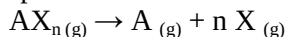


Giochi della Chimica 2016

Fase nazionale – Classe C – Soluzioni guidate

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

La reazione è: $AX_n \rightarrow A + n X$

Moli iniziali 5,80 0 0

Moli finali 3,77 2,03 n 2,03 Moli finali totali = 3,77 + 2,03 + n 2,03 = 5,80 + n 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: $5,80 + n 2,03 = 11,89$ quindi: $2,03 n = 6,09$ $n = 3$. (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 mol di Na_2HPO_4 per preparare 1,0 L di soluzione acquosa a pH 12. ($K_a(Na_2HPO_4) = 3,6 \cdot 10^{-13}$).

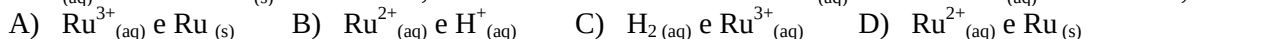
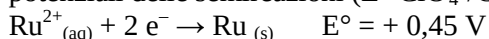
- A) 0,047 mol B) 0,25 mol C) 0,18 mol D) 0,091 mol

3. Soluzione

La reazione è: $Na_2HPO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O$. Si forma un tampone Na_2HPO_4/Na_3PO_4 a pH 12.

$pK_a = -\log(3,6 \cdot 10^{-13}) = 12,44$. 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: $[HA]/[A^-] = 2,75$ $[HA] = 2,75 [A^-]$. Vale anche: $[HA] + [A^-] = 0,34$ mol. Ponendo: $[A^-] = x$ si può scrivere: $[HA] = 0,34 - x$ 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):



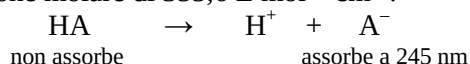
- A) $Ru^{3+}_{(aq)}$ e $Ru_{(s)}$ B) $Ru^{2+}_{(aq)}$ e $H^+_{(aq)}$ C) $H_2_{(aq)}$ e $Ru^{3+}_{(aq)}$ D) $Ru^{2+}_{(aq)}$ e $Ru_{(s)}$

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 $2,55 \cdot 10^{-3}$ M dell'acido viene portata a 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 $[A^-]$: $[A^-] = A/\epsilon b = 0,233/355,6 \cdot 1 = 6,55 \cdot 10^{-4}$ M.

$[HA] = C - [A^-] = 2,55 \cdot 10^{-3} - 6,55 \cdot 10^{-4} = 1,895 \cdot 10^{-3}$ mol/L. $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,56} = 2,75 \cdot 10^{-5}$ 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 g mol⁻¹
 B) 50 g mol⁻¹
 C) 60 g mol⁻¹
 D) 45 g mol⁻¹

6. Soluzione

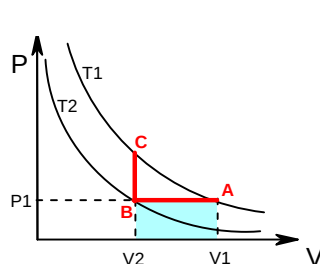
In 1,00 kg di acqua si introducono: $173/2 = 86,5$ g del composto. La tensione di vapore è: $p_A = x_A P_A$ da cui si può ricavare la frazione molare dell'acqua: $x_A = p_A/P_A = 3,09/3,17 = 0,9748$. La frazione molare del composto è la differenza all'unità: $1 - 0,9748 = 0,0252$. Se chiamiamo x la massa molare del composto, le moli totali sono: $(1000/18) + (86,5/x)$. Utilizzando questa espressione per scrivere la frazione molare dell'acqua si ottiene: $0,9748 = (1000/18)/[(1000/18) + (86,5/x)]$. Risolvendo la x da questa equazione si trova $25,2 x = 1517,8$ Da cui si ricava $x = 60,2$ 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 riscaldato 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 cm³ B) 197 dm³ C) 197 m³ D) 19,7 dm³

7. Soluzione



Alla fine delle due trasformazioni ($A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$) 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: $W = Q$ (lavoro fatto) = (calore assorbito).

(In questo caso, W e Q sono entrambi negativi)

$W = Q$ $P \Delta V = Q$ da cui si ricava: $\Delta V = Q/P = -20000/1,013 \cdot 10^5$

$\Delta V = -0,197$ m³.

Il volume è diminuito di 197 dm³.

(Risposta B)

8. Aggiungendo 3,5 mol di una sostanza A non volatile in 1,0 kg di acqua, la temperatura di ebollizione dell'acqua diventa 101,5 °C. In soluzione acquosa, A è in equilibrio con il suo dimero A₂. La costante ebullioscopica dell'acqua è 0,512 °C kg mol⁻¹. Il numero di moli di dimero 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. $m = \Delta T/k = (101,5 - 100)/0,512 = 2,93$ mol/kg.

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

Moli iniziali 3,5 0

Moli finali 3,5 - 2x x moli finali totali = 3,5 - 2x + x = 3,5 - x = 2,93 mol

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

(Risposta C)

9. Per una reazione ΔG° è praticamente nullo, quindi si 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 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ se $\Delta G^\circ = 0$, si ottiene $\ln K = 0$ da cui: $K = 1$. (Risposta C)

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

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

10. Soluzione

L'equazione di Arrhenius mette in relazione la k di velocità con E_A : $k = A e^{\frac{-E_A}{RT}}$. Il valore di A si può ricavare dai dati di velocità a due diverse temperature. $A = k_1 e^{\frac{E_A}{RT_1}} = k_2 e^{\frac{E_A}{RT_2}}$ passando ai logaritmi: $\ln k_1 + \frac{E_A}{RT_1} = \ln k_2 + \frac{E_A}{RT_2}$

$$\frac{E_A}{T_1} - \frac{E_A}{T_2} = R \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \frac{E_A}{283} - \frac{E_A}{293} = 8,31 \cdot \ln \frac{7,2}{5} \quad E_A \frac{293 - 283}{283 \cdot 293} = 3,03 \quad E_A = 25 \text{ kJ/mol.} \quad (\text{Risposta A})$$

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: $2 \text{ O}_3 \rightarrow 3 \text{ O}_2$ che si può scrivere $\text{O}_3 \rightarrow \frac{3}{2} \text{ O}_2$ 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

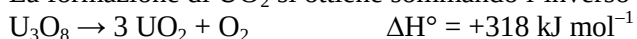
La legge cinetica del primo ordine è $\ln A_0/A = kt$ cioè: $t = \ln(A_0/A)/k = \ln 100/0,02 = 230 \text{ s}$
Quindi: 3 minuti e 50 secondi. (Risposta B)

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

- $3 \text{ UO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) \quad \Delta H^\circ = -318 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $3 \text{ U}(\text{s}) + 4 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) \quad \Delta H^\circ = -3571 \text{ kJ mol}^{-1}$
 A) $-1084 \text{ kJ mol}^{-1}$ B) $-3250 \text{ kJ mol}^{-1}$ C) $+3250 \text{ kJ mol}^{-1}$ D) i dati non sono sufficienti

13. Soluzione

La formazione di UO_2 si ottiene sommando l'inverso della prima reazione con la seconda reazione:

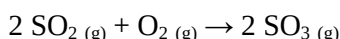


sommando membro a membro si ottiene:



Dividendo per 3 si ha: $\text{U} + \text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_2 \quad \Delta H^\circ = -1084 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Risposta A)

14. Si consideri la reazione:



per la quale il ΔH° 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 SO_3
 C) diminuendo la temperatura e/o aumentando la pressione
 D) aggiungendo un catalizzatore

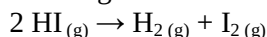
14. Soluzione

La legge dell'equilibrio mobile dice che una reazione all'equilibrio reagisce ad una perturbazione cercando di contrastarla.

La reazione del problema 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 $3,0 \text{ dm}^3$ vengono introdotte $2,0 \text{ mol}$ di HI. In quanto tempo si riducono a $0,5 \text{ moli}$?

- 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.

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

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

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

La concentrazione iniziale A_0 di HI è: $2,0/3,0 = 2/3 \text{ mol/L}$. La concentrazione finale A è: $0,5/3,0 = 5/30 \text{ mol/L}$.

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

$$t = (30/5 - 3/2)/3,517 \cdot 10^{-7} = 1,26 \cdot 10^7 \text{ s}$$

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

(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:

$$\Delta H = T\Delta S \quad \text{e quindi:} \quad \Delta S = \Delta H/T.$$

(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 $21,0 \text{ g}$ 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) $1,2 \text{ m}^3$ B) 120 dm^3 C) 12 m^3 D) 12 dm^3

18. Soluzione

La reazione che avviene è: $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

Moli iniziali $2x$ 0 0

Moli finali 0 x $3x$ Moli finali totali = $x + 3x = 4x$

La massa di N_2 è: $28x$; la massa di H_2 è: $2 \cdot 3x = 6x$. La massa finale è: $28x + 6x = 34x$ quindi: $34x = 21,0$

$x = 21/34 = 0,618 \text{ mol}$ di N_2 ; $4x = 4 \cdot 0,618 = 2,47 \text{ mol}$ totali finali. La pressione è: $5 \cdot 10^5/1,013 \cdot 10^5 = 4,94 \text{ atm}$.

Dalla legge dei gas si ottiene il volume: $V = nRT/P = (2,47 \cdot 0,0821 \cdot 298)/4,94 = 12,2 \text{ L}$.

(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 per sola compressione. Aumentando la pressione, si ottiene un gas con la densità di un liquido, 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 $4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ mentre $\Delta H_{\text{eb}}^{\circ} = 2,317 \text{ kJ g}^{-1}$.

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

20. Soluzione

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

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

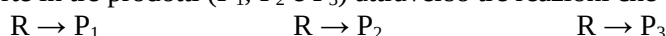
21. Soluzione

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 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: $t = t_{1/2} \cdot \ln 5 / \ln 2 = 1590 \cdot 2,32 = 3692 \text{ anni}$. (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) $[R] = (1/[R]_0 + kt)^{-1}$ 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 totale 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^3 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 di ioni: $n = PV/RT$
 $P = 90 \cdot 10^3 / 101,3 \cdot 10^3 = 0,888 \text{ atm}$. $n = 0,888 \cdot 0,180 / 0,0821 \cdot 298 = 6,53 \cdot 10^{-3} \text{ moli di ioni}$. Dato che una mole

di sale produce tre ioni, le moli di sale sono: $6,53 \cdot 10^{-3} / 3 = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. La massa molare di Na_2SO_4 è:

$23 \cdot 2 + 32 + 64 = 142 \text{ g/mol}$. La massa di sale è $142 \cdot 2,18 \cdot 10^{-3} = 0,31 \text{ g}$. (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 ideale 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 pressione parziale reale (p_A) è maggiore di quella ideale a causa di una minore attrazione tra le molecole dei due componenti in soluzione. Se la tensione di vapore è maggiore, la soluzione bolle a temperatura più bassa. Quindi, se la soluzione forma un azeotropo (una miscela che bolle formando un vapore con la stessa composizione), questo deve essere di minimo, in cui la temperatura di ebollizione è inferiore a quella di entrambi i componenti. La sola temperatura inferiore a 56,5 °C è: 56 °C. (Risposta C)

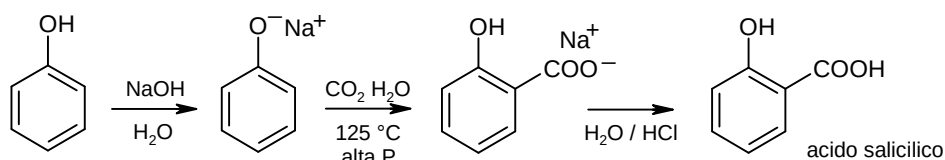
25. Alla pressione di 100 kPa l'etanolo bolle con una variazione entalpica pari a 854 kJ kg^{-1} ed una variazione entropica pari a $2,430 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Qual è la temperatura di vaporizzazione dell'etanolo?

- 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: $\Delta H = T\Delta S$. La temperatura di ebollizione T vale: $T = \Delta H / \Delta S = 854 / 2,43 = 351 \text{ K}$. (Risposta C)

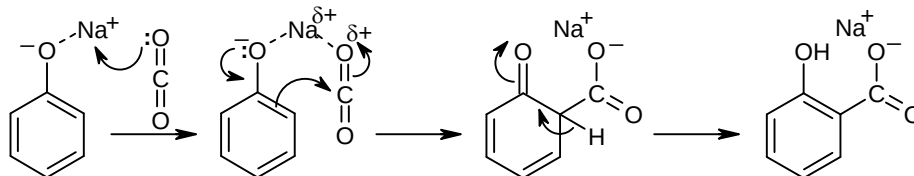
26. La reazione di carbossilazione di Kolbe per preparare l'acido salicilico, precursore dell'aspirina, è un esempio di Sostituzione Elettrofila Aromatica. La reazione procede con regioselettività orto piuttosto che para. Scegliere l'affermazione più adeguata per spiegare questo fenomeno:



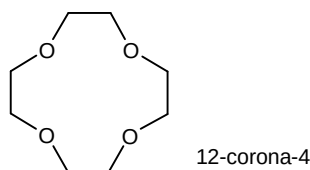
- A) la CO_2 reagisce con lo ione fenossido per formare un estere intermedio instabile che subito si trasforma nell'acido salicilico
B) la reazione prevede la formazione iniziale dell'acido p-idrossibenzoico, che successivamente isomerizza ad acido salicilico
C) l'attacco della CO_2 alla posizione para, particolarmente ricca di elettroni, è impedita da una forte repulsione elettrostatica
D) lo ione sodio esercita un effetto di chelazione della 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 CO_2 avviene prevalentemente nella posizione orto perché lo ione sodio, già legato all'ossigeno del fenossido, può legare anche l'ossigeno della CO_2 con un'azione di coordinazione che trattiene la CO_2 vicino alla posizione orto e ne favorisce l'ingresso rendendo parzialmente positivo l'ossigeno e quindi il carbonio della CO_2 . (Risposta D)



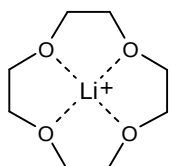
27. Gli eteri corona sono polieterei ciclici derivati dal glicole etilenico e hanno struttura generale $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$. Sono ottimi catalizzatori nelle reazioni di sostituzione nucleofila $\text{S}_{\text{N}}2$.



Individuare l'affermazione in grado di spiegarne il perché:

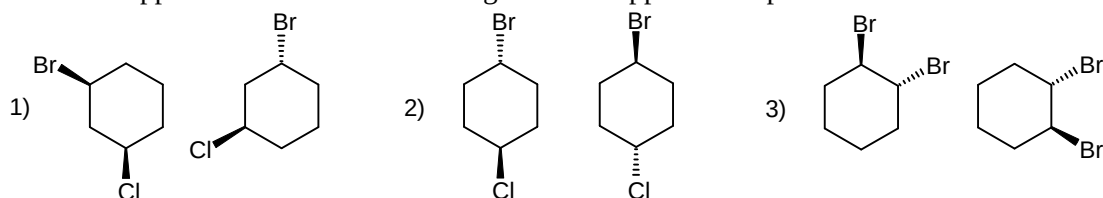
- A) la loro azione catalitica è dovuta ad un aumento di viscosità della soluzione
B) la loro azione catalitica si esplica attivando il substrato della reazione $\text{S}_{\text{N}}2$
C) la loro azione di complessazione del nucleofilo lo attiva aumentando la velocità di reazione
D) la loro azione di 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 Li^+ , il 18-corona-6 complessa il K^+ . L'anione, separato dal suo catione, è più libero di agire da nucleofilo nelle reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$ ed inoltre è anche più solubile nella fase organica. (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° 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 risposta 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 ($pK_a = 25$) è notevolmente più acido. Indicare la spiegazione più corretta:

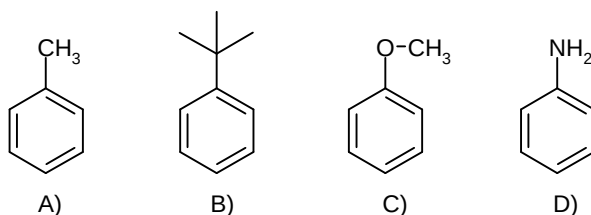
- A) la base coniugata dell'acetilene è più stabile di quella dell'etano e dell'etilene a causa dell'ibridazione del carbonio
 B) l'acetilene ha una massa molecolare più bassa di etano ed etilene
 C) la base coniugata dell'acetilene è meno stabile di quella dell'etano e dell'etilene a causa dell'ibridazione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

29. Soluzione

L'elettronegatività del carbonio aumenta con il carattere *s* dell'ibridazione: sp^3 (2,3); sp^2 (2,6); sp (3,1).

Nell'acetilene, l'idrogeno è legato ad un carbonio ibridato sp . Quando l' H^+ viene strappato, l'orbitale sp ospita la coppia di elettroni e la carica negativa dello ione acetiluro. Dato che l'orbitale sp ha il 50% di carattere *s*, è più elettronegativo (3,1) e lega la coppia di elettroni con più forza e più vicino al carbonio rispetto agli orbitali sp^3 e sp^2 di etano ed etilene. Quindi, l'acetilene perde H^+ più facilmente, a pH molto meno basici. (Risposta A)

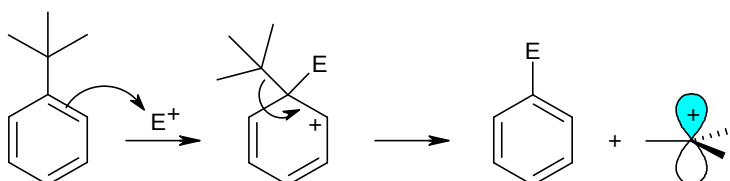
30. La ipso-sostituzione è un caso speciale di sostituzione elettrofila aromatica, nella quale il gruppo uscente non è lo ione H^+ . Tenendo conto del meccanismo di reazione, prevedere quale dei seguenti substrati sarà più propenso a dare la ipso-sostituzione:



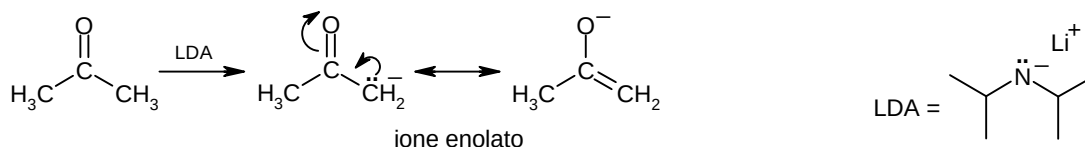
30. Soluzione

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 sostituito il gruppo *terz*-butilico che può uscire come carbocatione 3° 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?

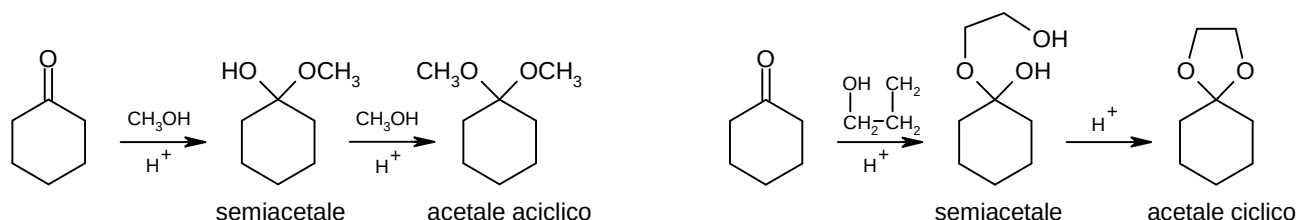


- A) evitare che venga coordinata dall'ossigeno carbonilico
- B) impedire che possa attaccare il carbonio carbonilico e così agisca solo nei confronti dell'idrogeno
- C) evitare eventuali reazioni di ossidazione dell'azoto basico
- D) impedire l'effetto solvatante che ne ridurrebbe la basicità

31. Soluzione

LDA è una base molto più forte (pK_a 36) dell'anione enolato (pK_a 20), quindi 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?

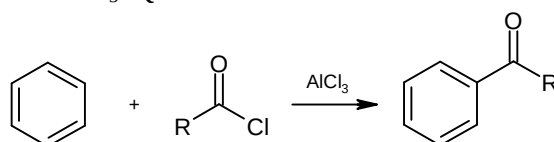
- A) 1,2 e 1,3-dioli formano legami idrogeno intramolecolari che ne aumentano la reattività nucleofila
- B) gli acetali ciclici hanno maggiore tendenza di quelli aciclici a formare oligomeri non covalenti, con conseguente aumento della cinetica di formazione
- C) il secondo stadio per la formazione di 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, l'ingresso del secondo alcol per formare l'acetale è più facile perché la reazione è intramolecolare. (Risposta C)

Nella formazione di acetali aciclici, però, vi è anche un altro svantaggio: 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 resta uguale.

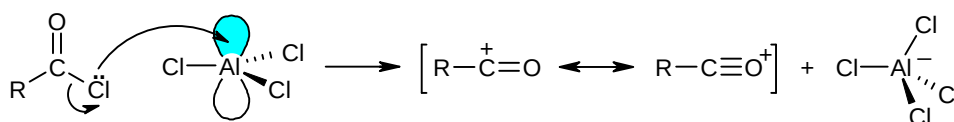
33. Nella reazione di acilazione di Friedel-Crafts il benzene viene fatto reagire con un alogenuro acilico in presenza di un acido di Lewis, come $AlCl_3$. Qual è la sua funzione?



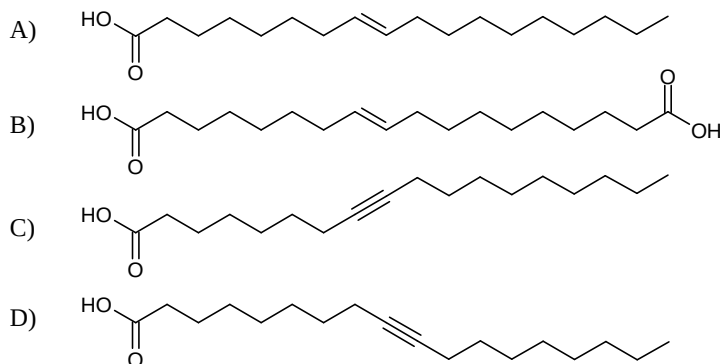
- A) coordinarsi al benzene per renderlo più reattivo verso l'alogenuro acilico
- B) promuovere la scissione del legame carbonio-cloro dell'alogenuro acilico per generare l'elettrofilo della reazione con il benzene
- C) promuovere la scissione del legame carbonio-cloro dell'alogenuro acilico per generare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

33. Soluzione

L'acido di Lewis strappa Cl^- al cloruro acilico e forma il catione acilonio, stabilizzato per risonanza. E' questo 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**

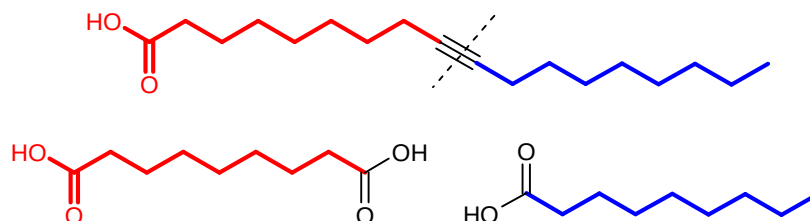
Se la molecola fosse priva di doppi legami avrebbe una formula del tipo $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Quindi $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$. Dato che ha 32 idrogeni, 6 in meno di una molecola satura, ha tre insaturazioni (due carbonili e un alchene, oppure un carbonile e un triplo legame),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

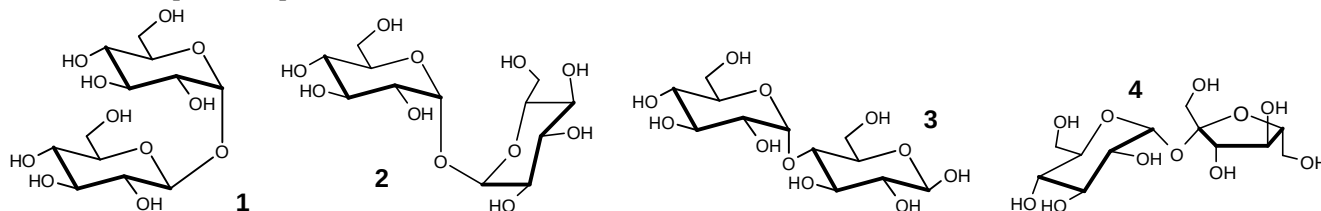
Con B si ottengono due molecole di acido nonandioico. Scartato.

Con C si ottengono due molecole di 8 e 10 carboni: acido ottandioico e acido decanoico. Scartato.

Con D si ottengono due molecole di 9 carboni: acido nonandioico e 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

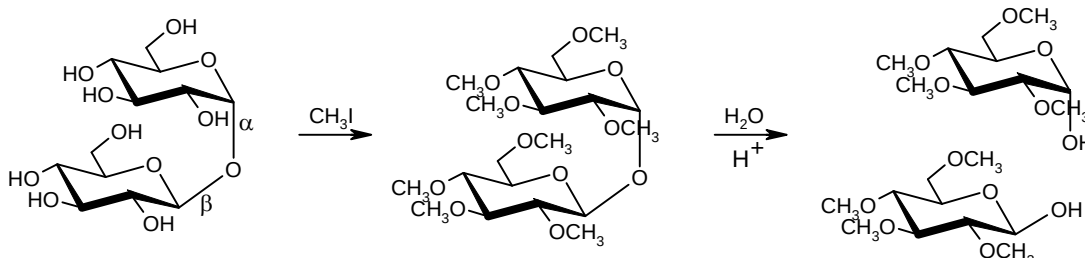
35. Soluzione

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

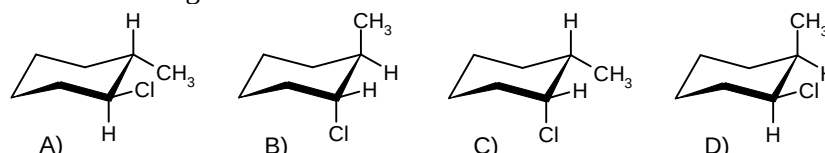
Il trealosio non è riducente, quindi non è un semiacetale. Deve avere entrambi i carboni 1 impegnati in un legame acetalico. Questo permette di scartare la molecola 3 (maltosio) che ha l'anello di destra semiacetalico. Restano le molecole 1 e 2.

(Risposta C)

Per capire la struttura del trealosio si devono esaminare le molecole che si formano dopo metilazione e idrolisi. Dato che si ottengono due molecole uguali, il trealosio deve essere simmetrico. Le molecole 1 e 2 sono acetali: sono legate testa a testa con i loro carboni 1 che hanno configurazione alfa-beta nella molecola 1, alfa-alfa nella molecola 2. Dopo metilazione e idrolisi formano due molecole di 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosio.



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

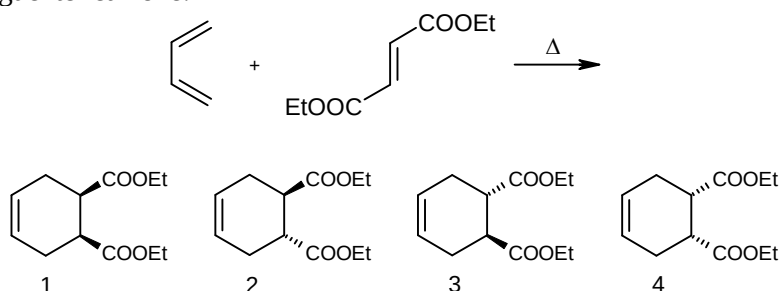
**36. Soluzione**

Nel cicloesano, un sostituito in posizione assiale (rispetto ad uno equatoriale) rende la molecola meno stabile a causa dell'ingombro sterico con gli altri idrogeni assiali dell'anello 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 σ a spese di due legami π . E' 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 configurazione trans, nella molecola finale i due sostituenti devono essere ancora in posizione trans, uno sopra e l'altro sotto il piano dell'anello come nelle molecole 2 e 3.

(Risposta B)

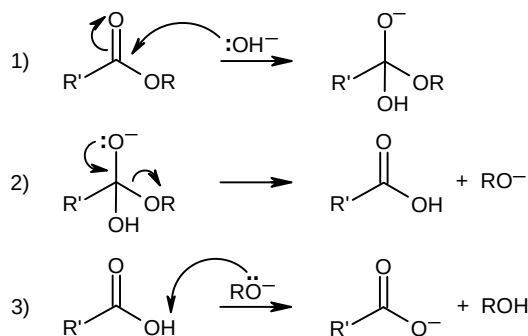
38. Quale tra i seguenti metodi può essere utilizzato per risolvere una miscela racemica?

- 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 lo stadio 3 nel quale una base forte (l'alcossido) strappa un H^+ all'acido carbossilico. La differenza di acidità tra le due specie è enorme (l'alcol ha pK_a 17; l'acido ha pK_a 4,5), l'acido carbossilico è oltre 1000 miliardi (10^{12}) di volte più acido dell'alcol e questo rende la reazione irreversibile. (Risposta B)

40. Il comportamento degli aminoacidi 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 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 aminoacidi 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. (Risposte A e C)

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

L'acido aspartico (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

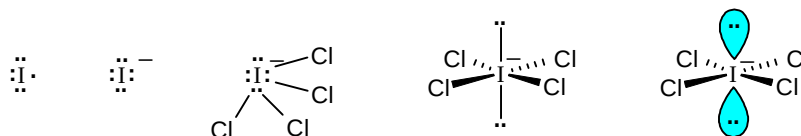
- A) CH_2Cl_2
- B) XeO_4
- C) ICl_4^-
- D) CuCl_4^{2-}

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, quindi, è ICl_4^- . (Risposta C)

CH_2Cl_2 , XeO_4 , CuCl_4^{2-} hanno struttura tetraedrica.



42. Quali orbitali ibridi forma l'atomo centrale nello ione PF_6^- ?

- A) sp^5 B) sp^3d C) sp^4d D) sp^3d^2

42. Soluzione

In PF_6^- il fosforo usa 6 elettroni in 6 orbitali per legare i 6 atomi di fluoro: usa l'orbitale 3s, i tre orbitali 3p e due degli orbitali 3d. Questi, ibridati, hanno struttura ottaedrica. La sua ibridazione è sp^3d^2 . (Risposta D)

43. Indicare l'ordine di legame dello ione O_2^+ :

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

43. Soluzione

Per descrivere in modo corretto O_2 e 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 di O_2 hanno due elettroni nell'orbitale 2s e

quattro elettroni nei tre orbitali 2p. Nei due ossigeni vi sono quindi in totale 8 orbitali atomici di valenza che, combinandosi tra loro, 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 cominciando dal basso.

Ogni orbitale pieno di antilegame annulla l'effetto

di un orbitale pieno di legame. Se immaginiamo che un orbitale sigma di legame (σ_3) e uno di antilegame (σ_2^*) si annullino tra loro, restano 3 legami (σ_1 , π_4 , π_5) e due mezzi antilegame (π_6^* , π_7^*). L'ordine di legame di O_2 è: $3 - 0,5 - 0,5 = 2$. Anche la teoria MO (come VB) attribuisce alla molecola O_2 un doppio legame, ma solo la teoria MO sa spiegare il maggiore ordine di legame di O_2^+ .

Per formare lo ione O_2^+ , dobbiamo togliere un elettrone da O_2 . Secondo la teoria MO l'ordine di legame aumenta perché viene perso un elettrone da un orbitale di antilegame: $3 - 0,5 = 2,5$. (Risposta D)

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

- A) SbF_6^-
B) POCl_3
C) XeO_4
D) ICl_5

44. Soluzione

Sb forma una molecola ottaedrica con 6 legami Sb-F, quindi Sb ha: $6 \cdot 2 = 12$ elettroni attorno a sé.

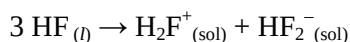
P fa un doppio legame con l'ossigeno e tre legami con i tre clori, quindi fa 5 legami: ha 10 elettroni attorno a sé.

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:



con costante di equilibrio $K_{\text{HF}} = 8 \cdot 10^{-12}$. Calcolare la frazione molare di $\text{HF}_2^-_{(\text{sol})}$ 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: $K = [\text{H}_2\text{F}^+] [\text{HF}_2^-]$

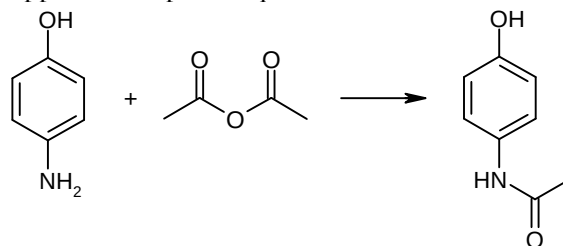
$K = [\text{HF}_2^-]^2$ da cui si ha: $[\text{HF}_2^-] = K^{1/2} = (8 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 2,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

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-amminofenolo con anidride acetica. Perché l'acetilazione avviene preferenzialmente sul gruppo NH_2 rispetto a quello 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 del gruppo amminico, 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 vi è 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 trialkilammonio che, quindi, è meno stabilizzato
 C) in soluzione si osserva una modifica di ibridazione dell'atomo di azoto da sp^3 a 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 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 UF_6 gassoso. Questa tecnica sfrutta la differenza di velocità tra gli isotopi, e permette di separare l'isotopo ^{235}U dal più pesante ^{238}U . Qual è il rapporto tra la velocità del gas contenente ^{235}U e quella del gas contenente ^{238}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 D sono escluse (restano A e C). Molecole di gas alla stessa temperatura hanno la stessa energia cinetica: $E = \frac{1}{2}mv^2$ e quindi $m_A v_A^2 = m_B v_B^2$. Le masse molari dei due gas sono: $^{235}\text{UF}_6$ ($235 + 6 \cdot 19 = 349 \text{ g/mol}$); $^{238}\text{UF}_6$ ($238 + 6 \cdot 19 = 352 \text{ g/mol}$); 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 può essere assorbita dagli atomi del metallo. L'interazione luce-elettrone avviene con un fotone per volta quasi fosse un proiettile. Se il fotone non ha abbastanza energia ($E = h \nu$) cioè ha frequenza troppo bassa, l'elettrone 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

L'orbitale *d* si completa, naturalmente, con Zn ($4s^2 3d^{10}$), ma è completo anche un passo prima con Cu ($4s^1 3d^{10}$). Secondo il normale riempimento degli orbitali il Cu dovrebbe essere ($4s^2 3d^9$), ma l'orbitale *d* completo è leggermente schermante e destabilizza l'orbitale 4s, così il secondo elettrone 4s del Cu preferisce completare il 3d piuttosto che rimanere in 4s. (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

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

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

51. Soluzione

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

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

Per dissociare una mole (*N* molecole): $N \cdot E = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 8,214 \cdot 10^{-19} = 495 \text{ kJ/mol}$. (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 $[HCl] = 10^{-3} \text{ M}$. La sua concentrazione iniziale è 0,01 M, deve diventare 0,001 M. La differenza è $0,01 - 0,001 = 0,009 \text{ mol/L}$. In 250 mL: $0,009/4 = 0,00225 \text{ moli di HCl da eliminare}$.

Le moli necessarie di $Ca(OH)_2$ sono la metà: $0,00225/2 = 0,001125 \text{ mol}$ o 1,13 mmol. (Risposta A)

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

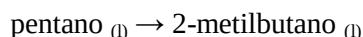
- A) F_2 B) Cl_2 C) Br_2 D) I_2

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 iniziali in un litro sono: pentano ($1,4/5 = 0,28 \text{ mol/L}$); m-butano ($3,5/5 = 0,7 \text{ mol/L}$);

L'aggiunta di pentano è di $1/5 = 0,2 \text{ mol/L}$. La nuova concentrazione di pentano è: $0,28 + 0,2 = 0,48 \text{ mol/L}$

La reazione è: pen $\rightarrow$ mbu

Moli iniziali 0,48 0,7

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

La *K* di equilibrio della reazione è: $K = [\text{mbu}]/[\text{pen}] = 0,7/0,28 = 2,5$.

Dopo l'aggiunta si può scrivere: $[\text{mbu}] = K [\text{pen}]$ $0,7 + x = 2,5 (0,48 - x)$ $0,7 + x = 1,2 - 2,5x$

$3,5x = 0,5$ $x = 0,5/3,5 = 0,143 \text{ mol/L}$.

La concentrazione finale di pentano è: $0,48 - x = 0,48 - 0,143 = 0,337 \text{ M}$ (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 H₂O, perchè il grado di dissociazione diventi 50%?

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

55. Soluzione

La reazione di dissociazione è: $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

Moli iniziali $\text{C} \quad 0 \quad 0$

Moli finali $\text{C}(1-\alpha) \quad \text{C}\alpha \quad \text{C}\alpha$

$K = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = \text{C}\alpha^2/(1-\alpha)$. Dato che K è costante, vale: $\text{C}\alpha^2/(1-\alpha) = \text{C}_2\alpha_2^2/(1-\alpha_2)$

$\text{C} \cdot 0,2^2/(1-0,2) = \text{C}_2 \cdot 0,5^2/(1-0,5) \quad \text{C} \cdot 0,04/0,8 = \text{C}_2 \cdot 0,25/0,5 \quad 0,05 \text{C} = 0,5 \text{C}_2 \quad \text{C} = 10 \text{C}_2$. (Risposta C)

56. Un campione di minerale costituito da Au_(s) e da SiO_{2(s)} ha volume = 38,0 mL e densità = 9,80 g mL⁻¹. Calcolare la massa di Au_(s) 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

Chiamando x la percentuale v/v di Au nel campione, si può scrivere:

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

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

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

57. Una bombola di 8,0 m³ contiene una miscela gassosa di He e N₂ alla pressione complessiva di 85,0 · 10⁵ Pa misurati a 303 K. Calcolare la % v/v di He nella miscela, sapendo che nella bombola sono presenti 87,0 kg di N₂.

- A) 88,5%
- B) 45,3%
- C) 65,9%
- D) 77,8%

57. Soluzione

Il volume della bombola è V = 8000 L. La pressione è P = 85 · 10⁵/1,013 · 10⁵ = 83,91 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 N₂ sono: 87000/28 = 3107 mol. Le moli di He sono la differenza: 26985 – 3107 = 23878 mol.

La % v/v di He è uguale alla % mol/mol: 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 · 10⁻⁵
- B) 8,1 · 10⁻⁷
- C) 4,0 · 10⁻⁶
- D) 2,9 · 10⁻⁴

58. Soluzione

Una mole di HA è trasformata nella sua base coniugata A⁻ reagendo con una mole di NaOH.

Nella soluzione rimangono una mole di HA e una mole di A⁻ che formano una soluzione tampone.

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

Quindi si ottiene: $\text{pK}_a = 5,4$ da cui si ricava $\text{K}_a = 10^{-5,4} = 4,0 \cdot 10^{-6}$. (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 KF_(s) occorre aggiungere?

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

59. Soluzione

Chiamando x la massa di KF da aggiungere, si può scrivere: $\text{KF attuale} + x = 23\% \text{ della nuova massa}$:
 $(0,18 \cdot 90) + x = 0,23 (90 + x)$

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

60. Un minerale contiene il 95,0% (m/m) di 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 O₂.

Calcolare la resa % della reazione.

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

60. Soluzione

La reazione bilanciata è:	2 HgO	→	2 Hg	+ O ₂
Coefficienti	2		1	
Moli (mol)	0,175		0,0877	
MM (g/mol)	216,59			
Massa (g)	38			

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

Le moli di HgO sono: $38/216,59 = 0,175 \text{ mol}$. Le moli teoriche di O₂ sono la metà: $0,175/2 = 0,0877 \text{ mol}$.

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

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato