

## Giochi della Chimica 2016

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Il gas  $AX_n$ , riscaldato a 605 K, si dissocia parzialmente secondo la reazione:



Determinare l'indice "n" nella formula  $AX_n$ , sapendo che 5,80 moli di gas si dissociano per il 35% e che all'equilibrio si ottengono nella miscela 11,89 moli complessive.

- A) 2
- B) 3
- C) 4
- D) 5

#### 1. Soluzione

Nella reazione data:  $AX_n \rightarrow A + n X$

Moli iniziali            5,80        0        0

Moli finali             3,77    2,03     $n \cdot 2,03$         Moli finali totali =  $5,80 + n \cdot 2,03 = 11,89$

Il 35% di  $AX_n$  è dissociato cioè:  $0,35 \cdot 5,80 = 2,03$  mol (A); le moli finali di  $AX_n$  sono:  $5,80 - 2,03 = 3,77$  mol.

Le moli finali totali sono:  $5,80 + n \cdot 2,03 = 11,89$  da cui si ricava n:  $2,03 n = 6,09$      $n = 3$ .    (Risposta B)

2. Un composto gassoso ha formula  $N_xH_y$ . 3,0 L del composto si decompongono totalmente producendo 1,0 L di  $N_2$  e 4,0 L di  $NH_3$  (a 341 K e  $2,55 \cdot 10^5$  Pa). Determinare la formula del composto.

- A)  $N_2H_3$
- B)  $N_2H_4$
- C)  $N_3H_6$
- D)  $N_2H_5$

#### 2. Soluzione

La reazione è:  $3 N_xH_y \rightarrow N_2 + 4 NH_3$  che, bilanciata, diventa:  $3 N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4 NH_3$     (Risposta B)

3. Calcolare quante moli di NaOH occorre aggiungere a 0,34 moli di  $Na_2HPO_4$  per preparare 1,0 L di soluzione acquosa a pH 12.  $K_a(Na_2HPO_4) = 3,6 \cdot 10^{-13}$

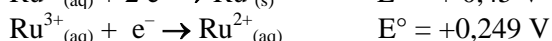
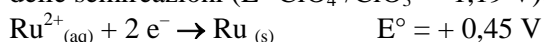
- A) 0,047 mol
- B) 0,25 mol
- C) 0,18 mol
- D) 0,091 mol

#### 3. Soluzione

$pK_a = -\log(3,6 \cdot 10^{-13}) = 12,44$ . Il pH delle soluzioni tampone è dato dalla formula:  $pH = pK_a - \log [HA]/[A^-]$  da cui si ricava:  $\log [HA]/[A^-] = pK_a - pH = 12,44 - 12 = 0,44$  quindi  $[HA]/[A^-] = 2,75$      $[HA] = 2,75 [A^-]$

Se poniamo  $[A^-] = x$ , possiamo scrivere:  $[HA] = 0,34 - x$  quindi, sostituendo, si ha:  $0,34 - x = 2,75 x$   
 $3,75 x = 0,34$      $x = 0,091$  mol di  $Na_3PO_4$  e di NaOH.    (Risposta D)

4. Stabilire quali sono le specie stabili in una soluzione 0,1 M in  $RuCl_2$  e 0,1 M in  $HClO_4$ , conoscendo i potenziali delle semireazioni ( $E^\circ ClO_4^-/ClO_3^- = 1,19$  V):



- A)  $Ru^{3+}_{(aq)}$  e  $Ru_{(s)}$
- B)  $Ru^{2+}_{(aq)}$  e  $H^+_{(aq)}$
- C)  $H_2_{(aq)}$  e  $Ru^{3+}_{(aq)}$
- D)  $Ru^{2+}_{(aq)}$  e  $Ru_{(s)}$

#### 4. Soluzione

Il perclorato ossida il  $Ru^{2+}$  a  $Ru^{3+}$  perchè questi hanno un potenziale più basso (0,249 V), ma il potenziale di questa coppia sale perchè sale il valore del rapporto  $Ru^{3+}/Ru^{2+}$ . Nello stesso momento, il potenziale della coppia  $Ru^{2+}/Ru$  (0,45 V) diminuisce perchè  $Ru^{2+}$  si consuma. Quando i due potenziali si uguagliano, l'ossidazione da parte del perclorato ossida un altro po' di Ru a  $Ru^{2+}$  e subito questo a  $Ru^{3+}$ .

Quando l'ossidante si esaurisce resta eventuale Ru metallico e  $Ru^{3+}$ , ma non  $Ru^{2+}$ .    (Risposta A)

5. La forma dissociata  $A^-$  di un acido debole HA presenta uno spettro di assorbimento UV con un massimo a 245 nm, con un coefficiente di estinzione molare di  $355,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .



Una soluzione  $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  dell'acido viene portata a  $\text{pH} = 4,56$  con HCl e mostra un'assorbanza a 245 nm di 0,233 unità in una cella di 1 cm. Determinare la costante acida di HA.

- A)  $7,2 \cdot 10^{-8}$   
 B)  $9,5 \cdot 10^{-6}$   
 C)  $2,4 \cdot 10^{-7}$   
 D)  $6,9 \cdot 10^{-4}$

### 5. Soluzione

Dalla legge di Beer:  $A = \epsilon b C$  si ricava la concentrazione  $[A^-]$ :  $C = A/\epsilon b = 0,233/355,6 \cdot 1 = 6,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .  
 $[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,56} = 2,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .  $[HA] = C - [A^-] = 2,55 \cdot 10^{-3} - 6,55 \cdot 10^{-4} = 1,895 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .  
 $K_a = [H^+][A^-]/[HA] = (2,75 \cdot 10^{-5})(6,55 \cdot 10^{-4})/1,895 \cdot 10^{-3} = 9,5 \cdot 10^{-6}$ . (Risposta B)

6. Introducendo 173 g di un composto non volatile in 2,00 kg di acqua si ottiene una soluzione ideale che ha una tensione di vapore pari a 3,09 kPa a 25 °C. Qual è la massa molare del composto? La tensione di vapore dell'acqua a 25 °C è 3,17 kPa.

- A)  $40 \text{ g mol}^{-1}$   
 B)  $50 \text{ g mol}^{-1}$   
 C)  $60 \text{ g mol}^{-1}$   
 D)  $45 \text{ g mol}^{-1}$

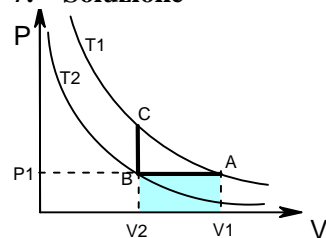
### 6. Soluzione

In 1,00 kg di acqua si introducono:  $173/2 = 86,5 \text{ g}$  del composto. La tensione di vapore è:  $p_A = x_A P_A$  da cui si può ricavare la frazione molare dell'acqua:  $x_A = p_A/P_A = 3,09/3,17 = 0,9748$ . La frazione molare del composto è la differenza all'unità:  $1 - 0,9748 = 0,0252$ . Se chiamiamo  $x$  la massa molare del composto, le moli totali sono:  $(1000/18) + (86,5/x)$ . Utilizzando questa espressione nel calcolo della frazione molare dell'acqua si ottiene:  $(1000/18) = 0,9748 [(1000/18) + (86,5/x)]$ . Risolvendo la  $x$  da questa equazione si trova  $25,2 x = 1517,8$ . Da cui si ricava  $x = 60,2 \text{ g/mol}$ . (Risposta C)

7. (???) Riducendo il volume di un sistema gassoso ideale, mantenendo la pressione fissa a 101,3 kPa, il sistema cede 20 kJ all'ambiente. Di quanto deve diminuire il volume perchè la temperatura del sistema non cambi?

7. (Riscritto) Un gas ideale viene prima raffreddato alla pressione costante di 101,3 kPa, poi scaldato a volume costante fino a tornare alla temperatura di partenza. Se nel processo cede 20 kJ all'ambiente, calcolare di quanto è diminuito il suo volume.  
 A)  $1970 \text{ cm}^3$   
 B)  $197 \text{ dm}^3$   
 C)  $197 \text{ m}^3$   
 D)  $19,7 \text{ dm}^3$

### 7. Soluzione



Alla fine delle due trasformazioni (A-B, B-C) il sistema torna alla temperatura iniziale  $T_1$ , quindi la sua energia interna non è cambiata:  $\Delta U = 0$ .

Per il primo principio, vale:  $\Delta U = Q - W = 0$  quindi:  $Q = W$  (calore assorbito = lavoro fatto).

(In questo caso, sono entrambi negativi: il calore ceduto è compensato dal lavoro di compressione subito).  $Q = -20 \text{ kJ}$  e  $W = P\Delta V = 1,013 \cdot 10^5 \Delta V$ .  $Q = W = P\Delta V$   
 $\Delta V = Q/P = -20000/1,013 \cdot 10^5 = -0,197 \text{ m}^3$ .

Il volume è diminuito di  $197 \text{ dm}^3$ .

(Risposta B)

8. Aggiungendo 3,5 moli di una sostanza A non volatile in 1,0 kg di acqua, la temperatura di ebollizione dell'acqua diventa  $101,5 \text{ °C}$ . In soluzione acquosa, A è in equilibrio con il suo dimerico  $A_2$ . La costante ebullioscopica dell'acqua è  $0,512 \text{ °C kg mol}^{-1}$ . Il numero di moli di dimerico presenti all'equilibrio nella soluzione è:

- A) 0,12 mol                      B) 1,2 mol  
 C) 0,6 mol                        D) 0,012 mol

**8. Soluzione**

L'innalzamento ebullioscopico è governato dalla  $\Delta T = k m$  dove  $m$  indica le moli presenti in un kg di solvente.

$$m = \Delta T/k = (101,5 - 100)/0,512 = 2,93 \text{ mol.}$$

La reazione che avviene è:  $2 A \rightarrow A_2$

Moli iniziali

$$3,5 \quad 0$$

Moli finali

$$3,5 - 2x \quad x$$

$$\text{moli finali totali} = 3,5 - 2x + x = 3,5 - x = 2,93 \text{ mol}$$

Da cui si ricava  $x$ :  $x = 3,5 - 2,93 = 0,57 \text{ mol.}$

(Risposta C)

9. Per una reazione  $\Delta G^\circ$  è praticamente nullo, quindi può affermare che:

- A) la reazione non avviene
- B) una tale condizione non si può verificare
- C) la costante di equilibrio della reazione è pari a 1
- D) la costante di equilibrio della reazione è pari a zero

**9. Soluzione**

Se  $\Delta G^\circ = 0$ , significa che la reazione è all'equilibrio quando le varie specie sono presenti in concentrazione unitaria. Dalla relazione  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ , si vede che se  $\Delta G^\circ = 0$  allora  $\ln K = 0$  cioè  $K = 1$ . (Risposta C)

10. La costante cinetica per una data reazione del primo ordine è  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $10^\circ\text{C}$ , mentre a  $20^\circ\text{C}$  il suo valore è  $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . L'energia di attivazione della reazione vale:

- A)  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$
- B)  $250 \text{ kJ mol}^{-1}$
- C)  $2500 \text{ J mol}^{-1}$
- D)  $250 \text{ J mol}^{-1}$

**10. Soluzione**

L'equazione di Arrhenius mette in relazione  $EA$  e  $k$  di velocità:  $k = A e^{\frac{-EA}{RT}}$ . Il valore di  $A$  si può ricavare dai dati

di velocità a due diverse temperature.  $A = k_1 e^{\frac{EA}{RT_1}} = k_2 e^{\frac{EA}{RT_2}}$  passando ai logaritmi:  $\ln k_1 + \frac{EA}{RT_1} = \ln k_2 + \frac{EA}{RT_2}$

$$\frac{EA}{T_1} - \frac{EA}{T_2} = R \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \frac{EA}{283} - \frac{EA}{293} = 8,31 \ln \frac{7,2}{5} = 3,03 \quad EA \frac{293 - 283}{283 \cdot 293} = 3,03 \quad EA = 25124 \text{ J/mol}$$

Quindi  $EA = 25 \text{ kJ/mol.}$

(Risposta A)

11. Si consideri la reazione in cui l'ozono spontaneamente forma ossigeno molecolare. Indicando con  $x$  la velocità con cui si consuma l'ozono, quale sarà la velocità con cui si forma l'ossigeno molecolare?

- A)  $1/2 x$
- B)  $x$
- C)  $2 x$
- D)  $3/2 x$

**11. Soluzione**

La reazione è:  $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$  che si può scrivere  $O_3 \rightarrow \frac{3}{2} O_2$  quindi  $v = \frac{3}{2} x$ . (Risposta D)

12. Un reagente  $A$  si decompone con una legge cinetica del primo ordine, la cui costante è  $0,02 \text{ s}^{-1}$ . Il tempo necessario affinché la concentrazione di  $A$  si riduca ad un centesimo di quella iniziale è:

- A) i dati non sono sufficienti
- B) 3 minuti e 50 secondi
- C) 2 minuti e 40 secondi
- D) 120 secondi

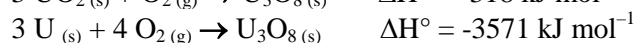
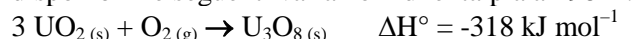
**12. Soluzione**

La legge cinetica del primo ordine è  $\ln A_0/A = kt$  cioè:  $t = \ln(A_0/A)/k = \ln 100/0,02 = 230 \text{ s}$

Quindi: 3 minuti e 50 secondi.

(Risposta B)

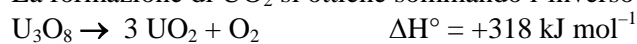
**13.** Determinare l'entalpia standard di formazione a 298 K del diossido di uranio  $\text{UO}_2(\text{s})$ , noto come urania. Sono disponibili le seguenti variazioni di entalpia a 298 K:



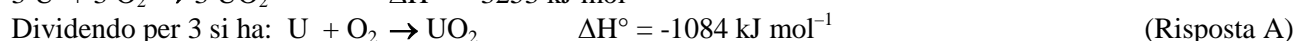
- A)  $-1084 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 B)  $-3250 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 C)  $+3250 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 D) i dati forniti non sono sufficienti

### 13. Soluzione

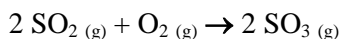
La formazione di  $\text{UO}_2$  si ottiene sommando l'inverso della prima reazione con la seconda reazione:



-----  
 sommando membro a membro si ottiene:



**14.** Si consideri la reazione:



per la quale il  $\Delta H^\circ$  è negativo. Come è possibile spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti?

- A) non si può influire sull'equilibrio termodinamico di una reazione  
 B) aggiungendo  $\text{SO}_3$   
 C) diminuendo la temperatura e/o aumentando la pressione  
 D) aggiungendo un catalizzatore

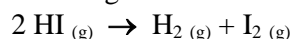
### 14. Soluzione

Per la legge dell'equilibrio mobile, una reazione all'equilibrio reagisce ad ogni perturbazione cercando di contrastarla.

La reazione del problema, andando verso destra, produce calore ( $\Delta H^\circ < 0$ ) e abbassa la pressione ( $3 \text{ mol} \rightarrow 2 \text{ mol}$ ).

Per spingerla verso destra si può abbassare la temperatura (la reazione reagisce producendo più calore) o aumentare la pressione (la reazione reagisce diminuendo il numero di molecole). (Risposta C)

**15.** Si consideri la dissociazione dello ioduro di idrogeno

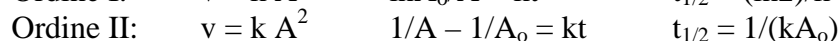
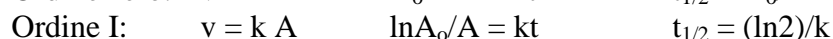
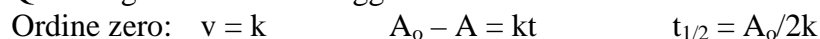


La reazione ha una cinetica del secondo ordine e, a 560 K, la costante cinetica vale  $3,517 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . In un recipiente di  $3,0 \text{ dm}^3$  sono state introdotte 2,0 mol di HI. In quanto tempo si riducono a 0,5 mol?

- A) 5 minuti  
 B) 5 ore  
 C) 5 giorni  
 D) 5 mesi

### 15. Soluzione

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



La concentrazione iniziale di HI è  $2,0/3,0 = 0,667 \text{ mol/L}$ . La concentrazione finale è  $0,5/3,0 = 0,167 \text{ mol/L}$ .

La legge cinetica del secondo ordine è:  $1/A - 1/A_0 = kt$  da cui si ricava:  $t = (1/A - 1/A_0)/k$

$$t = (3,0/0,5 - 3,0/2,0)/3,517 \cdot 10^{-7} = 1,26 \cdot 10^7 \text{ s}$$

$$1,26 \cdot 10^7/3600 = 3500 \text{ ore}; \quad 3500/24 = 145,8 \text{ giorni}; \quad 145,8/30 = 4,9 \text{ mesi.}$$

(Risposta D)

**16.** Per un sistema che subisce una transizione di fase reversibile la variazione di entropia è uguale a:

- A) la variazione di entalpia  
 B) zero  
 C) la variazione di energia di Gibbs  
 D) la variazione di entalpia divisa per la temperatura

**16. Soluzione**

Durante la transizione di fase il sistema è all'equilibrio quindi vale:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  da cui si ottiene:  
 $\Delta H = T\Delta S$  e quindi:  $\Delta S = \Delta H/T$ . (Risposta D)

17. La temperatura è:

- A) una misura del calore posseduto da un corpo
- B) una misura del lavoro che un corpo può svolgere producendo calore
- C) un indice il cui valore numerico accomuna tutti i corpi in equilibrio termico tra loro
- D) una misura dell'entalpia posseduta da un corpo

**17. Soluzione**

Per il principio zero della termodinamica, due corpi, in equilibrio termico tra loro, hanno la stessa temperatura. (Risposta C)

18. Un recipiente contiene 21,0 g di una miscela gassosa alla pressione di 500 kPa e alla temperatura di 298 K. La miscela, costituita solo da idrogeno ed azoto, è stata ottenuta dalla decomposizione completa dell'ammoniaca. Il volume del recipiente è:

- A) 1,2 m<sup>3</sup>
- B) 120 dm<sup>3</sup>
- C) 12 m<sup>3</sup>
- D) 12 dm<sup>3</sup>

**18. Soluzione**

E' avvenuta la reazione:  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

Moli iniziali

2 x      0      0

Moli finali

0      x      3x

Moli finali totali = 4x

La massa di N<sub>2</sub> è: 28x; la massa di H<sub>2</sub> è: 2 · 3x = 6x. La massa finale è 21g, quindi:  $21 = 28x + 6x = 34x$

$x = 21/34 = 0,618$  mol di N<sub>2</sub>;  $4x = 4 \cdot 0,618 = 2,47$  mol totali finali. La pressione è  $P = 5 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5 = 4,94$  atm

Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  ottengo il volume:  $V = nRT/P = 2,47 \cdot 0,0821 \cdot 298 / 4,94 = 12,2$  L. (Risposta D)

19. A tutte le temperature superiori alla temperatura critica

- A) il volume di un gas è direttamente proporzionale alla pressione
- B) la pressione rimane costante ed uguale alla pressione critica
- C) i gas si comportano come gas ideali
- D) non è possibile liquefare un gas per sola compressione

**19. Soluzione**

A temperature maggiori della temperatura critica, i gas non condensano e non formano il liquido. Aumentando la pressione, si ottiene un gas con la densità di un liquido, ma che riempie tutto il volume disponibile. (Risposta D)

20. Un grammo di carbone brucia fornendo circa 30 kJ. Quanti grammi di carbone sono necessari per far evaporare completamente 1 kg di acqua inizialmente a 25 °C?

La capacità termica specifica dell'acqua è 4,184 J K<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> mentre  $\Delta H_{\text{eb}}^{\circ} = 2,317$  kJ g<sup>-1</sup>.

- A) 88 g
- B) 120 g
- C) 230 g
- D) 310 g

**20. Soluzione**

Il calore necessario è la somma di due contributi: Q<sub>1</sub> per portare l'acqua da 25 a 100 °C e Q<sub>2</sub> per farla evaporare per ebollizione.  $Q_1 = c m \Delta T = 4,184 \cdot 1000 \cdot 75 = 313,8$  kJ.  $Q_2 = m \Delta H_{\text{eb}}^{\circ} = 1000 \cdot 2,317 = 2317$  kJ

$Q_{\text{totale}} = Q_1 + Q_2 = 313,8 + 2317 = 2630,8$  kJ. Il carbone necessario è  $2630,8/30 = 87,7$  g. (Risposta A)

21. Il tempo di dimezzamento per la reazione di decadimento del radio è 1590 anni. Quanti anni sono necessari perchè il contenuto di radio presente in un minerale diventi il 20% del suo valore iniziale?

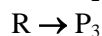
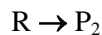
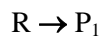
- A) 3690 anni
- B) 2180 anni
- C) 2420 anni
- D) 3180 anni

**21. Soluzione**

L'equazione della cinetica del I ordine è:  $\ln A_0/A = kt$  quindi  $k = (\ln A_0/A)/t$

In un  $t_{1/2}$  (tempo di dimezzamento)  $A_0$  dimezza quindi  $A_0/A = 2$ .  $k = \ln 2/t_{1/2}$ . Se  $A = 20\%$   $A_0/A = 100/20 = 5$ .  
Quindi si può scrivere:  $k = (\ln 2)/t_{1/2} = (\ln 5)/t$  da cui:  $t = t_{1/2} \ln 5/\ln 2 = 1590 \cdot 2,32 = 3692$  anni. (Risposta A)

**22.** Il composto R si converte in tre prodotti ( $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ ) attraverso tre reazioni che avvengono in parallelo:



Le tre reazioni sono del primo ordine e hanno costante cinetica  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ , rispettivamente. La concentrazione di R, quindi, varia nel tempo secondo la relazione:

A)  $[R] = [R]_0 - kt$  dove  $k = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3$

B)  $[R] = [R]_0 e^{-kt}$  dove  $k = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3$

C)  $[R] = [R]_0 e^{-kt}$  dove  $k = k_1 + k_2 + k_3$

D)  $[R] = ([R]_0 + kt)^{-1}$  dove  $k = k_1 + k_2 + k_3$

**22. Soluzione**

L'equazione della cinetica del I ordine è:  $\ln A_0/A = kt$  quindi:  $A_0/A = e^{kt}$   $A = A_0 e^{-kt}$  (B e C). La velocità è la somma delle tre velocità, quindi:  $k = k_1 + k_2 + k_3$ . (Risposta C)

**23.** Una soluzione ottenuta introducendo solfato di sodio in 180 cm<sup>3</sup> di soluzione ha una pressione osmotica pari a 90 kPa alla temperatura di 298 K. Quanti grammi di sale sono stati utilizzati?

A) 0,31 g

B) 0,93 g

C) 1,21 g

D) 0,62 g

**23. Soluzione**

La pressione osmotica è regolata dalla legge dei gas  $PV = nRT$  da cui si ricavano le moli:  $n = PV/RT$

$P = 90000/1,013 \cdot 10^5 = 0,888$  atm.  $n = 0,888 \cdot 0,180/0,0821 \cdot 298 = 6,53 \cdot 10^{-3}$  mol. Dato che una mole di sale produce tre ioni, le moli di sale sono 1/3:  $6,53/3 = 2,18 \cdot 10^{-3}$  mol. La massa molare di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  è:

$23 \cdot 2 + 32 + 64 = 142$  g/mol. La massa di sale è  $142 \cdot 2,18 \cdot 10^{-3} = 0,31$  g. (Risposta A)

**24.** Le temperature di ebollizione di alcol metilico e acetone sono 64,7 °C e 56,5 °C, rispettivamente. Le miscele liquide di questi due composti, che hanno deviazioni positive dalla legge di Raoult, formano un azeotropo. La temperatura di ebollizione della miscela azeotropica è:

A) 71 °C

B) 58 °C

C) 56 °C

D) 62 °C

**24. Soluzione**

La legge di Raoult dice che la pressione parziale ( $p_A$ ) di un componente di una soluzione è proporzionale alla sua tensione di vapore ( $P_A$ ) e alla sua frazione molare ( $x_A$ ):  $p_A = x_A P_A$ . Una deviazione positiva da questa legge significa che la vera pressione parziale ( $p_A$ ) è maggiore di quella prevista. Se la tensione di vapore è maggiore, la soluzione bolle a temperatura più bassa. Se la soluzione forma un azeotropo (una miscela che bolle formando un vapore con la stessa composizione), deve essere di minimo. La sola temperatura, tra le 4 proposte, inferiore ad entrambi i punti ebollizione dei due liquidi puri è la C: 56 °C. (Risposta C)

**25.** Alla pressione di 100 kPa l'etanolo bolle con una variazione entalpica pari a 854 kJ kg<sup>-1</sup> ed una variazione entropica pari a 2,430 kJ K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>. Qual è la temperatura di vaporizzazione dell'etanolo?

A) 220 K

B) 445 K

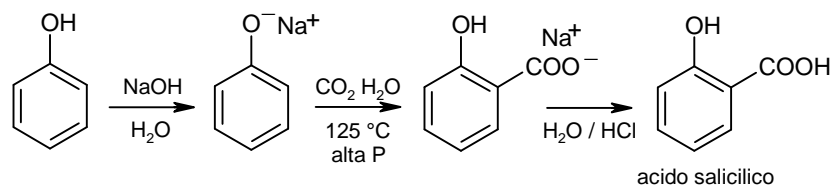
C) 351 K

D) 150 K

**25. Soluzione**

Al punto di ebollizione, le due fasi, liquida e vapore, sono in equilibrio ( $\Delta G = 0$ ), quindi  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ . Da cui si ricava:  $\Delta H = T\Delta S$ . La temperatura  $T$  vale quindi:  $T = \Delta H/\Delta S = 854/2,43 = 351$  K. (Risposta C)

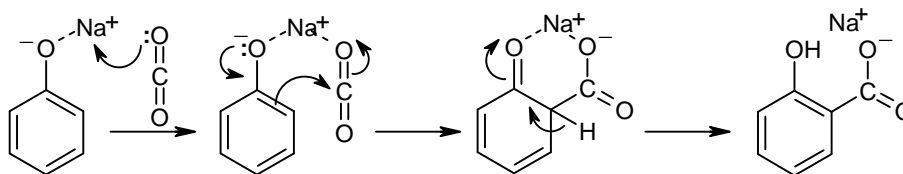
**26.** La reazione di carbossilazione di Kolbe per preparare l'acido salicilico, precursore dell'aspirina, è un esempio di Sostituzione Elettrofila Aromatica. La reazione procede con regioselettività orto piuttosto che para. Scegliere l'affermazione più adeguata per spiegare questo fenomeno:



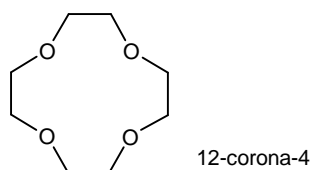
- A) la  $\text{CO}_2$  reagisce con lo ione fenossido per formare un estere intermedio instabile che subito si trasforma nell'acido salicilico  
 B) la reazione prevede la formazione iniziale dell'acido p-idrossibenzoico, che successivamente isomerizza ad acido salicilico  
 C) l'attacco della  $\text{CO}_2$  alla posizione para, particolarmente ricca di elettroni, è impedita da una forte repulsione elettrostatica  
 D) lo ione sodio esercita un effetto di chelazione della  $\text{CO}_2$  che la pone in prossimità della posizione orto

**26. Soluzione**

L'anione del fenolo è molto reattivo nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. In molti casi il punto più reattivo è nella posizione para per questioni di ingombro sterico. Nella reazione di Kolbe l'attacco della  $\text{CO}_2$  avviene prevalentemente nella posizione orto perché lo ione sodio, già legato all'ossigeno del fenossido, può legare anche l'ossigeno della  $\text{CO}_2$  con un'azione di coordinazione (non certo una chelazione!) che trattiene la  $\text{CO}_2$  vicino alla posizione orto e ne favorisce l'ingresso in quel punto. (Risposta D)



**27.** Gli eteri corona sono polieteri ciclici, derivati dal glicole etilenico, e hanno struttura generale  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ . Sono ottimi catalizzatori nelle reazioni di sostituzione nucleofila  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

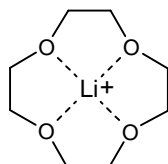


Individuare l'affermazione in grado di spiegarne il perché:

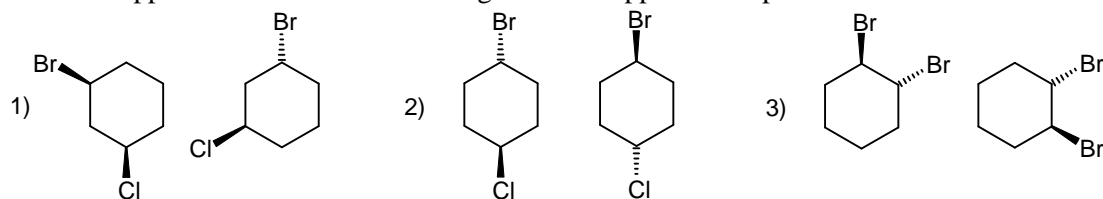
- A) la loro azione catalitica è dovuta ad un aumento di viscosità della soluzione  
 B) la loro azione catalitica si esplica attivando il substrato della reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$   
 C) la loro azione di complessazione del nucleofilo lo attiva aumentando la velocità di reazione  
 D) la loro azione di sequestro del catione metallico aumenta la forza del corrispondente nucleofilo anionico

**27. Soluzione**

Gli eteri corona sono in grado di complessare con forza i cationi che hanno il diametro giusto per entrare all'interno dell'anello. Il 12-corona-4 complessa il  $\text{Li}^+$ , il 18-corona-6 complessa il  $\text{K}^+$ . L'anione, libero del suo catione, è più libero di agire da nucleofilo nelle reazioni  $\text{S}_{\text{N}}2$  ed inoltre è anche più solubile. (Risposta D)



28. Identificare il rapporto stereochimico nelle seguenti tre coppie di composti:



- A) 1: enantiomeri; 2: diastereoisomeri; 3: molecole uguali  
 B) 1: diastereoisomeri; 2: molecole uguali; 3: enantiomeri  
 C) 1: molecole uguali; 2: enantiomeri; 3: diastereoisomeri  
 D) 1: diastereoisomeri; 2: enantiomeri; 3: enantiomeri

### 28. Soluzione

Nella coppia 1 il centro con il Bromo si inverte, mentre quello col cloro no. Le molecole sono diastereoisomeri. Nella coppia 2 le molecole si trasformano una nell'altra per semplice rotazione di  $180^\circ$  attorno all'asse verticale, quindi sono la stessa molecola. (Risposta B)

Nella coppia 3 le molecole sono speculari, quindi sono una coppia di enantiomeri. Confermata la B.

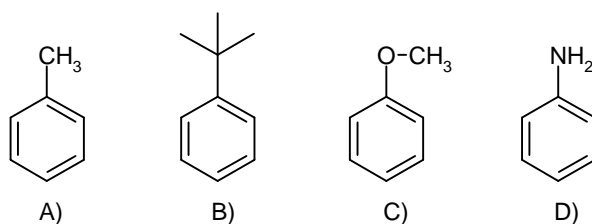
29. Nella classe degli idrocarburi alifatici gli alchini terminali sono caratterizzati da un'acidità relativamente elevata. Ad esempio, rispetto all'etano ( $pK_a = 50$ ) e all'etilene ( $pK_a = 44$ ) l'acetilene è notevolmente più acido ( $pK_a = 25$ ). Indicare la spiegazione più corretta:

- A) la base coniugata dell'acetilene è più stabile di quella dell'etano e dell'etilene a causa dell'ibridazione del carbonio  
 B) l'acetilene ha una massa molecolare più bassa di etano ed etilene  
 C) la base coniugata dell'acetilene è meno stabile di quella dell'etano e dell'etilene a causa dell'ibridazione del carbonio  
 D) la base coniugata dell'acetilene è stabilizzata dalla risonanza

### 29. Soluzione

Nell'acetilene i carboni sono ibridati  $sp$ . L'orbitale  $sp$ , che lega l'idrogeno, quando questo viene strappato, ospita la coppia di elettroni e la carica negativa dello ione acetiluro. Dato che ha il 50% di carattere  $s$ , è più elettronegativo e lega la coppia di elettroni con più forza e più vicino al carbonio. Gli elettroni dell'anione sono stabilizzati da questo legame più intenso e l'acetilene può perdere  $H^+$  a pH molto meno basici rispetto ad etano ed etilene. (Risposta A)

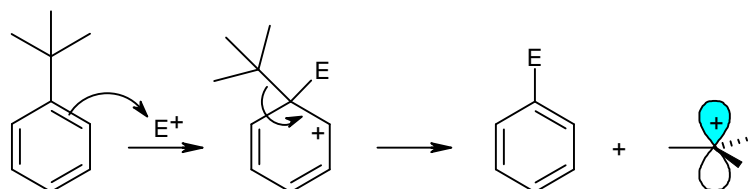
30. La ipso-sostituzione è un caso speciale di sostituzione elettrofila aromatica, nella quale il gruppo uscente non è lo ione  $H^+$ . Tenendo conto del meccanismo di reazione, prevedere quale dei seguenti substrati sarà più propenso a dare la ipso-sostituzione:



### 30. Soluzione

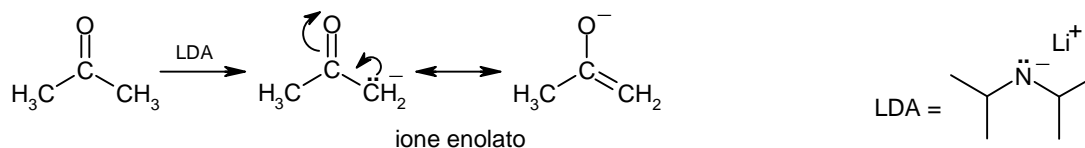
Nella sostituzione elettrofila aromatica, un catione attacca un carbonio dell'anello e nel passaggio successivo viene espulso un  $H^+$ . Il meccanismo alternativo della ipso-sostituzione prevede che, invece di  $H^+$ , possa uscire un altro gruppo già legato all'anello. E' noto il caso della desolfonazione dove il gruppo uscente è  $SO_3$ .

Tra i 4 composti del problema, quello che può far uscire un catione diverso da  $H^+$  è il composto B che ha come sostituente il gruppo *terz*-butilico che può uscire come carbocatione  $3^\circ$  stabile. (Risposta B)





31. La rimozione di un idrogeno sul carbonio  $sp^3$  in alfa ad un gruppo carbonilico genera un anione stabilizzato per risonanza detto ione enolato. Generalmente, per formare l'enolato con resa del 100% si usano basi forti e stericamente ingombrate, come la litio diisopropilammide (LDA). Qual è il motivo per dover usare una base stericamente impedita?

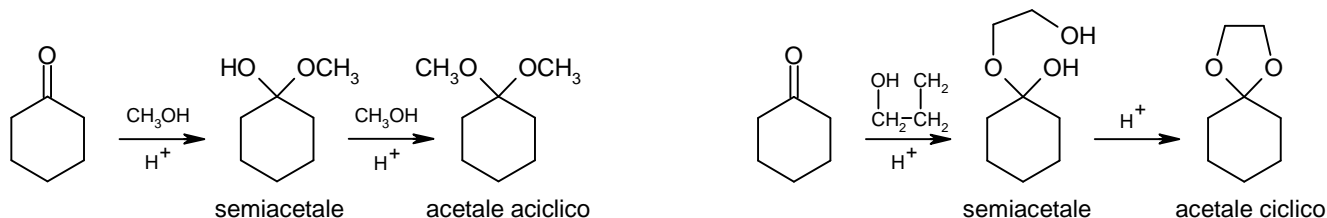


- A) evitare che venga coordinata dall'ossigeno carbonilico  
 B) impedire che possa attaccare il carbonio carbonilico e così agisca solo nei confronti dell'idrogeno  
 C) evitare eventuali reazioni di ossidazione dell'azoto basico  
 D) impedire l'effetto solvatante che ne ridurrebbe la basicità

### 31. Soluzione

LDA è una base molto più forte ( $pK_a$  36) dell'anione enolato ( $pK_a$  20) per questo strappa gli  $H^+$  in alfa al 100%. Il rischio, però, è che l'azoto possa attaccare il carbonile per formare immine. Per questo si usa un'ammina con sostituenti voluminosi che non possa comportarsi da nucleofilo a causa dell'ingombro sterico. (Risposta B)

32. A differenza degli acetali aciclici, quelli ciclici a 5 e 6 termini, generati per reazione di aldeidi e chetoni con 1,2 e 1,3-dioli, si formano abbastanza facilmente.



Quale tra le seguenti affermazioni può spiegare questo andamento?

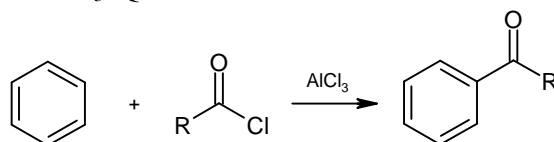
- A) 1,2 e 1,3-dioli formano legami idrogeno intramolecolari che ne aumentano la reattività nucleofila  
 B) gli acetali ciclici hanno maggiore tendenza di quelli aciclici a formare oligomeri non covalenti, con conseguente aumento della cinetica di formazione  
 C) il secondo stadio per la formazione di un acetale ciclico è intramolecolare, ed è favorito dalla vicinanza dei due gruppi funzionali che devono reagire  
 D) la maggiore volatilità degli acetali ciclici sposta l'equilibrio verso destra

### 32. Soluzione

Le spiegazioni A, B, D sono prive di significato. Resta la spiegazione C, infatti è più facile far entrare il secondo alcol dell'acetale perché la seconda reazione è intramolecolare. (Risposta C)

Si può osservare che vi è anche un altro svantaggio nel formare acetali aciclici. Tre molecole reagiscono (un chetone e due alcoli) per formarne due (acetale e acqua) e quindi la reazione è ostacolata da un'entropia sfavorevole. Questo non succede con gli acetali ciclici dove il numero di molecole non diminuisce.

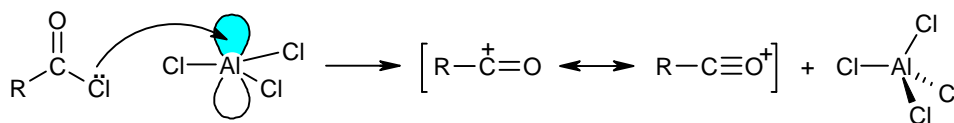
33. Nella reazione di acilazione di Friedel-Crafts il benzene viene fatto reagire con un alogenuro acilico in presenza di un acido di Lewis, come  $AlCl_3$ . Qual è la sua funzione?



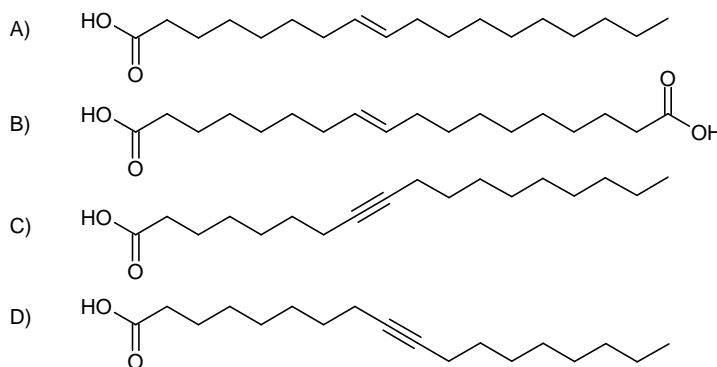
- A) coordinarsi al benzene per renderlo più reattivo verso l'alogenuro acilico  
 B) promuovere la scissione del legame carbonio-cloro dell'alogenuro acilico per generare l'elettrofilo della reazione con il benzene  
 C) promuovere la scissione del legame carbonio-cloro dell'alogenuro acilico per generare il nucleofilo della reazione con il benzene  
 D) proteggere il chetone aromatico prodotto durante reazione dall'HCl formato

**33. Soluzione**

L'acido di Lewis serve per strappare  $\text{Cl}^-$  al cloruro acilico e formare il catione acilonio, l'elettrofilo che attacca l'anello aromatico. (Risposta B)



**34.** L'acido stearico,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , per idrogenazione catalitica produce acido stearico mentre per scissione ossidativa produce acido nonanoico e nonandioico. Qual è la struttura dell'acido stearico?

**34. Soluzione**

Se la molecola fosse priva di doppi legami avrebbe una formula del tipo  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . Quindi  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$ . Dato che ha 32 idrogeni, 6 in meno di una molecola satura, ha tre insaturazioni (due carbonili e un alchene, un carbonile e un triplo legame), questo esclude la molecola A.

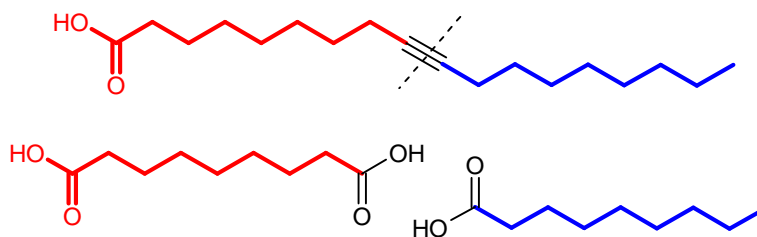
Non è ben chiaro cosa si intenda con scissione ossidativa. Se si intende ozonolisi ossidativa, la molecola è tagliata in corrispondenza del doppio (o triplo) legame e i due nuovi carboni terminali sono ossidati fino ad acido carbossilico.

Con B si ottengono due molecole di acido nonandioico. Scartato.

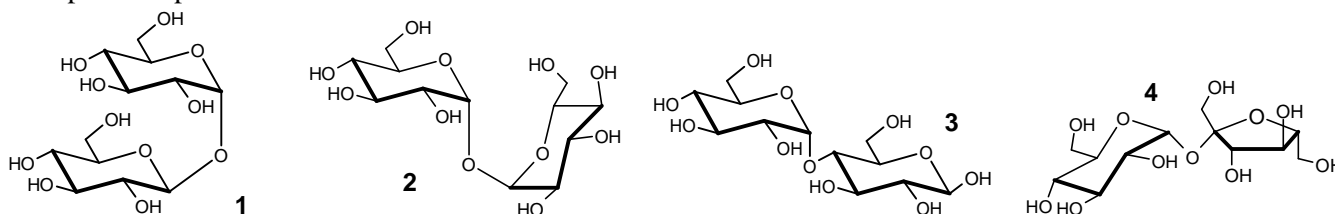
Con C si ottengono una molecola di acido ottandioico e una di acido decanoico. Scartato.

Con D si ottengono una molecola di acido nonandioico e una di acido nonanoico. OK.

(Risposta D)



**35.** Il trealosio è un disaccaride non riducente che per idrolisi acida fornisce 2 equivalenti di D-glucosio. La metilazione seguita da idrolisi produce 2 equivalenti di 2,3,4,6-tetra-O-metilglucosio. Quali delle seguenti strutture sono possibili per il trealosio?



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

**35. Soluzione**

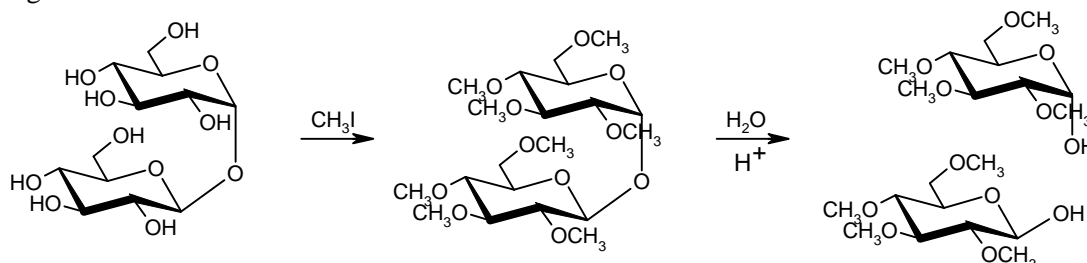
La struttura 4 è subito scartata perché contiene fruttosio (è saccarosio).

Il trealosio non è riducente, quindi non è un semiacetal. Deve avere entrambi i carboni 1 impegnati in un legame acetalico. Questo permette di scartare la molecola 3 (maltosio) che ha l'anello di destra semiacetalico.

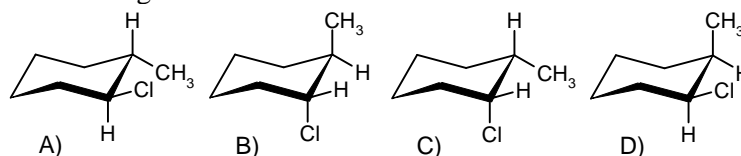
Restano le molecole 1 e 2.

(Risposta C)

Per capire la struttura del trealosio si devono esaminare le molecole che si formano dopo la metilazione e l'idrolisi. Dato che si ottengono due molecole identiche, il trealosio deve essere simmetrico. Entrambe le strutture 1 e 2 sono acetali: sono legate testa a testa con i loro carboni 1. Dopo metilazione e idrolisi formano due molecole di 2,3,4,6-tetra-O-metilglucosio.



36. Individuare il più stabile tra i seguenti conformeri del trans e del cis 1-cloro-2-metilcicloesano

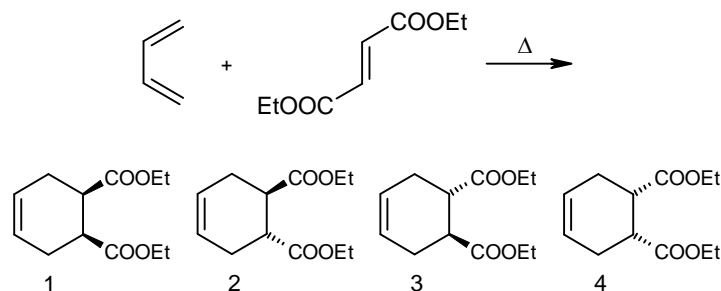
**36. Soluzione**

Un sostituito in posizione assiale nel cicloesano (rispetto ad uno equatoriale) rende la molecola meno stabile a causa dell'ingombro sterico perché si trova troppo vicino agli altri idrogeni assiali e anche perché si trova in posizione gauche (invece di anti) rispetto ai carboni vicini dell'anello.

La molecola più stabile è la A che ha entrambi i sostituenti in posizione equatoriale.

(Risposta A)

37. La reazione di cicloaddizione di Diels-Alder coinvolge due sistemi insaturi, un diene e un dienofilo, per dare vita a un anello a sei termini tramite la formazione di due nuovi legami  $\sigma$  a spese di due legami  $\pi$ . È un esempio di addizione sin, con la stereochimica del dienofilo mantenuta nel prodotto di reazione. Prevedere quale sarà il prodotto della seguente reazione:



- A) una miscela dei composti 1 e 4  
 B) una miscela dei composti 2 e 3  
 C) solo il composto 3  
 D) una miscela dei composti 2 e 3 come prodotti maggioritari e 1 e 4 come minoritari

**37. Soluzione**

Dato che l'alchene è in conformazione trans, nella molecola finale i due sostituenti devono ancora essere in posizione trans, uno sopra e l'altro sotto il piano dell'anello come nelle molecole 2 e 3. (Risposta B)

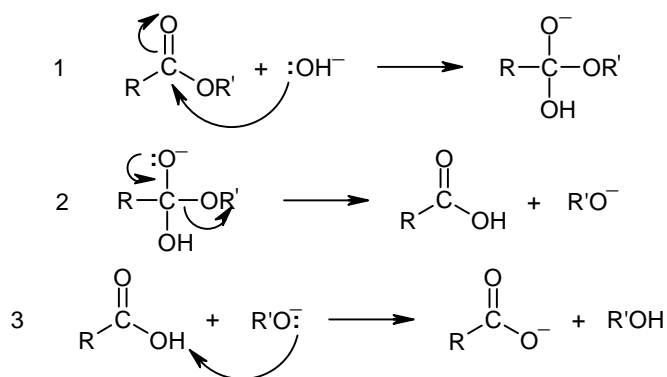
38. Quale tra i seguenti metodi può essere utilizzato per risolvere una miscela racemica?

- A) una separazione cromatografica utilizzando una fase stazionaria chirale  
 B) una cristallizzazione frazionata  
 C) una distillazione in corrente di vapore  
 D) un esperimento polarimetrico

**38. Soluzione**

Una miscela racemica è composta da uguali quantità di due enantiomeri e quindi è priva di attività ottica. I due enantiomeri hanno le stesse proprietà chimiche e fisiche e non possono essere differenziati in nessun modo ad eccezione di quando vengono fatti reagire con altre sostanze chirali come un enzima, la luce polarizzata o la fase stazionaria chirale di una cromatografia. (Risposta A)

**39.** La saponificazione degli esteri è una reazione di idrolisi promossa dalle basi che va a completezza. Il meccanismo della reazione è descritto in tre stadi. Quale di questi stadi trascina la reazione a destra rendendola irreversibile?



- A) i primi due stadi  
 B) lo stadio 3  
 C) gli stadi 2 e 3  
 D) lo stadio 2

**39. Soluzione**

Il passaggio irreversibile è il passaggio 3 nel quale una base forte (l'alcoossido) strappa un  $\text{H}^+$  all'acido carbossilico. La differenza di acidità tra le due specie è enorme (alcol  $\text{pK}_a$  17; acido  $\text{pK}_a$  4,5), una è oltre 1000 miliardi ( $10^{12}$ ) di volte più acida dell'altra e questo rende la reazione irreversibile. (Risposta B)

**40.** Il comportamento degli amminoacidi in soluzione sottoposti a un campo elettrico dipende dal loro punto isoelettrico (pI) e dal pH della soluzione. Cosa succede ad una soluzione contenente lisina, glicina e acido aspartico a  $\text{pH} = 5,97$  in un campo elettrico? (pI: glicina = 5,97; lisina = 9,74; acido aspartico = 2,77)

- A) la lisina si muove verso l'anodo, l'acido aspartico verso il catodo e la glicina resta ferma  
 B) la glicina si muove verso l'anodo e lisina e acido aspartico restano fermi  
 C) la lisina si muove verso il catodo, l'acido aspartico verso l'anodo e la glicina resta ferma  
 D) i tre amminoacidi si muovono con velocità diverse verso il catodo

**40. Soluzione**

Dato che il pH della soluzione è 5,97, coincide con il punto isoelettrico della glicina, quindi questa ha carica elettrica zero e rimane ferma durante la corsa elettroforetica.

La lisina ha PI 9,74. A pH 5,97 (pH più acido del PI) è protonata e ha carica positiva: corre verso il catodo (-).

L'acido aspartico ha PI 2,77. A pH 5,97 è deprotonato e ha carica negativa: corre verso l'anodo (+). (Risposta C)

**41.** Indicare la specie planare quadrata

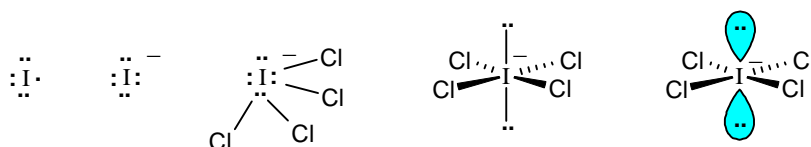
- A)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$     B)  $\text{XeO}_4$     C)  $\text{ICl}_4^-$     D)  $\text{CuCl}_4^{2-}$

**41. Soluzione**

Una specie planare quadrata deve avere 4 elettroni nel piano (nella base di un ottaedro) e due coppie di non legame sopra e sotto (sui vertici dell'ottaedro). L'atomo centrale deve avere quindi  $4 + 2 + 2 = 8$  elettroni di valenza.

Questo accade con Xe e con I-, ma lo Xenon è legato a 4 ossigeni e forma doppi legami con una struttura diversa (tetraedrica). La risposta corretta è quindi  $\text{ICl}_4^-$ . (Risposta C)

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{XeO}_4$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$  sono tetraedriche.



42. Quali orbitali ibridi forma l'atomo centrale nello ione  $\text{PF}_6^-$  ?

- A)  $\text{sp}^5$   
 B)  $\text{sp}^3\text{d}$   
 C)  $\text{sp}^4\text{d}$   
 D)  $\text{sp}^3\text{d}^2$

#### 42. Soluzione

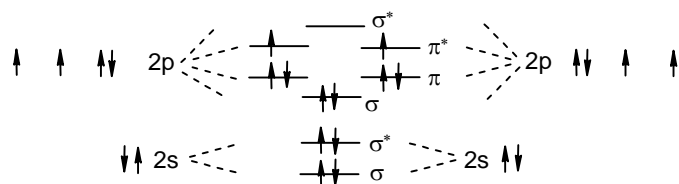
Lo ione  $\text{PF}_6^-$  usa 6 orbitali per legare i 6 atomi di fluoro, quindi l'orbitale 3s, i tre orbitali 3p e due degli orbitali 3d. Questi, ibridati, hanno struttura ottaedrica. La sua ibridazione si indica, in modo conciso,  $\text{sp}^3\text{d}^2$ . (Risposta D)

43. Indicare l'ordine di legame dello ione  $\text{O}_2^+$ :

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

#### 43. Soluzione

Per descrivere in modo corretto la molecola  $\text{O}_2$ , si deve abbandonare la teoria VB e usare la teoria MO (orbitale molecolare), quella dei legami e degli antilegami. I due atomi di ossigeno hanno due elettroni nell'orbitale 2s e 4



elettroni nei tre orbitali 2p. Nei due ossigeni vi sono quindi in totale 8 orbitali atomici di valenza (4 + 4) che, combinandosi, danno luogo a 8 orbitali molecolari: 4 di legame e 4 di antilegame. Questi orbitali vengono riempiti dai 12 elettroni di valenza dei due atomi (6+6).

Ogni orbitale pieno di antilegame annulla l'effetto di un

orbitale pieno di legame. Se immaginiamo che gli orbitali sigma pieni di legame e di antilegame formati con gli orbitali 2s si annullino tra loro, restano 3 legami ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\pi$ ) e due mezzi antilegami ( $\pi^*$ ,  $\pi^*$ ) nella molecola. L'ordine di legame è:  $3 - 0,5 - 0,5 = 2$ . La molecola  $\text{O}_2$  ha quindi un doppio legame anche per la teoria MO.

Se togliamo un elettrone ad  $\text{O}_2$ , dato che lo togliamo da un antilegame, l'ordine di legame aumenta:  $3 - 0,5 = 2,5$ . Quindi lo ione  $\text{O}_2^+$  ha un ordine di legame 2,5. (Risposta D)

44. Quale delle seguenti specie, che rappresentano eccezioni alla regola dell'ottetto, possiede l'atomo centrale con il maggior numero di elettroni intorno a sé?

- A)  $\text{SbF}_6^-$   
 B)  $\text{POCl}_3$   
 C)  $\text{XeO}_4$   
 D)  $\text{ICl}_5$

#### 44. Soluzione

Sb forma una molecola ottaedrica con  $6 \cdot 2 = 12$  elettroni attorno a sé.

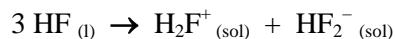
P fa un doppio legame con l'ossigeno e tre legami con i tre clori, quindi fa 5 legami: ha 10 elettroni attorno a sé.

Xe (gas nobile) ha 8 elettroni, fa 4 doppi legami con gli ossigeni quindi fa 8 legami: ha 16 elettroni attorno a sé.

I (alogeno) ha 7 elettroni, fa 5 legami con gli atomi di cloro e ha una coppia di non legame: ha 12 elettroni attorno.

Quindi Xe è l'atomo con più elettroni (16) nel guscio di valenza. (Risposta C)

45. L'acido fluoridrico liquido ( $d = 1,002 \text{ g mL}^{-1}$ ) presenta un equilibrio di autoprotolisi simile a quello dell'acqua:



che ha costante di equilibrio  $K_{\text{HF}} = 8 \cdot 10^{-12}$ . Calcolare la frazione molare di  $\text{HF}_2^-_{(sol)}$  all'equilibrio.

- A)  $2,80 \cdot 10^{-6}$   
 B)  $5,65 \cdot 10^{-8}$   
 C) 0,93  
 D)  $9,33 \cdot 10^{-7}$

#### 45. Soluzione

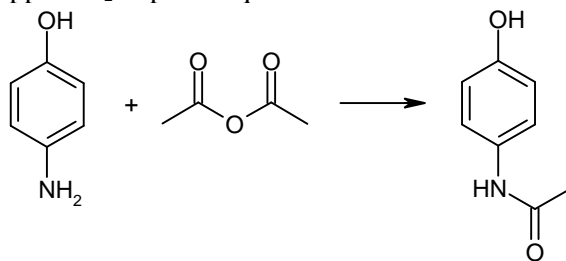
Dato che abbiamo HF liquido, la sua attività è uguale a 1, quindi la K della reazione vale:  $K = [\text{H}_2\text{F}^+] [\text{HF}_2^-]$

$K = [\text{HF}_2^-]^2$  da cui si ha:  $[\text{HF}_2^-] = K^{1/2} = (8 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 2,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

La massa molare di HF è:  $1 + 19 = 20 \text{ g/mol}$ . Le moli su un litro sono:  $1002/20 = 50,1 \text{ mol/L}$ .

La frazione molare di  $[\text{HF}_2^-]$  è:  $2,83 \cdot 10^{-6} / 50,1 = 5,65 \cdot 10^{-8}$ . (Risposta B)

46. Il paracetamolo viene preparato per reazione del p-aminofenolo con anidride acetica. Perché l'acetilazione avviene preferenzialmente sul gruppo  $\text{NH}_2$  rispetto a quello  $\text{OH}$ ?



- A) per ragioni di ingombro sterico  
 B) per la maggior elettrofilicità del gruppo amminico  
 C) per la maggior nucleofilicità del gruppo amminico  
 D) dipende dall'anidride scelta

#### 46. Soluzione

L'azoto, essendo meno elettronegativo dell'ossigeno, è più nucleofilo.

(Risposta C)

47. La basicità delle alchilammine aumenta, in fase gassosa, passando dalle ammine primarie alle terziarie:  $\text{NH}_2\text{R} < \text{NHR}_2 < \text{NR}_3$ , a causa dell'effetto elettron-donatore dei gruppi alchilici. In soluzione acquosa, invece, le ammine terziarie risultano essere meno basiche delle ammine primarie. Indicare la spiegazione più corretta:

- A) in soluzione si verifica un'inversione dell'effetto induttivo dei gruppi alchilici, che diventano elettron-attrattori  
 B) in soluzione i tre gruppi alchilici legati all'atomo di azoto interferiscono con la solvatazione del catione trialchilammonio che, quindi, è meno stabilizzato  
 C) in soluzione si osserva una modifica di ibridazione dell'atomo di azoto da  $\text{sp}^3$  a  $\text{sp}^2$   
 D) in soluzione le ammine terziarie sono facilmente ossidabili, generando specie poco basiche

#### 47. Soluzione

La basicità di una specie dipende da quanto è stabilizzato il catione che si forma quando la specie cattura  $\text{H}^+$ . Nelle ammine dipende dalla stabilità, in acqua, dello ione ammonio. Le ammine terziarie, anche se con i loro 3 sostituenti stabilizzano per effetto induttivo la carica positiva dell'azoto, contemporaneamente ostacolano la formazione del guscio di solvatazione di molecole d'acqua.

(Risposta B)

48. Il primo metodo per l'arricchimento dell'uranio prevedeva l'utilizzo della diffusione di  $\text{UF}_6$  gassoso. Utilizzando questa tecnica viene sfruttata la differenza di velocità tra gli isotopi, in particolare si riesce a separare l'isotopo  $^{235}\text{U}$  dal più pesante  $^{238}\text{U}$ . Qual è il rapporto tra la velocità del gas contenente  $^{235}\text{U}$  e quella del gas contenente  $^{238}\text{U}$ ?

- A) 1,004  
 B) 0,996  
 C) 1,025  
 D) 0,976

#### 48. Soluzione

Il gas più leggero deve essere più veloce quindi B e C sono escluse.

Molecole di gas alla stessa temperatura hanno la stessa energia cinetica:  $E = 1/2 m v^2$  e quindi  $m_A v_A^2 = m_B v_B^2$ .

Le masse molari dei due gas sono:  $^{235}\text{UF}_6$  ( $235 + 6 \cdot 19 = 349$  g/mol);  $^{238}\text{UF}_6$  ( $238 + 6 \cdot 19 = 352$  g/mol);

Dalla relazione  $m_A v_A^2 = m_B v_B^2$  si ricava  $v_A/v_B = (m_B/m_A)^{1/2} = (352/349)^{1/2} = 1,004$ . (Risposta A)

49. L'effetto fotoelettrico è un fenomeno fisico che prevede l'espulsione di elettroni da una superficie, tendenzialmente metallica, in seguito a irraggiamento con onde elettromagnetiche. La spiegazione di questo fenomeno è storicamente importante dal momento che rappresenta la conferma:

- A) della natura ondulatoria dell'elettrone  
 B) della natura quantistica dell'atomo  
 C) della natura corpuscolare della radiazione  
 D) della natura ondulatoria della radiazione

**49. Soluzione**

Rappresenta la conferma della natura corpuscolare della radiazione. Ogni unità di luce, chiamata fotone, possiede un'energia che è in grado di scambiare con gli atomi del metallo. L'interazione luce-elettrone avviene con un fotone per volta quasi fosse un proiettile. Se questo non ha abbastanza energia ( $E = h \nu$ ) cioè frequenza abbastanza alta, il fotone non può essere strappato. Non conta la potenza del fascio di luce, ma l'energia del singolo fotone. Prima si credeva che l'energia non fosse legata alla frequenza, ma all'intensità della radiazione. (Risposta C)

**50.** Quale dei seguenti metalli presenta una configurazione elettronica con l'orbitale  $d$  completo?

- A) Fe
- B) Cu
- C) Ni
- D) Co

**50. Soluzione**

Il rame, seguendo l'ordine di riempimento della tavola periodica, dovrebbe avere la configurazione elettronica esterna  $4s^2 3d^9$ , ma dato che l'orbitale  $d$  è quasi pieno (manca un solo elettrone per avere  $3d^{10}$ ), preferisce svuotare parzialmente l'orbitale  $4s$  per mettere l'elettrone nel  $3d$  che così riempito risulta più stabile. La configurazione esterna del rame è quindi:  $4s^1 3d^{10}$ . (Risposta B)

**51.** Un'onda elettromagnetica con lunghezza d'onda di 242 nm è in grado di dissociare l'ossigeno molecolare rompendo il legame covalente. Calcolare l'energia di dissociazione molare di  $O_2$

( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J s;  $c = 3 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

- A) 495 kJ mol<sup>-1</sup>
- B)  $8 \cdot 10^{-19}$  J
- C)  $8 \cdot 10^{-19}$  J mol<sup>-1</sup>
- D) 257 kJ mol<sup>-1</sup>

**51. Soluzione**

La frequenza della radiazione è:  $\nu = c/\lambda = 3 \cdot 10^8 / 242 \cdot 10^{-9} = 1,24 \cdot 10^{15}$  cicli/s

L'energia della radiazione è:  $E = h \nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 1,24 \cdot 10^{15} = 8,214 \cdot 10^{-19}$  J

Per dissociare una mole devo moltiplicare per  $N$ :  $N E = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 8,214 \cdot 10^{-19} = 495$  kJ/mol. (Risposta A)

**52.** Quante moli di  $Ca(OH)_2$  bisogna aggiungere a 250,0 mL di una soluzione acquosa di HCl 0,010 M per ottenere una soluzione a pH = 3,0, se il volume della soluzione dopo l'aggiunta dell'idrossido non cambia?

- A) 1,13 mmol
- B) 2,25 mmol
- C) 0,23 mmol
- D) 4,50 mmol

**52. Soluzione**

Per avere pH 3,0 si deve avere  $[HCl] = 10^{-3}$  M. Ora è 0,01 deve diventare 0,001

La differenza è  $0,01 - 0,001 = 0,009$  mol/L, ma su 250 mL:  $0,009/4 = 0,00225$  moli da eliminare di HCl.

Di  $Ca(OH)_2$  ne bastano la metà:  $0,00225/2 = 0,001125$  mol o 1,13 mmol. (Risposta A)

**53.** Quale delle seguenti sostanze ha il punto di ebollizione più elevato?

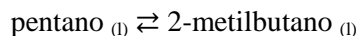
- A)  $F_2$
- B)  $Cl_2$
- C)  $Br_2$
- D)  $I_2$

**53. Soluzione**

Dato che le quattro sostanze sono simili (molecole biatomiche di alogeni), il punto di ebollizione maggiore spetta alla specie con massa maggiore:  $I_2$ .

La temperatura di ebollizione, infatti, è legata, a parità di legami intermolecolari, all'energia cinetica che le molecole devono acquistare per passare alla fase vapore e quindi alla loro massa. (Risposta D)

54. In un reattore chiuso di 5,00 L sono contenute 1,40 mol di pentano e 3,50 mol di 2-metilbutano in equilibrio a 310 K secondo la reazione



Se in questo sistema si aggiungono 1,00 moli di pentano, quale sarà la concentrazione di pentano nella nuova condizione di equilibrio?

- A) 0,15 M  
B) 0,88 M  
C) 0,34 M  
D) 0,79 M

#### 54. Soluzione

Le moli in un litro sono: p ( $1,4/5 = 0,28$  mol/L); m ( $3,5/5 = 0,7$  mol/L); l'aggiunta è di  $1/5 = 0,2$  mol:

La nuova concentrazione di p è:  $0,28 + 0,2 = 0,48$  mol/L

La reazione è:  $p \rightarrow m$

Moli iniziali 0,48 0,7

Moli finali 0,48-x 0,7+x

La K di equilibrio della reazione è:  $K = [m]/[p] = 0,7/0,28 = 2,5$ .

Dopo l'aggiunta si può scrivere:  $[m] = K [p]$   $0,7 + x = 2,5 (0,48 - x)$   $0,7 + x = 1,2 - 2,5x$

$3,5x = 0,5$   $x = 0,5/3,5 = 0,143$  M.

La concentrazione finale di pentano è:  $0,48 - x = 0,48 - 0,143 = 0,337$  M (0,34 M) (Risposta C)

55. Il grado di dissociazione di un acido debole HA in una sua soluzione è 20%. Di quante volte bisogna aumentare il volume di tale soluzione, diluendo con H<sub>2</sub>O, perchè il grado di dissociazione diventi 50%?

- A) 2 volte  
B) 4 volte  
C) 10 volte  
D) 3,5 volte

#### 55. Soluzione

La reazione è:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$   $K = [H^+][A^-]/[HA]$  consideriamo per comodità  $[HA]_{iniziale} = 1$  mol/L

Moli iniziali 1

Moli finali 1-x x x

$K = x^2/1-x$  Il grado di dissociazione è:  $A^-/HA_{iniziale} = x/1 = 0,2$  quindi  $x = 0,2$

$K = 0,04/(1 - 0,2)$   $K = 0,04/0,8$   $K = 0,05$

La reazione è:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$  la nuova concentrazione  $[HA]_{iniziale} = C$  mol/L

Moli iniziali C

Moli finali C-x x x

Il nuovo grado di dissociazione è:  $A^-/HA_{iniziale} = x/C = 0,5$   $x = 0,5 C$

$K = x^2/C-x$  sostituendo si ha:  $(0,5 C)^2/(C - 0,5 C) = 0,05$   $0,25 C^2/0,5 C = 0,05$   $0,5 C = 0,05$   $C = 0,1$ .

Il rapporto tra le due concentrazioni è:  $1/C = 1/0,1 = 10$ . (Risposta C)

56. Un campione di minerale costituito da Au<sub>(s)</sub> e da SiO<sub>2(s)</sub> ha volume = 38,0 mL e densità = 9,80 g mL<sup>-1</sup>.

Calcolare la massa di Au<sub>(s)</sub> nel campione, sapendo che la densità dell'oro è 19,32 g/mL e quella della silice è 2,20 g/mL.

- A) 330 g  
B) 318 g  
C) 341 g  
D) 326 g

#### 56. Soluzione

Calcoliamo prima la massa di Au in 1 mL. Sia x la sua percentuale. Si può scrivere:

$x \cdot 19,32 + (1-x) 2,20 = 9,80$   $19,32 x - 2,20 x = 9,80 - 2,20$   $17,12 x = 7,6$   $x = 0,4439$

La massa di Au in 1 mL è:  $x \cdot 19,32 = 0,4439 \cdot 19,32 = 8,576$  g/mL

La massa totale di Au è quindi:  $38 \cdot 8,576 = 326$  g. (Risposta D)



57. Una bombola di  $8,0 \text{ m}^3$  contiene una miscela gassosa di He e  $\text{N}_2$  alla pressione complessiva di  $85,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  misurati a 303 K. Calcolare la % V/V di He nella miscela, sapendo che nella bombola sono presenti 87,0 kg di  $\text{N}_2$ .
- A) 88,5%  
 B) 45,3%  
 C) 65,9%  
 D) 77,8%

**57. Soluzione**

Il volume della bombola è  $V = 8000 \text{ L}$ . La pressione è  $P = 85 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5 = 83,91 \text{ atm}$ .

Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  si ricavano le moli totali  $n = PV/RT = 83,91 \cdot 8000 / (0,0821 \cdot 303) = 26985 \text{ mol}$ .

Le moli di  $\text{N}_2$  sono:  $87000/28 = 3107 \text{ mol}$ . Le moli di He sono quindi  $26985 - 3107 = 23878 \text{ mol}$ .

La % V/V è uguale alla % mol/mol e vale:  $100 \cdot 23878 / 26985 = 88,5\%$ . (Risposta A)

58. Una soluzione acquosa di 0,5 L, che contiene 2 moli di un acido debole HA e 1 mole di NaOH, ha pH 5,4. Calcolare la costante acida di HA.

- A)  $7,3 \cdot 10^{-5}$   
 B)  $8,1 \cdot 10^{-7}$   
 C)  $4,0 \cdot 10^{-6}$   
 D)  $2,9 \cdot 10^{-4}$

**58. Soluzione**

Una mole di HA è trasformata nella sua base coniugata  $\text{A}^-$  reagendo con una mole di NaOH.

Nella soluzione rimangono una mole di HA e una mole di  $\text{A}^-$  che formano una soluzione tampone.

Il pH si calcola con la formula:  $\text{pH} = \text{pKa} - \log(\text{HA}/\text{A}^-)$   $\text{pH} = \text{pKa} - \log(1/1)$   $\text{pH} = \text{pKa}$

Quindi si ottiene:  $\text{pKa} = 5,4$  da cui si ricava  $\text{Ka} = 10^{-5,4} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ . (Risposta C)

59. Per preparare una soluzione al 23,0% (m/m) di KF avendo a disposizione 90,0 g di una soluzione al 18,0% (m/m) dello stesso sale, quanti grammi di  $\text{KF}_{(s)}$  occorre aggiungere?

- A) 5,84 g  
 B) 8,43 g  
 C) 7,55 g  
 D) 3,22 g

**59. Soluzione**

Il KF attuale + x deve essere il 23% della nuova massa:

$$(0,18 \cdot 90) + x = 0,23 (90 + x)$$

Svolgendo i calcoli si ottiene:  $16,2 + x = 20,7 + 0,23x$   $0,77x = 4,5$   $x = 5,84 \text{ g}$ . (Risposta A)

60. Un minerale contiene il 95,0% (m/m) di  $\text{HgO}$ . Se 40,0 g di tale minerale sono decomposti secondo la reazione da bilanciare:  $\text{HgO}_{(s)} \rightarrow \text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$  si ottengono 0,0714 moli di  $\text{O}_2$ . Calcolare la resa % della reazione.

- A) 81,4 %  
 B) 92,3 %  
 C) 78,6 %  
 D) 88,1 %

**60. Soluzione**

La reazione bilanciata è:  $2 \text{HgO} \rightarrow 2 \text{Hg} + \text{O}_2$

Coefficienti	2	1
Moli (mol)	0,175	0,0877
MM (g/mol)	216,59	
Massa (g)	38	

La massa di  $\text{HgO}$  è:  $0,95 \cdot 40,0 = 38 \text{ g}$ . La sua MM è  $200,59 + 16 = 216,59 \text{ g/mol}$ .

Le moli di  $\text{HgO}$  sono:  $38/216,59 = 0,175 \text{ mol}$ . Le moli teoriche di  $\text{O}_2$  sono la metà 0,0877 mol.

La resa % è:  $100 \cdot 0,0714 / 0,0877 = 81,4\%$ . (Risposta A)