{1}{2} m v^2$, quindi $m_1 v_1^2 = m_2 v_2^2$
 $(v_1/v_2)^2 = m_2/m_1$ da cui: $v_1/v_2 = (m_2/m_1)^{1/2} = (20/16)^{1/2} = 1,12$. (Risposta C)

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

Solo in N_2O_5 in due atomi di azoto non sono legati direttamente tra loro, ma sono separati da un atomo di ossigeno. (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.

$$(\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1})$$

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

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: a 1 atm $\Delta G^\circ = 0$.

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: $\text{pOH} = -\log C = -\log 0,25 = 0,602$ $\text{pH} = 14 - 0,602 = 13,4$. (Risposta D)

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

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

La nuova C è: $[\text{NaOH}] = 0,0608/0,255 = 0,238 \text{ M}$. $\text{pOH} = -\log 0,238 = 0,623$ $\text{pH} = 14 - 0,623 = 13,38$.

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:

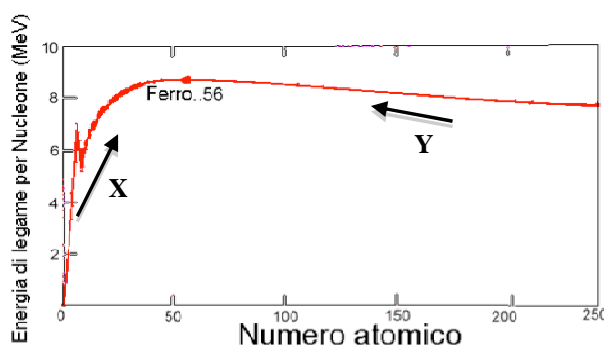
- A) 0,672 J K⁻¹
 B) 0,336 J K⁻¹
 C) -2,315 J K⁻¹
 D) non si può sapere, manca il valore $S^\circ_{(\text{H}_2\text{O})}$ a 0 K

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.



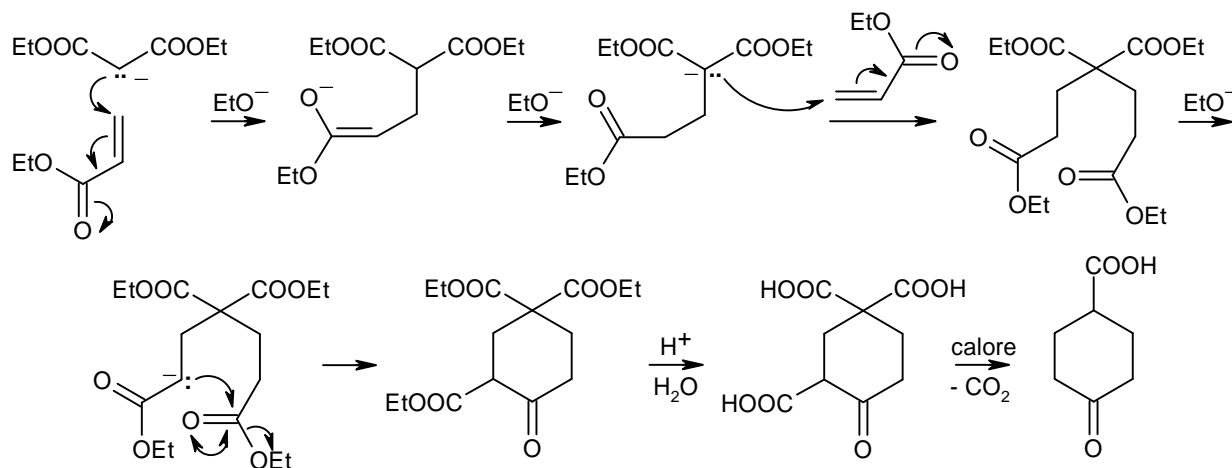
- A) X e Y fusione
 B) X e Y fissione
 C) X fusione, Y fissione
 D) X fissione, Y fusione

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)



- 28.** La decomposizione di N₂O₅ 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: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui $t = \ln(A_0/A) / k$ dopo un t_{1/2} si ha: $A_0/A = 2$
 Quindi: $t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 3,38 \cdot 10^{-5} = 2,05 \cdot 10^4 \text{ s}$. (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 Cu²⁺.
- 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: $C = A s = 4,0 \cdot (4,0 \cdot 3600) = 57600 \text{ C}$.
 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: N₂ = 78%; O₂ = 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

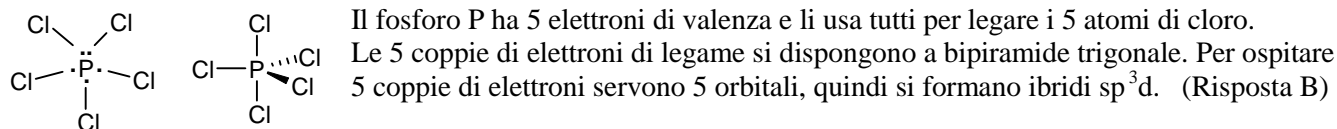
31. Soluzione

Le masse in 100 moli di aria sono: N₂ (78 · 28 = 2184 g); O₂ (21 · 32 = 672 g); Ar (0,9 · 39,95 = 36 g).
 La massa totale è: 2184 + 672 + 36 = 2892 g. La massa di Ar per kg è: $0,036/2,892 = 12,45 \text{ g}$. (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



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 $1 \cdot 10^{-2}$ 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

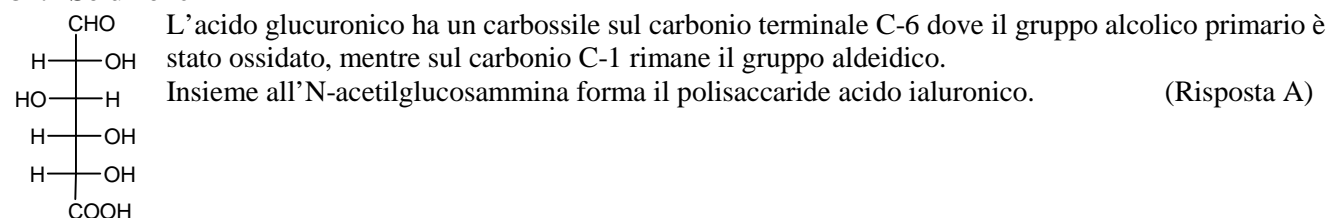
33. Soluzione

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)

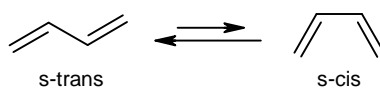
34. Indicare l'affermazione ERRATA. L'acido glucuronico:

- A) si forma dal glucosio per ossidazione a livello del carbonio anomero
 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

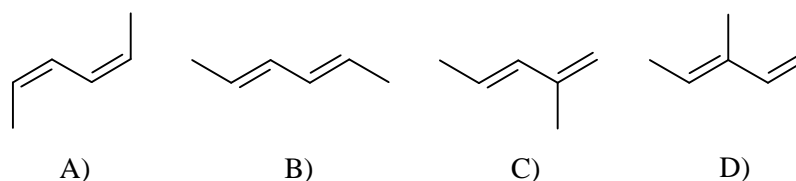
34. Soluzione



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



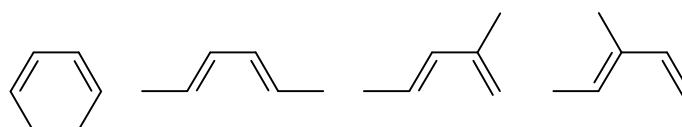
Indicare per quale dei seguenti dieni l'equilibrio è più spostato verso la conformazione *s-trans*.



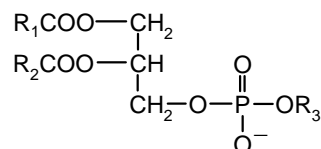
35. Soluzione

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 ingombra. (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

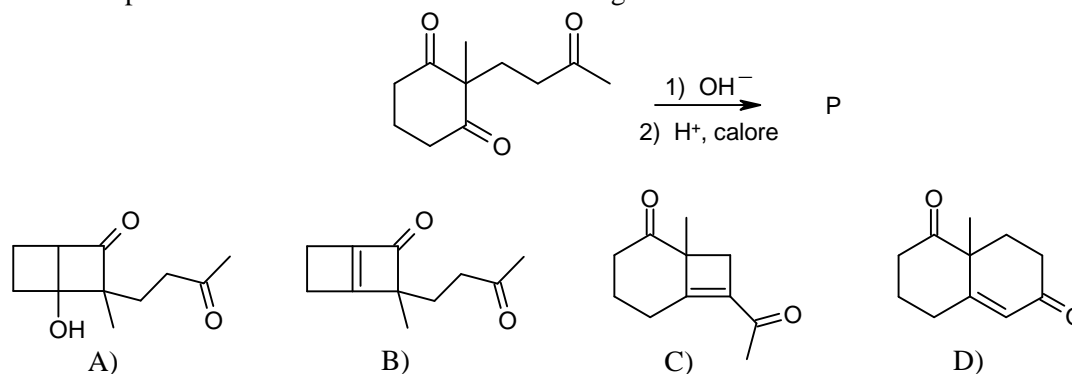
36. Soluzione

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)

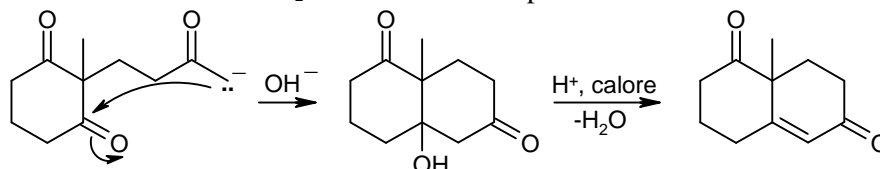
37. Indicare il prodotto P che si ottiene dalla reazione seguente:



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

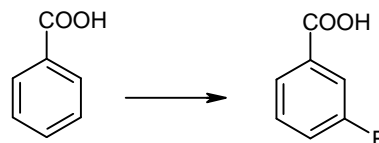
Vi è 1 fase (gassosa) con 3 componenti (O_2 , N_2 , H_2O).

(Risposta B)

39. Si hanno a disposizione i seguenti reattivi:

- a. HF in piridina b. HBF_4 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

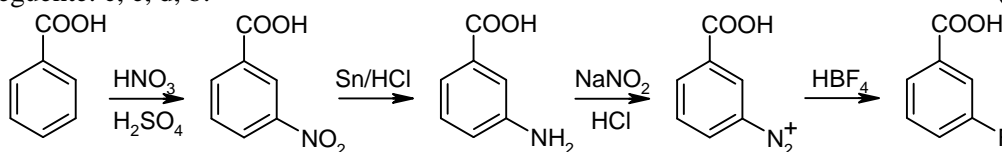
Indicare l'ordine dei reattivi per trasformare l'acido benzoico nell'acido meta-fluorobenzoico:



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

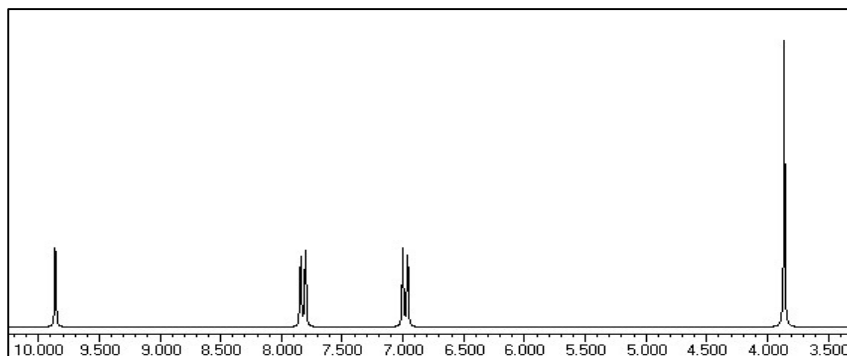
39. Soluzione

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)

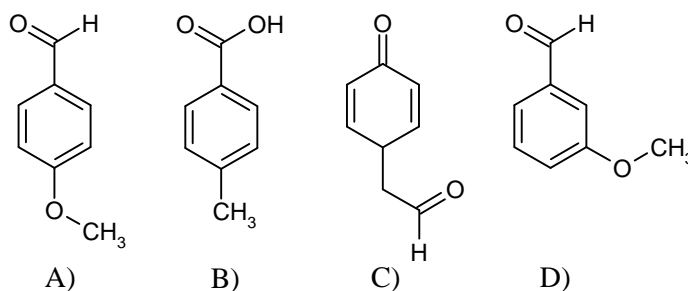


40. Indicare a quale dei seguenti composti isomeri $C_8H_8O_2$ può essere attribuito lo spettro 1H -NMR sotto riportato.

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**

I due segnali NMR a 7,82 e 6,98 ppm indicano un anello aromatico para-disostituito, perchè sono dovuti a due coppie di idrogeni aromatici identici tra loro. Questo esclude i composti C (non è aromatico) e D (meta-disostituito, con 4 idrogeni aromatici tutti diversi).

Dalla formula bruta vediamo che il composto ha 5 insaturazioni: se fosse stato saturo avrebbe avuto 18 H (C_8H_{16+2}), ma ne ha solo 8, quindi mancano 10 H (5 insaturazioni).

Quattro insaturazioni sono dovute all'anello aromatico (3 doppi legami $C=C$ + 1 anello), la quinta insaturazione è dovuta al doppio legame ($C=O$) di un carbonile, infatti nello spettro IR c'è un segnale intenso a 1700 cm^{-1} .

Gli unici composti possibili sono A e B (entrambi hanno un anello benzenico para-disostituito e un carbonile).

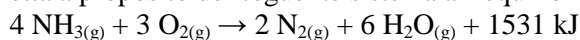
Il segnale NMR a 9,86 ppm è tipico dell'idrogeno di un'aldeide, mentre quello di un acido carbossilico sarebbe stato tra 10 e 12 ppm (B errata). La molecola cercata è 4-metossi-benzaldeide (Risposta A)

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 di H_2O diminuisce
- B) verso sinistra e quando il nuovo equilibrio è stato raggiunto la concentrazione di NH_3 diminuisce
- C) verso sinistra e quando il nuovo equilibrio è stato raggiunto aumenta la concentrazione 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)

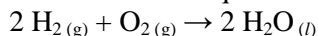
43. Se a un sistema all'equilibrio si aggiunge un catalizzatore:

- A) la reazione evolve verso destra, tranne quando il catalizzatore è inibitore
- B) la reazione evolve verso sinistra
- C) l'equilibrio non viene alterato
- D) 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 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:



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

44. Soluzione

L'entropia (il disordine) diminuisce ($\Delta S < 0$) 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.

- A) $\Delta H = +540 \text{ kJ}$
- B) $\Delta H = -879 \text{ kJ}$
- C) $\Delta H = -850 \text{ kJ}$
- D) $\Delta H = +102 \text{ kJ}$

45. Soluzione

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

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

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

46. Soluzione

Il fluoro è l'elemento più elettronegativo e quello col potenziale di riduzione più alto, quindi F_2 è molto reattivo ed è impossibile trovarlo libero in natura (D errata). Anche i composti del fluoro con lo Xenon (gas nobile) sono instabili. Il fluoro, in natura, si trova come fluoruro in minerali come CaF_2 , fluorite. (Risposta A)

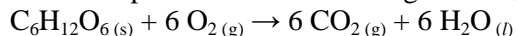
47. Indicare le semireazioni che avvengono durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di H_2SO_4 , in condizioni standard.

- | | |
|--|--|
| 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 $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ (C e D errate). 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 ($\Delta H^\circ = -2803$ kJ) è:



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

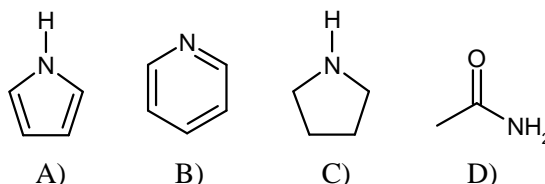
- A) 4,12 kJ B) 38,5 kJ C) 15,6 kJ D) 3,72 kJ

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

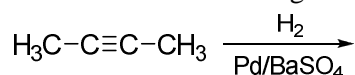
L'ammide secondaria C è la più basica, $\text{pK}_a \approx 11$.

Poi viene la piridina ($\text{pK}_a \approx 5$) che ha un doppietto di non legame su un orbitale sp^2 .

Poi viene il pirrolo ($\text{pK}_a 0,4$) che ha il doppietto di non legame impegnato nella risonanza dell'anello aromatico.

Infine viene l'ammide ($\text{pK}_a -0,5$) che ha un doppietto di non legame in risonanza col carbonile. (Risposta C)

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, mentre questo è adsorbito sulla superficie del catalizzatore. (Risposta B)

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

$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$. 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 con E° 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 poliuretanicici, 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

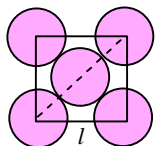
52. Soluzione

$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ || \\ \text{:Cl}-\text{C}-\text{Cl:} \end{array}$
 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



La faccia del cubo è un quadrato di lato l e diagonale $l\sqrt{2}$. Le sfere atomiche arrivano a toccarsi lungo la diagonale della faccia del cubo, quindi questa contiene 4 raggi atomici.

Quindi: $4r = l\sqrt{2}$ da cui: $r = (l/4)\sqrt{2}$ $r = (361/4)\sqrt{2} = 127,6$ 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: $(A_0/A) = 2$ 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: $A_0 - A = A_0/2$ quindi: $A_0/2 = k t_{1/2}$

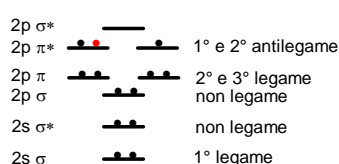
da cui si ricava: $k = A_0/2t_{1/2}$. Sostituendo i dati si ha: $k_0 = 1,386/(2 \cdot 20) = 0,0347 \text{ M/s}$.

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 pallini neri.

Lo ione superossido O_2^- ha un elettrone in più che qui è mostrato in rosso.

In O_2 vi sono 2 elettroni spaiati; in O_2^- ne resta uno solo (C e D errate).

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

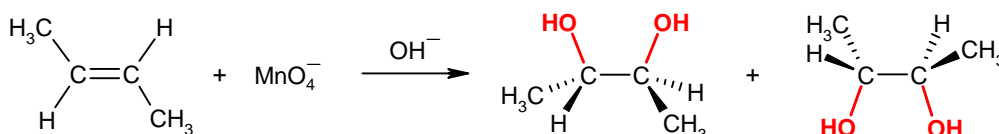
57. Indicare quali, tra i seguenti reattivi, portano alla formazione di dioli partendo da un alchene.

- I. OsO₄
 II. KMnO₄ neutro, diluito, freddo
 III. O₃ seguito da trattamento con (CH₃)₂S
 IV. Acido 3-nitroperbenzoico seguito da acqua e H⁺
 A) I, II
 B) I, III
 C) I, II, III
 D) I, II, IV

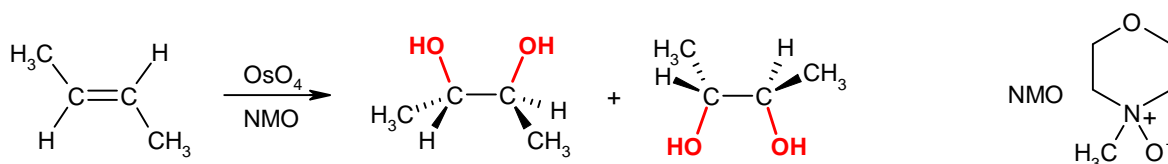
57. Soluzione

I dioli si possono preparare dagli alcheni con una *sin* addizione di KMnO₄ neutro, diluito, freddo.

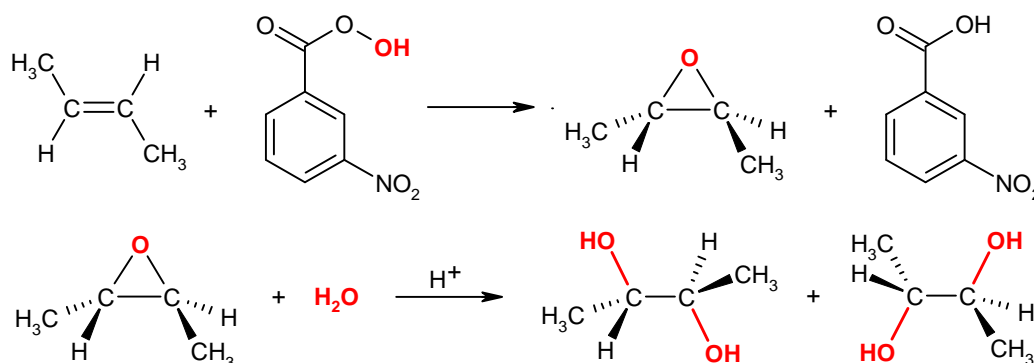
Questo reattivo è molto aggressivo e lo si usa neutro, diluito e freddo per evitare che continui ad ossidare i dioli appena formati tagliando la molecola come fa l'ozonolisi (O₃ seguito da trattamento con (CH₃)₂S).



Per evitare i rischi del trattamento con permanganato, i dioli *sin* si possono preparare usando OsO₄ in quantità catalitiche in presenza di un co-ossidante (NMO: N-metilmorfolina N-ossido) che rigenera OsO₄ alla fine della reazione di ossidazione.



I dioli si possono preparare dagli alcheni anche con una reazione in due passaggi che alla fine forma dioli *anti*. Prima si trasforma l'alchene in epossido con un perossiacido, come l'acido 3-nitroperossibenzoico, e poi si apre l'eossido con H₂O e H⁺ formando un diolo *anti*. (Risposta D)



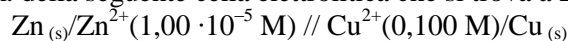
58. Si immagini di aggiungere Pb(NO₃)₂ e NaCl a un definito volume di acqua fino ad ottenere, almeno teoricamente, una soluzione 5,0 · 10⁻² M in Pb²⁺ e 1,0 · 10⁻¹ M in Cl⁻, a 25 °C. Indicare il valore del prodotto ionico (Q_c quoziente della reazione con le concentrazioni iniziali) e se questo sale precipita. (K_{ps} di PbCl₂ a 25 °C = 1,7 · 10⁻⁵).

- A) Q_c = 3,0 · 10⁻³ e si ha precipitazione
 B) Q_c = 5,0 · 10⁻⁴ e si ha precipitazione
 C) Q_c = 8,0 · 10⁻⁶ e non si ha precipitazione
 D) Q_c = 1,0 · 10⁻⁴ e si ha precipitazione

58. Soluzione

La reazione di dissoluzione del PbCl₂ è: PbCl₂ → Pb²⁺ + 2 Cl⁻ Q_c = [Pb²⁺][Cl⁻]² = 5 · 10⁻² · (1,0 · 10⁻¹)²
 Q_c = 5,0 · 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

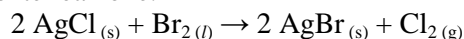
Il potenziale dello zinco Zn^{2+}/Zn è: $E_1 = E_1^\circ + (0,059/2) \log(1,0 \cdot 10^{-5}) = -0,763 - 0,1475 = -0,9105 \text{ V}$

Il potenziale del rame Cu^{2+}/Cu è: $E_2 = E_2^\circ + (0,059/2) \log 0,1 = +0,337 - 0,0295 = 0,3075 \text{ V}$

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

(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:

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

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

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

60. Soluzione

Per la legge di Hess, il $\Delta_r G^\circ$ della reazione è dato dalla differenza tra i $\Delta_f G^\circ$ di formazione dei prodotti e dei reagenti: $\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum \Delta_f G^\circ_{\text{reagenti}}$

$$\Delta_r G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ_{\text{AgBr}} - 2 \Delta_f G^\circ_{\text{AgCl}} = 2 \cdot (-96,90) - 2 \cdot (-109,79) = 25,8 \text{ kJ}$$

(Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato