

## Giochi della Chimica 2018

### Problemi risolti – Fase Nazionale – Classe C

1. Un giorno, il dottor McCoy ritrova nel suo laboratorio un vecchio campione, dalla cui etichetta sbiadita riesce solo a capire che si tratta di un cloruro di un metallo alcalino. Decide quindi di sciogliere in acqua il campione e di precipitare il cloruro sotto forma di sale di argento. Da 0,500 g di campione incognito ottiene 0,961 g di AgCl. Di quale sale si tratta?

- A) LiCl  
B) NaCl  
C) KCl  
D) RbCl

#### 1. Soluzione

La massa molare di AgCl è  $107,87 + 35,45 = 143,3$  g/mol. Le moli di AgCl sono:  $0,961/143,3 = 6,7 \cdot 10^{-3}$  mol.

La massa di cloro è  $6,7 \cdot 10^{-3} \cdot 35,35 = 0,238$  g.

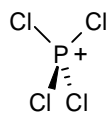
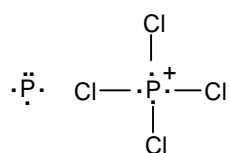
La massa restante è del metallo incognito:  $0,500 - 0,238 = 0,262$  g.

La massa molare del metallo è:  $0,262/6,7 \cdot 10^{-3} = 39,1$  g/mol (K). Il sale era KCl. (Risposta C)

2. Indicare quale geometria ha lo ione  $\text{PCl}_4^+$  secondo la teoria VSEPR:

- A) a sella  
B) tetraedrica  
C) planare quadrata  
D) nessuna delle precedenti

#### 2. Soluzione

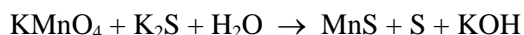


Togliendo un elettrone dal guscio di valenza del fosforo restano 4 elettroni. Con questi, P realizza i 4 legami con i 4 atomi di cloro. Le quattro coppie di elettroni di legame vengono disposte verso i vertici di un tetraedro.

La geometria della molecola è tetraedrica.

(Risposta B)

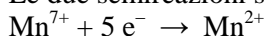
3. Indicare il gruppo di coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilancia la seguente reazione di ossidoriduzione:



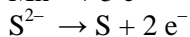
- A) 1, 1, 2, 2, 5, 5  
B) 1, 2, 5, 7, 7, 8  
C) 2, 2, 5, 7, 8, 8  
D) 2, 2, 5, 7, 8, 16

#### 3. Soluzione

Le due semireazioni sono:



va moltiplicata per 2 per bilanciare gli elettroni

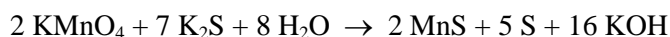


va moltiplicata per 5 per bilanciare gli elettroni

Moltiplicando per 2 e per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



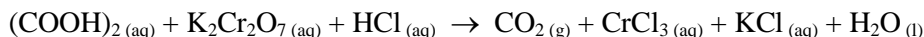
Completando il bilanciamento si ha:



I coefficienti sono quindi: 2, 2, 5, 7, 8, 16.

(Risposta D)

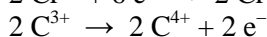
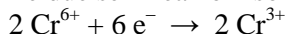
4. Calcolare la quantità di HCl necessaria a consumare 0,270 g di acido ossalico  $(\text{COOH})_2$ , secondo la reazione (da bilanciare):



- A) 0,292 g  
B) 0,109 g  
C) 0,328 g  
D) 0,766 g

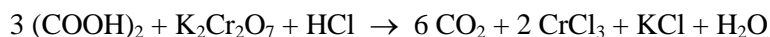
**4. Soluzione**

Le due semireazioni sono:

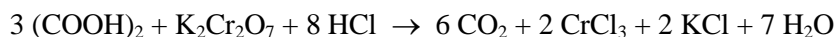


va moltiplicata per 3 per bilanciare gli elettroni

Moltiplicando per 3 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ha:



Coefficienti

3

8

Moli (mol)

$3 \cdot 10^{-3}$

$8 \cdot 10^{-3}$

Massa molare (g/mol)

90

36,45

Massa (g)

0,27

Massa molare dell'acido ossalico  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ :  $24 + 64 + 2 = 90$  g/mol. Le moli sono  $0,27/90 = 3 \cdot 10^{-3}$  mol

Le moli di HCl stanno in rapporto 8:3 cioè sono  $8 \cdot 10^{-3}$  mol. MM di HCl:  $1 + 35,45 = 36,45$  g/mol.

Massa di HCl:  $36,45 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 0,292$  g.

(Risposta A)

5. Indicare, tra le seguenti molecole, quella NON planare, secondo la teoria VSEPR:

A)  $\text{AlCl}_3$

B)  $\text{XeF}_4$

C)  $\text{H}_2\text{O}$

D) nessuna delle precedenti

**5. Soluzione**

$\text{AlCl}_3$  è planare trigonale. Al ha solo 3 elettroni di valenza e deve alloggiare nel piano le 3 coppie di legame.

$\text{XeF}_4$  è planare quadrata. Xe ha 8 elettroni di valenza, 4 li usa per legare i 4 atomi di fluoro, gli altri 4 formano 2 coppie di non legame. In totale ha  $4 + 2 = 6$  coppie da sistemare e quindi usa una struttura ottaedrica. Le due coppie di non legame occupano i vertici in alto e in basso, mentre i 4 atomi di fluoro sono legati nella base quadrata.

$\text{H}_2\text{O}$  è angolata, ma tre atomi si possono appoggiare sul piano e quindi anche questa molecola è planare.

Nessuna delle tre molecole è non planare.

(Risposta D)

6. Qual è la formula minima di un composto costituito dal 23,965% in peso di ossigeno e la restante parte da iodio?

A)  $\text{I}_9\text{O}_4$

B)  $\text{I}_2\text{O}_5$

C) IO

D)  $\text{IO}_2$

**6. Soluzione**

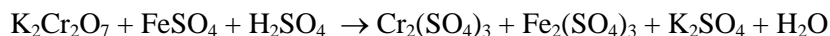
Le moli di ossigeno su 100 g sono  $23,965/16 = 1,498$ ; Le moli di iodio:  $(100 - 23,965)/126,9 = 0,599$ .

Per avere numeri piccoli e interi dividiamo per il valore più piccolo:

O ( $1,498/0,599 = 2,5$ ); I ( $0,599/0,599 = 1$ ):  $\text{IO}_{2,5}$ . Moltiplicando per 2 si ottiene:  $\text{I}_2\text{O}_5$ .

(Risposta B)

7. Indicare il gruppo di coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilancia la seguente reazione di ossidoriduzione:



A) 1, 1, 3, 3, 6, 7, 7

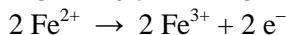
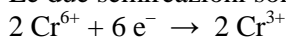
B) 1, 1, 1, 3, 3, 6, 7

C) 1, 1, 1, 3, 6, 7, 7

D) 1, 1, 1, 1, 3, 6, 6

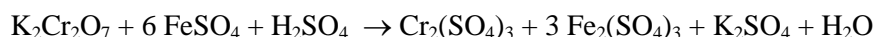
**7. Soluzione**

Le due semireazioni sono:

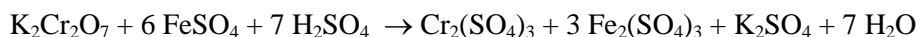


va moltiplicata per 3 per bilanciare gli elettroni

Moltiplicando per 3 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ha:



I coefficienti sono: 1, 1, 1, 3, 6, 7, 7.

(Risposta C)

8. Il dottor McCoy, che ha da poco scoperto un nuovo elemento M di peso atomico 402 u, ne sta studiando il comportamento chimico. Ottiene due ossidi di generica formula bruta  $\text{M}_x\text{O}_y$  e  $\text{M}_z\text{O}_k$ . Riesce a capire che nel primo ossido ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ) l'ossigeno è presente al 3,83 % in peso e nel secondo ( $\text{M}_z\text{O}_k$ ) al 5,63 % in peso. Indicare quali sono gli stati di ossidazione che il nuovo elemento assume in questi due composti.

- A) +1; +2
- B) +2; +3
- C) +3; +5
- D) +5; +7

### 8. Soluzione

Le moli di O su 100 g nel primo sono:  $3,83/16 = 0,239$ ; Le moli di O nel secondo sono:  $5,63/16 = 0,3519$

Le moli di M su 100 g nel primo sono:  $(100 - 3,83)/402 = 0,239$ . L'ossido è  $\text{MO}$ : contiene  $\text{M}^{2+}$ . (Risposta B)

Le moli di M su 100 g nel secondo sono:  $(100 - 5,63)/402 = 0,235$ . Dividendo per il valore più piccolo si ha: M ( $0,235/0,235 = 1$ ); O ( $0,3519/0,235 = 1,5$ ):  $\text{MO}_{1,5}$ . Moltiplicando per due si ha:  $\text{M}_2\text{O}_3$  che contiene  $\text{M}^{3+}$ .

9. Un anestetico adoperato usualmente dai dentisti è il monossido di diazoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Alla temperatura di 25 °C, una bombola da 20,0 dm<sup>3</sup> di  $\text{N}_2\text{O}$  gassoso si trova alla pressione di 303,9 kPa. Nel caso ipotetico che per una singola anestesia vengano consumati 0,15 g di  $\text{N}_2\text{O}$ , determinare quanti cicli di anestesia possono essere effettuati con una singola bombola.

- A) 570
- B) 650
- C) 720
- D) 785

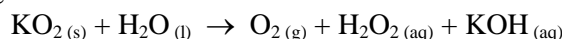
### 9. Soluzione

$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ ;  $P = 303,9/101,3 = 3 \text{ atm}$ . Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  ricaviamo le moli  $n = PV/RT$   
 $n = 3 \cdot 20,0/0,0821 \cdot 298 = 2,45 \text{ mol}$ . La massa molare di  $\text{N}_2\text{O}$  è  $28 + 16 = 44 \text{ g/mol}$ .

La massa di  $\text{N}_2\text{O}$  è  $44 \cdot 2,45 = 107,9 \text{ g}$ . Le dosi di anestesia sono  $107,9/0,15 = 719$ .

(Risposta C)

10. Il superossido di potassio ( $\text{KO}_2$ ) ha largo impiego negli autorespiratori in quanto, reagendo con l'acqua, produce ossigeno secondo la seguente reazione non bilanciata:



Nell'ipotesi in cui, in condizioni STP ( $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $P = 101,3 \text{ kPa}$ ) un uomo inali 8,00 litri di ossigeno al minuto quanti chilogrammi di  $\text{KO}_2$  serviranno per garantire un'autonomia di 2,00 ore all'autorespiratore?

- A) 6,09 kg
- B) 4,06 kg
- C) 2,28 kg
- D) 2,03 kg

### 10. Soluzione

La reazione bilanciata è  $2 \text{KO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{KOH}$

In 2 ore si consumano  $120 \cdot 8 = 960 \text{ L}$  di  $\text{O}_2$ . Usando la legge dei gas  $PV = nRT$ , posso calcolare le moli:

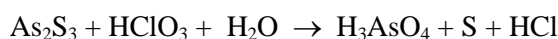
$n = PV/RT = 1 \cdot 960/0,0821 \cdot 273 = 42,83 \text{ mol}$ . La massa molare di  $\text{KO}_2$  è:  $39,1 + 32 = 71,1 \text{ g/mol}$ .

Dato che il rapporto in moli  $\text{KO}_2:\text{O}_2$  è 2:1, le moli di  $\text{K}_2\text{O}$  sono  $2 \cdot 42,83 = 85,66 \text{ mol}$ .

La massa di  $\text{KO}_2$  è:  $85,66 \cdot 71,1 = 6091 \text{ g} = 6,09 \text{ kg}$ .

(Risposta A)

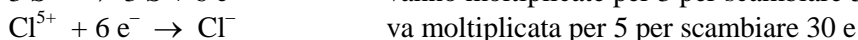
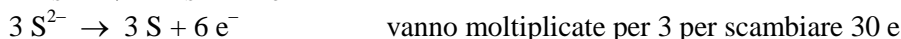
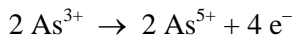
11. Indicare il gruppo di coefficienti, riportati in ordine casuale, che bilancia la seguente reazione di ossidoriduzione:



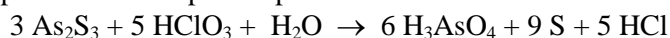
- A) 3, 5, 5, 6, 6, 9
- B) 5, 3, 9, 10, 9, 5
- C) 3, 5, 9, 6, 9, 5
- D) 3, 5, 9, 6, 9, 3

**11. Soluzione**

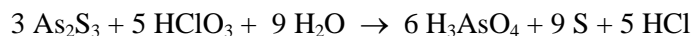
Le semireazioni sono:



Moltiplicando le prime due per 3 e l'ultima per 5 e poi sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ha:



I coefficienti sono: 3, 5, 9, 6, 9, 5.

(Risposta C)

**12.** Calcolare il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo 4,0 g di NaOH (s) a 1,0 L di soluzione di HF 0,1 M (trascurare le variazioni di volume).

A) 13,0

B) 9,8

C) 8,1

D) 7,5

**12. Soluzione**

4 g di NaOH (MM = 40 g/mol) sono 0,1 mol, quindi questa aggiunta completa la titolazione di HF e otteniamo una soluzione 0,1 M di NaF. Questo si dissocia secondo la reazione:  $\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF} + \text{OH}^-$

dalla  $K_a$  di HF ( $7,2 \cdot 10^{-4}$ ) si ottiene la  $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/7,2 \cdot 10^{-4} = 1,39 \cdot 10^{-11}$ .

La  $K_b$  vale:  $K_b = [\text{HF}][\text{OH}^-]/[\text{NaF}] = [\text{OH}^-]^2/C$  da cui si ottiene  $[\text{OH}^-] = (K_b C)^{1/2} = (1,39 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1)^{1/2}$   
 $[\text{OH}^-] = 1,18 \cdot 10^{-6}$      $\text{pOH} = 5,9$      $\text{pH} = 8,1$ . (Risposta C)

**13.** Una compressa di Maalox (farmaco antiacido) contiene 200 mg di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (s) e 200 mg di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (s). Considerando, per semplicità, entrambi gli idrossidi come basi forti, quante compresse occorrono per neutralizzare 72,0 mL di una soluzione di HCl 0,5 M?

A) 2

B) 3

C) 4

D) 1

**13. Soluzione**

Le masse molari sono:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (24,3 + 34 = 58,3 g/mol);  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (27 + 51 = 78 g/mol).

Le moli sono:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $0,2/58,3 = 3,43 \cdot 10^{-3}$  mol);  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $0,2/78 = 2,56 \cdot 10^{-3}$  mol).

Le moli di  $\text{OH}^-$  in una compressa sono:  $(2 \cdot 3,43 \cdot 10^{-3}) + (3 \cdot 2,56 \cdot 10^{-3}) = 14,54 \cdot 10^{-3}$  mol

Le moli di HCl sono:  $0,5 \cdot 72 \cdot 10^{-3} = 36 \cdot 10^{-3}$  mol

Le compresse necessarie per neutralizzare l'HCl sono:  $36 \cdot 10^{-3}/14,54 \cdot 10^{-3} = 2,5$  quindi 3. (Risposta B)

**14.** Un alogenuro di bario,  $\text{BaX}_2$ , contiene il 46,21% (m/m) di bario. Stabilire quale alogeno è X.

A) cloro

B) bromo

C) fluoro

D) iodio

**14. Soluzione**

Le moli di bario in 100 g sono  $46,21/137,33 = 0,3364$  mol; le moli di alogeno sono il doppio: 0,673 mol.

La massa molare dell'alogeno è  $(100 - 46,21)/0,673 = 79,9$  g/mol (Br). (Risposta B)

**15.** Un gas Y occupa il volume di un litro alla temperatura di 273,15 K e alla pressione di  $1,01 \cdot 10^5$  Pa. In queste condizioni il suo peso è 1,293g. A quale temperatura un litro dello stesso gas pesa 1,000 g, se la pressione è diventata  $0,917 \cdot 10^5$  Pa?

A) 365 K

B) 388 K

C) 321 K

D) 305K

**15. Soluzione**

Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  si possono ottenere le moli  $n = PV/RT = 1 \cdot 1/0,0821 \cdot 273 = 0,0446$  mol.

La massa molare del gas è  $MM = m/n = 1,293/0,0446 = 29$  g/mol.

Le moli in 1 g sono  $n = 1/29 = 0,03448$  mol. La pressione è  $P = 0,917/1,013 = 0,905$  atm.

Possiamo calcolare la temperatura  $T = PV/nR = 0,905 \cdot 1/0,03448 \cdot 0,0821 = 320$  K. (Risposta C)

**16.** Alla temperatura di 291,15 K e alla pressione di  $1,01 \cdot 10^5$  Pa, la solubilità (espressa come frazione molare) dell'ammoniaca in metanolo è 0,35. Calcolare la solubilità in % m/m.

- A) 34%
- B) 17%
- C) 13%
- D) 22%

**16. Soluzione**

Su 100 moli totali, le moli di  $NH_3$  sono 35 e quelle di  $CH_3OH$  sono  $100 - 35 = 65$

La massa molare di  $NH_3$  è  $14 + 3 = 17$  g/mol; La massa molare di  $CH_3OH$  è  $12 + 4 + 16 = 32$  g/mol;

La massa di  $NH_3$  è  $35 \cdot 17 = 595$  g; La massa di  $CH_3OH$  è  $65 \cdot 32 = 2080$  g;

La % m/m di  $NH_3$  è  $595/(595+2080) = 22,2$  %. (Risposta D)

**17.** Determinare la percentuale (v/v) di  $H_2$  (g) e di  $Ar$  (g) in una miscela che presenta una densità di  $1102$  g/m<sup>3</sup> misurata alla temperatura di 303,15 K e alla pressione di  $1,01 \cdot 10^5$  Pa.

- A)  $H_2$  (g): 33%     $Ar$  (g): 67%
- B)  $H_2$  (g): 61%     $Ar$  (g): 39%
- C)  $H_2$  (g): 14%     $Ar$  (g): 86%
- D)  $H_2$  (g): 38%     $Ar$  (g): 62%

**17. Soluzione**

La densità di  $1102$  g/m<sup>3</sup> corrisponde a  $1,102$  g/L.

Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  si ricavano le moli  $n = PV/RT = 1 \cdot 1/0,0821 \cdot 303 = 0,0402$  mol.

Le moli siano: moli di  $H_2 = x$ ; moli di  $Ar = 0,0402 - x$ . La MM di  $Ar$  è 40 g/mol.

La somma delle due masse deve essere  $1,102$  g:  $2x + 40(0,0402 - x) = 1,102$

$2x + 1,608 - 40x = 1,102$      $38x = 0,506$      $x = 0,0133$  mol ( $H_2$ ) (moli  $Ar$ :  $0,0402 - 0,0133 = 0,0269$  mol)

La % v/v = % mol/mol:  $H_2 = 0,0133/0,0402 = 33\%$ . ( $Ar$ :  $0,0269/0,0402 = 67\%$ ). (Risposta A)

**18.** Un ossido di uranio  $U_xO_y$  è costituito dal 89,9% di uranio. Determinare la formula minima del composto.

- A)  $UO_2$
- B)  $U_3O_5$
- C)  $U_2O_3$
- D)  $UO_4$

**18. Soluzione**

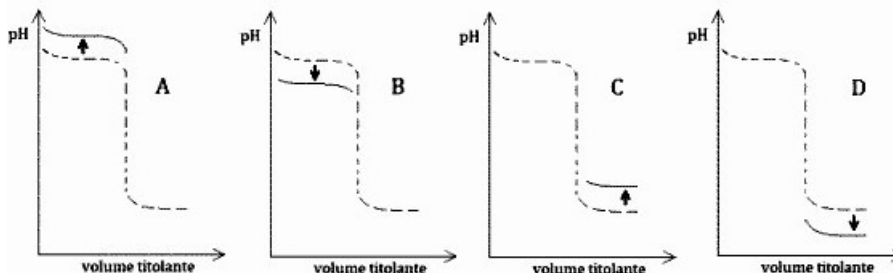
In 100 g di ossido le moli di U sono:  $89,9/238 = 0,3777$  mol; le moli di O sono:  $(100 - 89,9)/16 = 0,6313$  mol

Dividendo per il valore minore si ottiene: U ( $0,3777/0,3777 = 1$ ); O ( $0,6313/0,3777 = 1,67$ ):  $UO_{1,67}$ .

La molecola  $UO_{1,67}$  non ha gli atomi in rapporto come numeri piccoli e interi

Moltiplicando per 2 si ha  $U_2O_{3,34}$ . Moltiplicando per 3 si ha  $U_3O_5$ . (ok). (Risposta B)

**19.** La curva di titolazione di una soluzione di una base debole generica  $B^-$  (come NaB) con costante basica  $K_b$  con una soluzione di 0,1 M HCl è indicata dalla curva tratteggiata. Indicare lo spostamento corretto della curva se la costante  $K_b$  diminuisce.



**19. Soluzione**

Durante la titolazione di  $B^-$  si forma una soluzione tampone che arresta il pH ad un valore pari al pKa. Se la base è meno forte, la  $K_b$  diminuisce, diminuisce il pKa e diminuisce il pH al quale la soluzione è tamponata. Questo accade solo nel grafico B.

Esempio:  $K_b$  iniziale  $K_b = 10^{-5}$   $K_a = 10^{-9}$   $pK_a = 9$   
 $K_b$  diminuita  $K_b = 10^{-6}$   $K_a = 10^{-8}$   $pK_a = 8$  (pKa diminuito)

(Risposta B)

**20.** Una soluzione satura di un idrossido con formula  $M(OH)_Y$  (con costante di solubilità  $K_{ps} = 3,3 \cdot 10^{-25}$ ) presenta un pH uguale a 8,0. Determinare il valore di Y nella formula.

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

**20. Soluzione**

Se il pH è 8, il pOH è 6 ( $14 - 8 = 6$ ) e  $[OH^-]$  è  $10^{-6}$ .

Se il composto fosse  $M(OH)_2$  la reazione di dissociazione sarebbe  $M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2 OH^-$   
 $K_{ps} = [M^{2+}] [OH^-]^2$  ponendo  $[OH^-] = x$  si ha  $K_{ps} = (x/2) x^2 = 1/2 x^3$   $x = (2 K_{ps})^{1/3} = (6,6 \cdot 10^{-25})^{1/3} = 8,7 \cdot 10^{-9}$   
 $25 : 3$  fa circa 8, per ottenere 6 bisogna dividere 25 per 4 quindi il composto deve essere  $M(OH)_3$

Infatti con  $M(OH)_3$  la reazione di dissociazione è  $M(OH)_3 \rightarrow M^{3+} + 3 OH^-$

$K_{ps} = [M^{3+}] [OH^-]^3$  ponendo  $[OH^-] = x$  si ha  $K_{ps} = (x/3) x^3 = 1/3 x^4$   $x = (3 K_{ps})^{1/4} = (9,9 \cdot 10^{-25})^{1/4} = 10^{-6}$

Il composto è quindi  $M(OH)_3$ . (Risposta D)

**21.** A 350 nm, una soluzione a concentrazione incognita di  $K_2Cr_2O_7$  presenta un'assorbanza (misurata con una cella da 0,1 cm) uguale a quella di una soluzione  $5,61 \cdot 10^{-5}$  M di  $K_2Cr_2O_7$  (misurata con una cella da 0,5 cm). Calcolare la concentrazione della soluzione.

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

**21. Soluzione**

Secondo la legge di Lambert Beer, l'assorbanza A è data da:  $A = \epsilon b C$  quindi  $C = A/(\epsilon b)$

Dato che A e  $\epsilon$  (assorbività molare) non cambiano, la concentrazione C dipende solo dal cammino ottico b, quindi si ha:  $C = k/b$ . Se b raddoppia (1 cm contro 0,5 cm), C è la metà  $(5,61 \cdot 10^{-5})/2 = 2,8 \cdot 10^{-5}$ . (Risposta B)

**22.** Calcolare le pressioni parziali di  $He_{(g)}$  e  $N_{2(g)}$  in una loro miscela che presenta una densità di 1,755 g/L misurata a 295,15 K e  $3,01 \cdot 10^5$  Pa.

- A)  $He_{(g)}$ :  $1,2 \cdot 10^5$  Pa;  $N_{2(g)}$ :  $1,7 \cdot 10^5$  Pa  
 B)  $He_{(g)}$ :  $1,1 \cdot 10^5$  Pa;  $N_{2(g)}$ :  $1,9 \cdot 10^5$  Pa  
 C)  $He_{(g)}$ :  $2,3 \cdot 10^5$  Pa;  $N_{2(g)}$ :  $3,6 \cdot 10^5$  Pa  
 D)  $He_{(g)}$ :  $1,7 \cdot 10^5$  Pa;  $N_{2(g)}$ :  $1,3 \cdot 10^5$  Pa

**22. Soluzione**

Dalla legge dei gas  $PV = nRT$  si ricavano le moli in un litro alla pressione  $P = 3,01/1,013 = 2,98$  atm:  
 $n = PV/RT = 2,98 \cdot 1/0,0821 \cdot 295 = 0,123$  mol.

Queste moli sono costituite da x moli di He e  $0,123 - x$  di  $N_2$ . La loro massa è 1,7552 g, quindi si può scrivere:

$$x \cdot MM(He) + (0,123 - x) \cdot MM(N_2) = 1,7552 \quad 2x + 0,123 \cdot 28 - 28x = 1,7552 \quad 26x = 3,444 - 1,7552$$

$$x = 1,689/26 = 0,065 \text{ mol (He)} \quad e \quad 0,123 - 0,065 = 0,058 \text{ mol (N}_2\text{)}$$

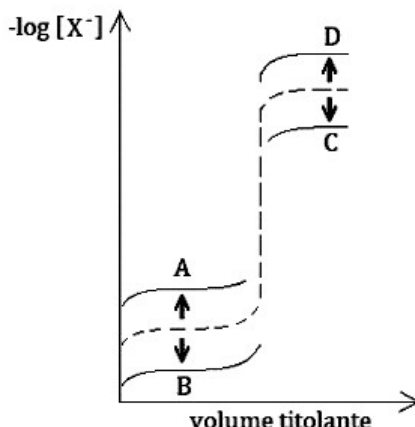
$$P(He) = nRT/V = 0,065 \cdot 8,31 \cdot 295/10^{-3} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

$$P(N_2) = (3,0 - 1,6) \cdot 10^5 = 1,4 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

(Risposta D)

Notate che solo in 2 risposte su 4 (B e D) la somma delle pressioni è corretta  $3,0 \cdot 10^5$  Pa.

23. La curva di titolazione di una soluzione di un generico alogenuro  $X^-$  con una soluzione 0,05 M di  $AgNO_3$ , è rappresentata dalla curva tratteggiata. Indicare lo spostamento corretto della curva se il prodotto di solubilità di  $AgX_{(s)}$  aumenta.



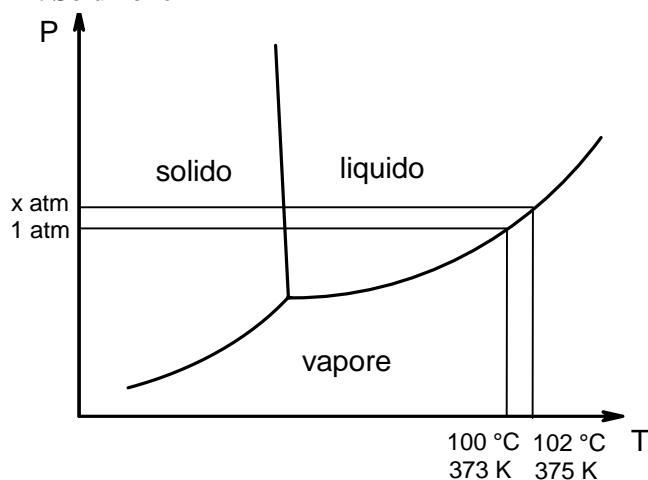
### 23. Soluzione

Se il prodotto di solubilità di  $AgX$  aumenta, alla fine della titolazione vi è una  $[X^-]$  maggiore a cui corrisponde un  $pX$  minore (come ad una  $[H^+]$  maggiore corrisponde un  $pH$  minore). (Risposta C)

24. Un recipiente chiuso e termostato a 375 K è occupato in parte da acqua liquida. Qual è la pressione nel recipiente misurabile con un manometro?

- A) maggiore di quella atmosferica
- B) minore di quella atmosferica
- C) uguale a quella atmosferica
- D) non è possibile rispondere alla domanda in mancanza di dati aggiuntivi

### 24. Soluzione



375 K sono 102 °C. A questa temperatura l'equilibrio liquido vapore (acqua che bolle) si realizza ad una pressione leggermente maggiore di 1 atmosfera.

(Risposta A)

25. Un sistema chiuso, in cui non avvengono reazioni chimiche, subisce una serie di processi reversibili che lo riportano allo stato iniziale. Il sistema ha svolto un lavoro di 500 kJ sull'ambiente circostante.

Quale delle seguenti affermazioni è vera?

- A) dall'ambiente circostante è entrato nel sistema un calore maggiore di 500 kJ
- B) dall'ambiente circostante è entrato nel sistema un calore minore di 500 kJ
- C) dall'ambiente circostante è entrato nel sistema un calore uguale a 500 kJ
- D) nessuna delle precedenti

### 25. Soluzione

Per la prima legge della termodinamica  $\Delta U = Q - W$  se il sistema torna nello stato iniziale  $\Delta U = Q - W = 0$ . Quindi  $W = Q$  cioè il lavoro svolto  $W$  deve essere uguale al calore assorbito  $Q$ .

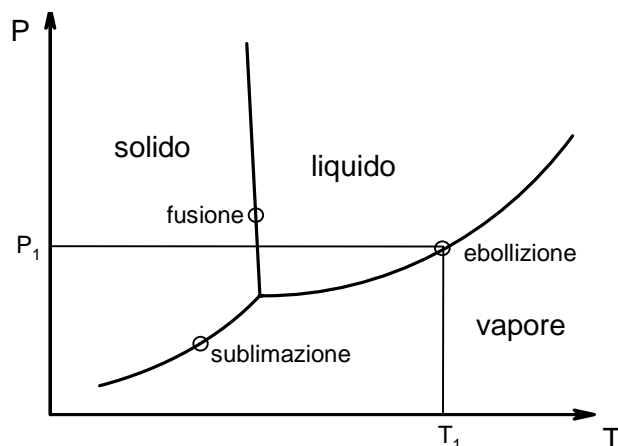
Dall'ambiente entra nel sistema un calore  $Q$  uguale a 500 kJ.

(Risposta C)

26. In un sistema chiuso, costituito da un solo componente, le transizioni di fase avvengono:

- A) a temperatura e volume costanti
- B) a temperatura costante e pressione variabile
- C) a temperatura e pressione costanti
- D) a volume e pressione costanti

### 26. Soluzione



In figura sono mostrate tre transizioni di fase nel diagramma di stato P/T: fusione, ebollizione, sublimazione.

Le transizioni mostrate avvengono fornendo calore al sistema mentre pressione e temperatura rimangono costanti. (Risposta C)

27. Una sostanza si decompone seguendo una cinetica del primo ordine, con un tempo di dimezzamento di 37 s. Quanto tempo è necessario per ridurre la concentrazione del reagente ad un quinto del suo valore iniziale?

- A) circa 96 s
- B) circa 66 s
- C) circa 56 s
- D) circa 86 s

### 27. Soluzione

Senza fare calcoli si può osservare che, con un primo  $t_{1/2}$ , la concentrazione diventa metà, con due  $t_{1/2}$ , la concentrazione diventa un quarto, per diventare un quinto serve un altro 25% in più. Quindi  $37 + 37 + 9 = 83$  s (che si avvicina a 86 s: risposta D).

Per calcolare con esattezza si usa l'equazione della cinetica del I ordine:  $\ln A_0/A = kt$  quindi  $k = \ln(A_0/A)/t$ .

Quando  $t = t_{1/2}$  la concentrazione è dimezzata  $A_0/A = 2$  quindi  $k = \ln 2/t_{1/2}$  Quindi possiamo scrivere:

$$\ln 2/t_{1/2} = \ln(A_0/A)/t \quad t = \ln 5/\ln 2 \cdot t_{1/2} \quad t = 2,32 \cdot 37 = 85,8 \text{ s.} \quad (\text{Risposta D})$$

28. In un reattore aperto avviene la combustione della grafite. Scegliere, tra le seguenti azioni, quella utile a spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti.

- A) alimentare anidride carbonica
- B) diminuire la temperatura a pressione costante
- C) aggiungere un catalizzatore
- D) nessuna delle precedenti

### 28. Soluzione

Per la legge dell'equilibrio mobile, una reazione esotermica può essere spostata a destra sottraendo calore.

Quindi, diminuire la temperatura è la scelta corretta.

(Risposta B)

29. Una parete permeabile alle sole molecole di acqua separa due soluzioni acquose di ugual volume. La temperatura ai due lati della parete è la stessa. In una delle due soluzioni sono sciolti 2,0 g di dietilenglicole. Quanti grammi di cloruro di sodio occorre sciogliere nell'altra soluzione affinché la pressione dai due lati della parete sia uguale? Considerare le soluzioni ideali.

- A) 2,2 g
- B) 1,1 g
- C) 0,55 g
- D) 0,85 g



**29. Soluzione**

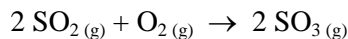
Per risolvere l'esercizio bisogna conoscere la molecola del dietilenglicole. Che ha formula bruta  $C_4H_{10}O_3$ .

HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH La sua massa molare è  $48 + 10 + 48 = 106$  g/mol.

In due grammi di dietilenglicole le moli sono:  $n = 2/106 = 1,89 \cdot 10^{-2}$  mol.

Dato che NaCl si dissocia in  $Na^+$  e  $Cl^-$ , per ottenere lo stesso numero di specie in soluzione bastano la metà delle moli:  $1,89 \cdot 10^{-2}/2 = 0,945 \cdot 10^{-2}$  mol NaCl. La massa è:  $n \cdot MM = 0,945 \cdot 10^{-2} \cdot 58 = 0,55$  g. (Risposta C)

**30.** Per la reazione:



l'entalpia standard di reazione è:  $-1,8 \cdot 10^5$  J mol<sup>-1</sup>.

A quale temperatura la costante di equilibrio vale  $1,0 \cdot 10^6$ , sapendo che a 800 K essa vale  $9,1 \cdot 10^2$ ?

- A) 482 K  
B) 924 K  
C) 526 K  
D) 636 K

**30. Soluzione**

Dall'equazione che lega  $\Delta G^\circ$  a K:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  si può ricavare  $\Delta G^\circ$  alla temperatura  $T = 800$  K:

$$\Delta G^\circ = -8,31 \cdot 800 \ln(9,1 \cdot 10^2) = -45296 \text{ J/mol}$$

Alla nuova temperatura  $T_1$  si ha  $\Delta G_1^\circ = -RT_1 \ln K_1$  da cui si ha:  $\Delta G_1^\circ/T_1 = -R \ln K_1$

$$\Delta G_1^\circ/T_1 = -8,31 \ln(1,0 \cdot 10^6) = -114,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Per le due temperature  $T$  (800 K) e  $T_1$  si può scrivere  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  e  $\Delta G_1^\circ = \Delta H^\circ - T_1\Delta S^\circ$

Essendo il  $\Delta S^\circ$  costante si ottiene: 
$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1}$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_1} = \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} + \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = -114,8 + (-1,8 \cdot 10^5 + 45296)/800 = -283,18 \quad T_1 = \Delta H^\circ / -283,18$$

$$T_1 = -1,8 \cdot 10^5 / -283,18 = 636 \text{ K.}$$

(Risposta D)

**31.** Il reagente A si trasforma in prodotti seguendo una cinetica del secondo ordine. Alla temperatura di 40 °C il suo tempo di dimezzamento a partire da una soluzione 3,2 M, è pari a 13 giorni e 7 ore. Quale sarà l'energia di attivazione sapendo che il fattore preesponenziale vale  $3,7 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ?

- A) circa 59 kJ  
B) circa 35 kJ  
C) circa 109 kJ  
D) circa 45 kJ

**31. Soluzione**

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

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

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

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

Trasformiamo il tempo di dimezzamento in secondi:  $t_{1/2} = (13 \cdot 24 + 7) \cdot 3600 = 1,1484 \cdot 10^6$  s

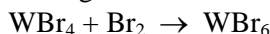
Nella cinetica del secondo ordine si ha:  $t_{1/2} = 1/kA_0$  da cui si ricava k

$$k = 1/t_{1/2}A_0 = 1/(1,1484 \cdot 10^6 \cdot 3,2) = 2,72 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

L'equazione di Arrhenius lega la k di velocità all'energia di attivazione:  $k = A e^{\frac{-EA}{RT}}$  da cui si ricava

$$\ln k/A = -EA/RT \quad EA = -RT \ln k/A = -8,31 \cdot 313 \ln (2,72 \cdot 10^{-7}/3,7 \cdot 10^{11}) = 108,6 \text{ kJ.} \quad (\text{Risposta C})$$

**32.** Le entalpie di formazione standard di due bromuri di tungsteno sono  $-146,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $WBr_4$ ) e  $-184,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $WBr_6$ ). Calcolare l'entalpia standard della seguente reazione:



- A)  $-37700 \text{ J mol}^{-1}$   
B)  $-3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$   
C)  $331 \text{ kJ mol}^{-1}$   
D)  $-331 \text{ kJ mol}^{-1}$

**32. Soluzione**

Dato che l'entalpia è una funzione di stato, il  $\Delta H^\circ$  di una reazione si può calcolare con la legge di Hess

$$\Delta H^\circ_{\text{(reazione)}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{(reazione)}} = \Delta H_f^\circ(\text{WBr}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{WBr}_4)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{(reazione)}} = (-184,4) - (-146,7) = -37,7 \text{ kJ/mol} = -37700 \text{ J/mol.} \quad (\text{Risposta A})$$

**33.** Per la reazione di riarrangiamento dell'isonitrile di metile la costante cinetica vale  $2,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a  $189,7^\circ \text{C}$  e  $6,30 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $230,3^\circ \text{C}$ . Qual è l'ordine della reazione e quanto vale l'energia di attivazione?

- A) primo ordine;  $E_a = 153 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 B) primo ordine;  $E_a = 253 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 C) secondo ordine;  $E_a = 253 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 D) secondo ordine;  $E_a = 153 \text{ kJ mol}^{-1}$

**33. Soluzione**

Dato che  $k$  ha dimensioni  $= \text{s}^{-1}$ , la cinetica è del primo ordine:  $\ln A_0/A = kt$   $k = \ln(A_0/A)/t$  (risposte A e B)

L'equazione di Arrhenius lega la  $k$  di velocità all'energia di attivazione:  $k = A e^{\frac{-EA}{RT}}$  da cui si ricava

$$A = k e^{\frac{EA}{RT}} = k_1 e^{\frac{EA}{RT_1}} \quad \frac{k}{k_1} = e^{\frac{EA}{RT_1} - \frac{EA}{RT}} \quad \ln \frac{k}{k_1} = \frac{EA}{RT_1} - \frac{EA}{RT} \quad R \ln \frac{k}{k_1} = EA \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

$$8,31 \ln \frac{2,52 \cdot 10^{-5}}{6,3 \cdot 10^{-4}} = EA \left( \frac{1}{503,3} - \frac{1}{462,7} \right) \quad -26,75 = EA(-1,74 \cdot 10^{-4}) \quad EA = 153 \text{ kJ/mol.} \quad (\text{Risposta A})$$

**34.** Due sostanze liquide A e B vengono mescolate e formano una soluzione ideale.

- A) il  $\Delta V$  e il  $\Delta G$  di mescolamento sono nulli, il  $\Delta H$  ed il  $\Delta S$  di mescolamento sono diversi da zero  
 B) il  $\Delta V$  e il  $\Delta H$  di mescolamento sono nulli, il  $\Delta S$  ed il  $\Delta G$  di mescolamento sono diversi da zero  
 C) il  $\Delta V$ , il  $\Delta H$ , il  $\Delta S$  ed il  $\Delta G$  di mescolamento sono nulli  
 D) il  $\Delta H$  e il  $\Delta G$  di mescolamento sono nulli, il  $\Delta V$  ed il  $\Delta S$  di mescolamento sono diversi da zero

**34. Soluzione**

In una soluzione ideale le forze intermolecolari dei due composti sono uguali e quindi non vi sono variazioni di volume ( $\Delta V = 0$ ) (cioè i volumi sono additivi) e inoltre non viene liberato né assorbito calore ( $\Delta H = 0$ ).

L'entropia invece aumenta perché con il mescolamento aumenta il disordine quindi il  $\Delta G$  diminuisce spinto dal  $\Delta S$ . Vale infatti  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . (Risposta B)

**35.** Una macchina termica lavora secondo un ciclo di Carnot tra le temperature di  $900 \text{ K}$  e  $400 \text{ K}$ . Tutti i processi avvengono reversibilmente e il rendimento è il massimo possibile. Ad ogni ciclo la macchina assorbe  $320 \text{ J}$  dal serbatoio di calore (sorgente) caldo. Qual è il rendimento della macchina e quanto lavoro svolge ad ogni ciclo?

- A) rendimento: 0,56 lavoro svolto: 591 J  
 B) rendimento: 0,76 lavoro svolto: 225 J  
 C) rendimento: 0,56 lavoro svolto: 178 J  
 D) rendimento: 0,76 lavoro svolto: 318 J

**35. Soluzione**

$$\text{Il rendimento di un ciclo di Carnot è } \eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{W}{Q_c} \quad \text{Quindi } \eta = \frac{900 - 400}{900} = 0,56$$

$$\text{Il lavoro svolto per ciclo è } W = \eta Q_c = 0,56 \cdot 320 = 178 \text{ J.} \quad (\text{Risposta C})$$

**36.** La temperatura di congelamento del benzene è  $5,59\text{ }^{\circ}\text{C}$  e la sua costante crioscopica è  $-5,12\text{ K kg mol}^{-1}$ . La temperatura di inizio congelamento di una soluzione preparata sciogliendo  $5,782\text{ g}$  di un composto incognito in  $100,2\text{ g}$  di benzene è  $3,58\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sapendo che esso è costituito dal  $49,0\%$  in peso di carbonio, il  $48,3\%$  di cloro ed il  $2,7\%$  di idrogeno, identificare la formula del composto.

- A)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$   
 B)  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_3$   
 C)  $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}$   
 D)  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4$

### 36. Soluzione

L'abbassamento crioscopico è governato dalla relazione  $\Delta T = k m$  ( $k$  = costante crioscopica,  $m$  = molalità).

$$m = \Delta T/k = (5,59 - 3,58)/5,12 = 0,3925 \quad m = \text{mol/kg} \quad \text{moli} = m \text{ kg} = 0,3926 \cdot 0,1002 = 0,03934 \text{ mol}$$

La massa molare del composto è  $MM = \text{g/mol} = 5,782/0,03934 = 147 \text{ g/mol}$

In  $100\text{ g}$  del composto le moli sono: C ( $49/12 = 4,08$ ); Cl ( $48,3/35,45 = 1,354$ ); H ( $2,7/1,008 = 2,68$ ).

Per ottenere numeri piccoli e interi divido per il valore minore: C ( $4,08/1,354 = 3$ ); Cl (1); H ( $2,68/1,354 = 2$ ).

La formula minima è  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}$  con  $MM = 36 + 2 + 35,45 = 73,45$

Raddoppiando gli atomi si ha  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  con  $MM = 2 \cdot 73,45 = 147 \text{ g/mol}$  (ok). (Risposta A)

**37.** La regola empirica di Trouton, approssimativamente valida per sostanze che non formino legami a idrogeno e che abbiano massa molare bassa, afferma che l'entalpia di ebollizione dei liquidi è direttamente proporzionale alla loro temperatura di ebollizione. Che cosa ne può essere dedotto?

- A) l'entalpia di ebollizione non dipende dalla massa molare delle diverse sostanze  
 B) l'entropia di ebollizione non varia molto tra le diverse sostanze  
 C) la variazione di energia di Gibbs dovuta all'ebollizione è positiva  
 D) l'entalpia di ebollizione diminuisce all'aumentare della massa molare delle diverse sostanze

### 37. Soluzione

La temperatura di ebollizione aumenta con la massa molecolare delle sostanze. Sostanze più pesanti hanno bisogno di più energia per evaporare (energia cinetica ed energia per rompere i legami tra molecole nel liquido) sia in termini di singolo urto tra molecole (temperatura) sia in termini di energia complessiva (calore o entalpia).

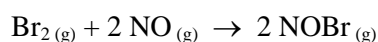
La risposta A è errata ( $T_{\text{eb}}$  e  $\Delta H$  dipendono dalla massa molecolare)

La risposta B è priva di significato

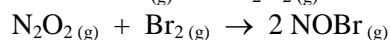
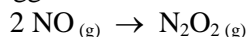
La risposta C è errata perché all'ebollizione liquido e vapore sono in equilibrio quindi  $\Delta G = 0$

La risposta D è errata ( $T_{\text{eb}}$  e  $\Delta H$  aumentano con la massa molecolare). (Resta solo la risposta B)

**38.** La reazione:



avviene seguendo un meccanismo in due passaggi:



il secondo dei quali è estremamente più lento rispetto al primo. Qual è la legge cinetica della reazione?

- A)  $v = k [\text{NO}] [\text{Br}_2]$   
 B)  $v = k [\text{NO}] [\text{Br}_2]^2$   
 C)  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]^2$   
 D)  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$

### 38. Soluzione

Il passaggio lento determina la velocità della reazione, ma la concentrazione di  $\text{N}_2\text{O}_2$  dipende dal primo passaggio. Le due reazioni vanno quindi sommate e si ottiene  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$ . (Risposta D)

**39.** La decomposizione dell'ammoniaca in azoto e idrogeno molecolari può essere catalizzata da platino metallico. In questo caso, come in molti altri in cui si usa la catalisi eterogenea, la cinetica della reazione è di ordine zero. In determinate condizioni sperimentali si è trovato  $k = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Quali sono le velocità di produzione di azoto ed idrogeno?

- A)  $2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 B)  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 C)  $2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  per entrambe le specie  
 D)  $2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

### 39. Soluzione

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

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

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

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

Nelle reazioni di ordine zero  $A = kt$  quindi  $k = A/t$  ha le dimensioni di  $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

La velocità è  $v = k$  cioè  $v = [\text{NH}_3]/t$                       La reazione è  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

La velocità di produzione di  $\text{N}_2$  è  $v/2$                        $v(\text{N}_2) = (2,50 \cdot 10^{-4})/2 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

La velocità di produzione di  $\text{H}_2$  è  $3/2 v$                        $v(\text{H}_2) = 3(2,50 \cdot 10^{-4})/2 = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$                       (Risposta B)

**40.** Due sostanze sono completamente miscibili in fase liquida e completamente immiscibili in fase solida. Il diagramma (T, x) del sistema presenta:

- A) un punto consoluto inferiore  
 B) un azeotropo  
 C) un punto eutettico  
 D) un punto peritettico

### 40. Soluzione

Formano un eutettico (eutettico = fonde bene) cioè formano una miscela di A e B che fonde a temperatura più bassa di entrambe le sostanze pure.                      (Risposta C)

**41.** A 303,15 K una soluzione di A e B con frazione molare di A = 0,0898 è in equilibrio con una miscela gassosa dei due componenti alla pressione di 34,121 kPa e nella quale la frazione molare di A è 0,0410. Il componente A è sufficientemente diluito da seguire la legge di Henry. Calcolare la costante di Henry di A (si consideri la forma della legge di Henry in cui si usa la frazione molare). Stimare la tensione di vapore di B a 303,15 K.

- A)  $H_A = 21,2 \text{ kPa}$ ;  $p_B = 25,9 \text{ kPa}$   
 B)  $H_A = 28,3 \text{ kPa}$ ;  $p_B = 35,9 \text{ kPa}$   
 C)  $H_A = 15,6 \text{ kPa}$ ;  $p_B = 35,9 \text{ kPa}$   
 D)  $H_A = 5,68 \text{ kPa}$ ;  $p_B = 25,9 \text{ kPa}$

### 41. Soluzione

La legge di Henry  $P_A = k x_A$  dice che la tensione di vapore parziale di un sostanza è proporzionale alla sua frazione molare nella soluzione liquida con cui è in equilibrio.

La pressione parziale di A è  $P_A = x_A \cdot P = 0,041 \cdot 34,121 = 1,4 \text{ kPa}$

La costante di Henry di A è  $k = P_A/x_A = 1,4/0,0898 = 15,6 \text{ kPa}$ .

(Risposta C)

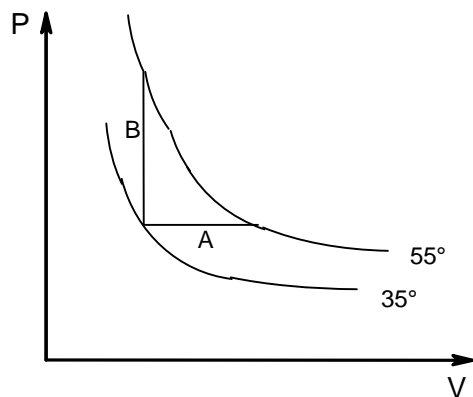
La pressione parziale di B è  $34,121 - 1,4 = 32,72 \text{ kPa}$

La costante di Henry di B è  $k = P_B/x_B = 32,72/(1 - 0,0898) = 35,95 \text{ kPa}$ , corrisponde alla sua tensione di vapore.

**42.** In due distinti esperimenti un gas ideale è portato dalla temperatura di 35 °C fino a quella di 55 °C mantenendo la pressione costante (esperimento A) o mantenendo il volume costante (esperimento B).

In quale dei due esperimenti è necessario fornire più calore al gas? Il  $\Delta H$  ed il  $\Delta U$  del gas saranno diversi nei due esperimenti?

- A) esperimento A; si  
 B) esperimento A; no  
 C) esperimento B; si  
 D) esperimento B; no

**42. Soluzione**

Nell'esperimento A (con P costante), il gas si scalda e in più compie un lavoro  $p\Delta V$ . La variazione di energia interna è  $\Delta U = Q_p - p\Delta V$ .  
 Nell'esperimento B (con V costante), il gas si scalda senza compiere lavoro di pressione. La variazione di energia interna è  $\Delta U = Q_v$ .  
 Dato che U dipende solo dalla temperatura,  $\Delta U$  è uguale nei due casi  $Q_p - p\Delta V = Q_v$  per cui  $Q_p = Q_v + p\Delta V$ .  
 Il calore  $Q_p$  fornito nell'esperimento A è maggiore.  
 Lungo l'isoterma,  $\Delta U$  è costante e anche  $\Delta H$  è costante ( $H = U + PV$  e  $PV$  è costante in un'iperbole). (Risposta B)  
 Notiamo anche che  $Q_v = \Delta U$  e  $Q_p = \Delta H$ .

**43.** La conversione del butano a 2-metilpropano a 25 °C è un processo d'equilibrio con  $\Delta H^\circ = -8,57 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta G^\circ = -3,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Quanto valgono il  $\Delta S^\circ$  della reazione e la costante d'equilibrio?

- A)  $\Delta S^\circ = -0,00163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $K = 4,48$   
 B)  $\Delta S^\circ = -16,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $K = 31,8$   
 C)  $\Delta S^\circ = -16,3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $K = 4,48$   
 D)  $\Delta S^\circ = -16,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $K = 4,48$

**43. Soluzione**

Dalla relazione  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  ricaviamo  $\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-8,57 + 3,72}{298} = -16,3 \text{ J/mol}$

Dalla  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  ricaviamo  $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = 3720/(8,31 \cdot 298) = 1,5$   $K = 4,49$ . (Risposta D)

**44.** La costante di equilibrio tra i conformeri equatoriale/assiale nel bromocicloesano è  $K_1 = 2.2$ , mentre nel clorocicloesano è  $K_2 = 2.4$ , sebbene il bromo sia un atomo più grande del cloro. Si deduce, quindi, che il cloro ha una preferenza maggiore per la posizione equatoriale rispetto al bromo.

Scegliere la spiegazione più plausibile tra le seguenti:

- A) la lunghezza del legame C-Br è maggiore di quella C-Cl, per cui, nella conformazione assiale, si ha una diminuzione della tensione sterica 1,3 diassiale per il bromo.  
 B) il bromo stabilizza maggiormente il conformero assiale per un fenomeno di iperconiugazione  
 C) il conformero equatoriale del clorocicloesano ha una maggiore simmetria del corrispondente bromoderivato  
 D) il bromo stabilizza maggiormente il conformero assiale per un fenomeno di polarizzabilità

**44. Soluzione**

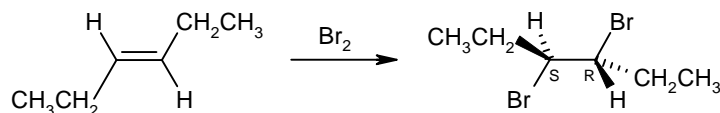
L'ingombro sterico dei sostituenti assiali nel cicloesano porta ad una tensione sterica con gli idrogeni assiali vicini (tensione 1,3 diassiale). In realtà  $K_1 = 2,2$  si riferisce all'equilibrio opposto del bromocicloesano, cioè assiale  $\rightarrow$  equatoriale con  $K = \text{equatoriale/assiale}$ . Dato che il bromo ha un legame più lungo (C-Br 1,98 Å), si allontana un po' di più dai due idrogeni assiali rispetto al cloro (C-Cl 1,83 Å) e questo giustifica il fatto che il conformero assiale sia un po' meno sfavorito ( $K = 2,2$ ) rispetto al cloro ( $K = 2,4$ ). (Risposta A)



**45.** Predire quali sono gli stereoisomeri che si ottengono dalla reazione di addizione elettrofila di bromo al trans-3-esene.

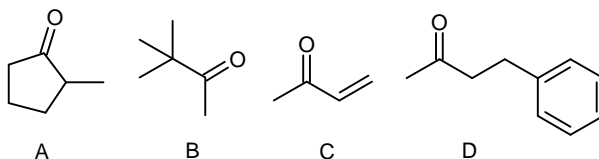
- A) una miscela racemica degli enantiomeri treo del 3,4-dibromoesano  
 B) la forma meso del 3,4-dibromoesano  
 C) una coppia di diastereoisomeri  
 D) tutti i possibili stereoisomeri

## 45. Soluzione



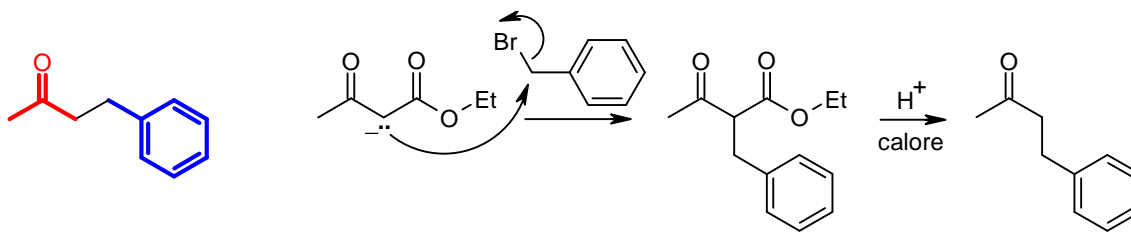
Si ottiene il prodotto mostrato in figura (3S,4R)-3,4-dibromoetano che contiene due centri stereogenici speculari uno S e l'altro R, quindi non è chirale ed è chiamato meso. (Risposta B)

46. La procedura sintetica denominata “sintesi acetacetica dei chetoni” permette di preparare dei metilchetoni, utilizzando come reagente di partenza l'estere acetacetico (3-ossobutanoato di etile) e sfruttandone, nella fase iniziale, la particolare acidità. Individuare quale delle seguenti molecole può essere facilmente ottenuta mediante “sintesi acetacetica dei chetoni”.



## 46. Soluzione

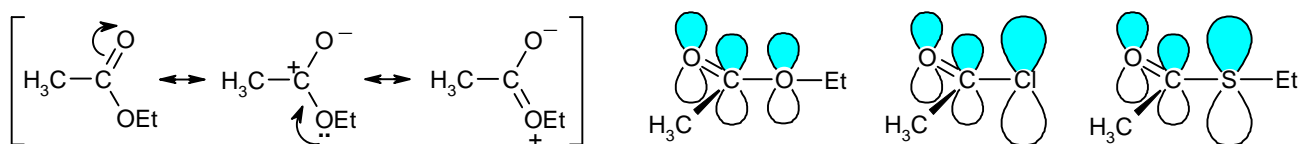
La sintesi acetacetica aggiunge una molecola di acetone ad un gruppo R di un alogenuro. La sola molecola compatibile con questa reazione è l'ultima. (Risposta D)



47. I tioesteri sono esteri che contengono un atomo di zolfo al posto dell'atomo di ossigeno alcosilico. Perché i tioesteri sono generalmente più reattivi degli esteri nelle reazioni di sostituzione nucleofila acilica?

- A) Perché  $RS^-$  è un miglior gruppo uscente rispetto a  $RO^-$   
 B) Perché lo zolfo, rispetto all'ossigeno alcosilico dell'estere, esercita un effetto di delocalizzazione elettronica minore sull'ossigeno carbonilico, rendendo così più elettrofilo il carbonio carbonilico  
 C) Perché lo zolfo, rispetto all'ossigeno alcosilico dell'estere, esercita un effetto di delocalizzazione elettronica maggiore sull'ossigeno carbonilico, rendendo così più elettrofilo il carbonio carbonilico  
 D) Perché lo zolfo rende il carbonile più accessibile stericamente ai nucleofili

## 47. Soluzione



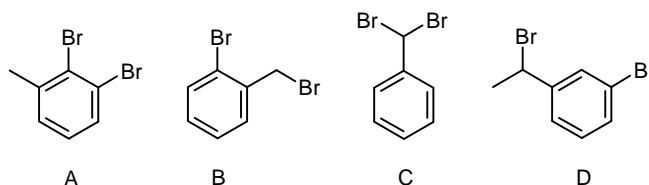
Negli esteri carbossilici, la risonanza nel carbonile porta una parziale carica positiva sul carbonio, ma l'ossigeno dell'OEt dona i propri elettroni e così attenua la carica positiva sul carbonio del carbonile.

Nel cloruro di acetile questa seconda risonanza è molto più debole perché l'orbitale 3p del cloro è troppo grande rispetto al 2p del carbonio e la loro sovrapposizione è scarsa. Come conseguenza, il carbonio del carbonile resta più positivo e il cloruro di acetile è molto più reattivo di un estere.

I tioesteri somigliano in questo ai cloruri acilici dato che anche lo zolfo ha orbitali 3p.

(Risposta B)

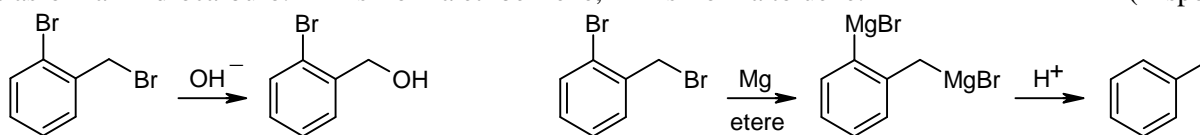
48. Uno dei 4 dibromuri mostrati qui sotto perde solo un bromo quando reagisce con idrossido di sodio e forma toluene quando reagisce con trucioli di magnesio in etere seguito da trattamento con acido diluito. Qual è la struttura più probabile di questo dibromuro?



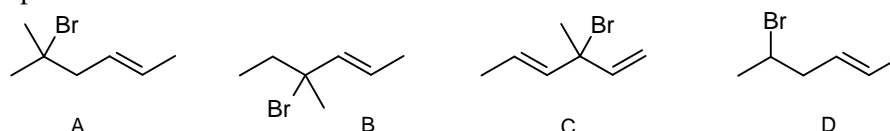
#### 48. Soluzione

La reazione di sostituzione nucleofila con  $\text{OH}^-$  a freddo non può coinvolgere alogenuri aromatici, quindi si può sostituire un solo atomo di bromo solo nelle molecole B e D.

La reazione con magnesio forma un reattivo di Grignard (magnesio organico) e poi il trattamento acido lo trasforma in idrocarburo. In D si forma etilbenzene, in B si forma toluene. (Risposta B)



49. Quale dei seguenti alogenuri alchilici reagisce più velocemente in una reazione di sostituzione nucleofila con meccanismo  $\text{S}_{\text{N}}1$  e perché?



- A) A, perché il gruppo uscente è meno influenzato dagli elettroni del doppio legame  
 B) B, perché genera l'intermedio carbocationico più stabile  
 C) C, perché genera l'intermedio carbocationico più stabile  
 D) D, a causa del minor ingombro sterico

#### 49. Soluzione

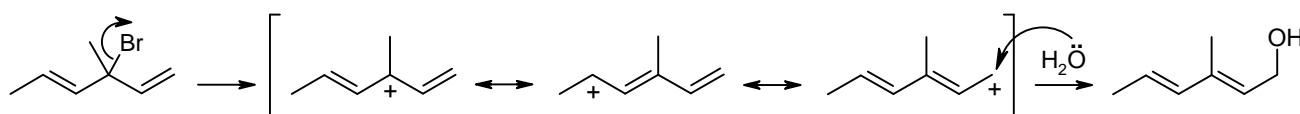
Le reazioni  $\text{S}_{\text{N}}1$  procedono tanto più velocemente quanto più sono stabili i carbocationi intermedi di reazione.

Le  $\text{S}_{\text{N}}1$ , quindi, sono più veloci, nell'ordine, con un alogenuro 1  $\ll$  2  $\ll$  3  $<$  allilico  $<$  benzilico

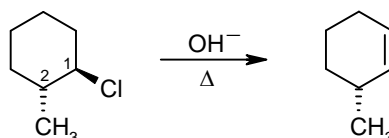
Le molecole A, B, C sono alogenuri terziari e reagiscono tutte molto velocemente.

La molecola C, però, è un alogenuro sia terziario che due volte allilico (è stabilizzata da tre forme di risonanza).

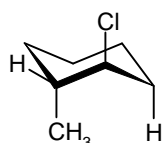
La sua velocità di reazione è la più alta, anche se il punto di sostituzione può essere sorprendente: il nucleofilo attacca preferenzialmente la posizione meno ingombra. (Risposta C)



50. Nella seguente reazione di eliminazione con meccanismo  $\text{E}2$ , contrariamente a quanto previsto dalla regola di Zaitsev, si ottiene l'alchene meno sostituito. Quale delle seguenti spiegazioni è la più adeguata?

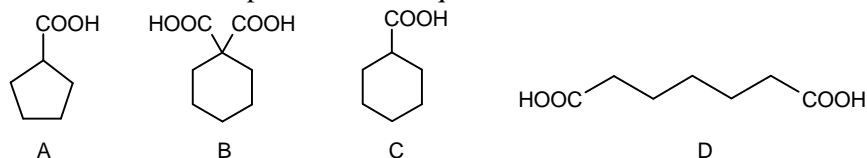


- A) l'ingombro sterico indirizza la base a rimuovere il protone dalla parte meno impedita dell'anello  
 B) la base non riesce a rimuovere il protone sul carbonio 2 perché non si può verificare la condizione sterica richiesta, con idrogeno e cloro in posizione anti-coplanare (anti diassale).  
 C) si forma l'alchene più stabile  
 D) la reazione procede attraverso la formazione dell'intermedio carbocationico più stabile

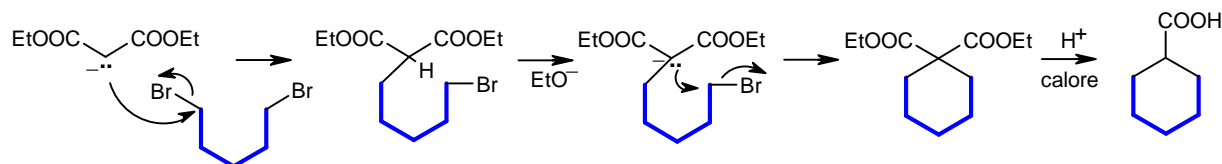
**50. Soluzione**

Nelle reazioni E2, l'eliminazione di HCl può avvenire più facilmente se H e Cl si trovano in posizione anticoplanare. Nel cicloesano questo può avvenire solo se i due atomi si trovano entrambi in posizione assiale. Accanto al cloro, la posizione anti sulla sinistra è occupata dal CH<sub>3</sub>. Quindi la regola di Zaitsev non può essere rispettata perché dal lato più sostituito (sulla sinistra) l'idrogeno non può essere anticoplanare. La reazione deve quindi procedere verso destra, dal lato meno sostituito, dove, però, c'è un idrogeno nella posizione corretta. (Risposta B)

**51.** Quale acido carbossilico si forma attraverso la sintesi malonica utilizzando un equivalente di estere malonico, un equivalente di 1,5-dibromopentano e due equivalenti di base?

**51. Soluzione**

Nella sintesi malonica si aggiunge una molecola di acido acetico (rosso) al gruppo R di un alogenuro. La reazione può essere ripetuta due volte per aggiungere due gruppi R o, come in questo caso, per aggiungere una catena (blu) che ha due alogeni alle estremità. Solo la molecola C si adatta a questa reazione. (Risposta C)



Nelle molecole A e D il dihalogenuro ha solo 4 carboni, nella B non è stata fatta la decarbossilazione finale,

**52.** Scegliere la sequenza corretta di reazioni per la sintesi dell'acido o-clorobenzoico a partire dal benzene:

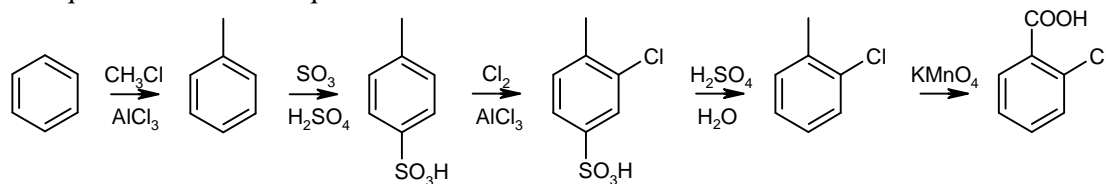
- A) alchilazione di Friedel-Crafts, ossidazione con KMnO<sub>4</sub>, clorurazione  
 B) alchilazione di Friedel-Crafts, solfonazione, clorurazione, desolfonazione, ossidazione con KMnO<sub>4</sub>  
 C) acilazione di Friedel-Crafts, clorurazione, ossidazione con KMnO<sub>4</sub>  
 D) clorurazione, solfonazione, acilazione di Friedel-Crafts, desolfonazione

**52. Soluzione**

Il gruppo carbossilico è meta orientante, mentre la molecola è orto.

Un gruppo alchilico è orto para orientante, ma orienta solo in para una solfonazione.

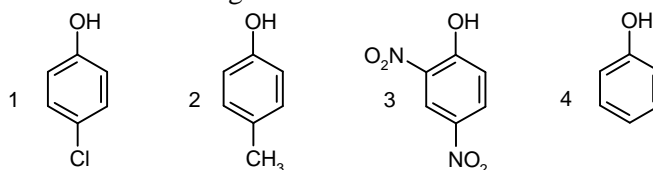
La sequenza di reazioni è quindi:



(Risposta B)

Nella sequenza A si forma il prodotto meta. Nelle sequenze C e D, l'acilazione forma chetoni aromatici.

**53.** Disporre in ordine di acidità crescente i seguenti fenoli

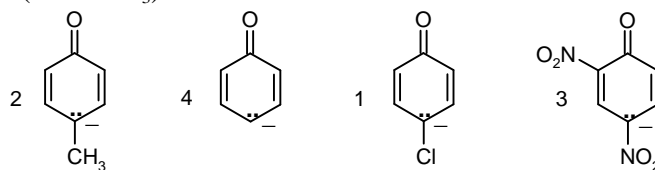


- A) 1, 3, 2, 4  
 B) 2, 1, 4, 3  
 C) 2, 4, 1, 3  
 D) 3, 1, 4, 2



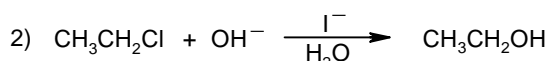
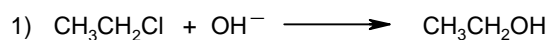
**53. Soluzione**

I fenoli (pKa 10) sono molto più acidi dei normali alcoli (pKa 17) perché possono delocalizzare in anello la carica negativa dell'alossido (come mostrato nella figura qui sotto). Sostituenti elettronattrattori (come Cl o NO<sub>2</sub>) nelle posizioni orto-para dell'anello aumentano la stabilità della carica negativa e così l'acidità del fenolo. Sostituenti elettron donatori (come CH<sub>3</sub>) la diminuiscono. L'ordine di acidità crescente è quindi:



(Risposta C)

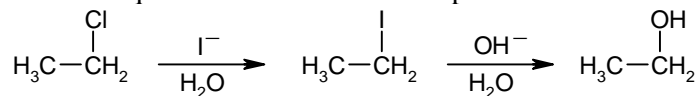
**54.** Le due reazioni che seguono hanno come prodotto la stessa sostanza. Quale delle due procederà più velocemente e perché?



- A) la reazione 1 è più veloce perché OH<sup>-</sup> non ha nucleofili in competizione  
 B) la reazione 2 è più veloce perché lo ione ioduro fa crescere la nucleofilicità dell'OH<sup>-</sup>  
 C) la reazione 2 è più veloce per effetto della catalisi nucleofila dello ione ioduro  
 D) le due reazioni procedono con velocità simili

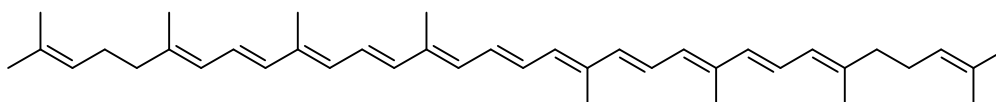
**54. Soluzione**

La risposta corretta è la C perché la reazione sfrutta la doppia natura dello ione ioduro che è più nucleofilo di OH<sup>-</sup> (cioè reagisce nelle SN2 più velocemente), ma è anche un miglior gruppo uscente di Cl<sup>-</sup> perché l'acido iodidrico è più acido del cloridrico e quindi l'attacco dell'OH<sup>-</sup> è più facile sullo ioduro



(Risposta C)

**55.** I carotenoidi come il licopene, responsabile del colore dei pomodori, sono composti colorati. Qual è il motivo della loro colorazione? Licopene:

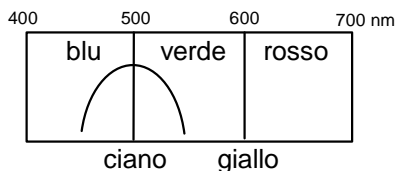


- A) la presenza nella struttura di doppi legami trans  
 B) l'elevata coniugazione dei doppi legami  
 C) la presenza di doppi legami trisostituiti  
 D) l'elevata simmetria e la bassa polarità

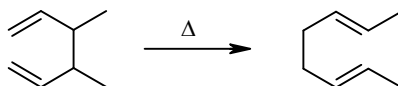
**55. Soluzione**

Nella molecola vi sono 22 orbitali atomici 2p pigreco coniugati che danno origine a 11 orbitali pigreco di legame e 11 di antilegame dai livelli molto vicini. Il gap tra l'orbitale di legame di più alta energia (HOMO) e l'orbitale di antilegame di energia minore (LUMO) è molto più piccolo che in un normale alchene. Il salto di energia negli alcheni è nell'ultravioletto. Ma qui il salto di energia è così piccolo che cade nel visibile. Se il licopene è rosso, significa che assorbe il colore complementare del rosso, il ciano (blu + verde). Il picco di assorbimento entra nel visibile e scende sotto il blu fino al ciano, al confine tra blu e verde cioè sui 500 nm.

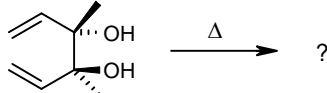
(Risposta B)



56. La trasposizione di Cope è una trasposizione sigmatropica [3,3] di un 1,5-diene.



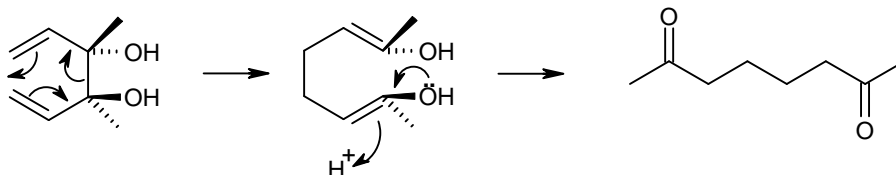
Quando il seguente diolo viene riscaldato si forma un prodotto che presenta una banda di assorbimento all'infrarosso a  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Di quale composto si tratta?



- A) 2-ottanone  
 B) 2,7-ottandiolo  
 C) 2,7-ottandione  
 D) 2,6-ottadiene

### 56. Soluzione

Alla fine della trasposizione i due gruppi alcolici diventano enoli instabili che per tautomeria cheto-enolica si trasformano in chetoni formando il 2,7-ottandione. (Risposta C)



57. Determinare la sequenza amminoacidica di un peptide in base alle seguenti informazioni:

1) per idrolisi totale si ottengono i seguenti amminoacidi:

Arg, 2 Gly, Ile, 3 Leu, 2 Lys, 2 Met, 2 Phe, Pro, Ser, 2 Tyr, Val;

2) il trattamento con il reagente di Edman produce PHT-Gly;

3) la carbossipeptidasi A rilascia Phe;

4) il trattamento con bromuro di cianogeno genera i tre peptidi:

Gly-Leu-Tyr-Lys-Val-Ile-Arg-Met,

Leu-Pro-Phe,

Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys-Ser-Met;

5) il trattamento con tripsina produce i quattro peptidi

Ser-Met-Gly-Leu-Tyr-Lys,

Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys,

Val-Ile-Arg,

Met-Leu-Pro-Phe.

- A) Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys-Ser-Met-Gly-Leu-Tyr-Lys-Val-Ile-Arg-Met-Leu-Pro-Phe  
 B) Gly-Leu-Tyr-Lys-Val-Ile-Arg-Met-Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys-Ser-Met-Leu-Pro-Phe  
 C) Phe-Pro-Leu-Met-Arg-Ile-Val-Lys-Tyr-Leu-Gly-Met-Ser-Lys-Phe-Tyr-Leu-Gly  
 D) Phe-Pro-Leu-Met-Ser-Lys-Phe-Tyr-Leu-Gly-Arg-Ile-Val-Lys-Tyr-Leu-Gly-Met

### 57. Soluzione

La reazione di Edman trasforma l'amminoacido N-terminale in feniltioantoina: Gly è N-terminale

La reazione della carbossipeptidasi libera per primo l'amminoacido C-terminale: Phe è C-terminale.

Il trattamento con bromuro di cianogeno CNBr taglia la catena sul carbossile della metionina Met.

Il trattamento con tripsina taglia la catena sul carbossile degli amminoacidi basici Lys e Arg.

Il frammento che inizia con Gly (N-terminale) va a sinistra, mentre il frammento che termina con Phe (C-terminale) va a destra.

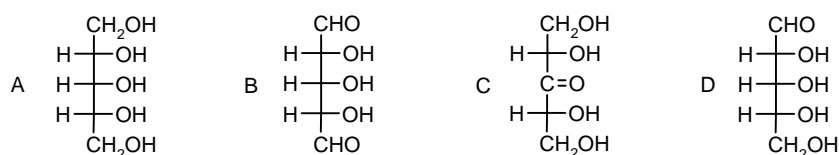
Tra i frammenti ottenuti con tripsina vi è un solo frammento con Gly N-terminale. Poniamolo a sinistra.

Nella riga sottostante mettiamo un frammento, ottenuto con CNBr, compatibile e così via. I frammenti di un esperimento aiutano a porre nella giusta sequenza quelli dell'altro e viceversa. (Risposta A)

(tripsina) Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys Ser-Met-Gly-Leu-Tyr-Lys Val-Ile-Arg Met-Leu-Pro-Phe

(CNBr) Gly-Leu-Tyr-Phe-Lys-Ser-Met Gly-Leu-Tyr-Lys-Val-Ile-Arg-Met Leu-Pro-Phe

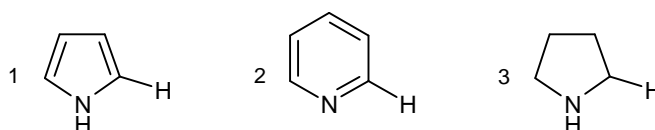
58. Un monosaccaride isolato da una fonte naturale ha una massa molecolare di 150 Da e non è otticamente attivo. Qual è la sua struttura?



### 58. Soluzione

I monosaccaridi sono polioidrossialdeidi (o chetoni). A e B non rientrano in questa definizione, il primo perché è un polialcol, il secondo è una dialdeide. Restano C e D. La molecola D è D-ribosio ed è otticamente attivo. Solo la molecola C è non chirale, è uno strano chetopentoso simmetrico. (Risposta C)

59. I valori di chemical shift dell'idrogeno legato al C-2 negli spettri  $^1\text{H}$  NMR di pirrolo (1), piridina (2) e pirrolidina (3) sono 2,82; 6,42 e 8,50 ppm. Attribuisce a ciascun composto eterociclico il proprio valore di chemical shift.



- A) 2.82 (1), 6.42 (2), 8.50 (3)      B) 2.82 (3), 6.42 (1), 8.50 (2)  
C) 2.82 (1), 6.42 (3), 8.50 (2)      D) 2.82 (3), 6.42 (2), 8.50 (1)

### 59. Soluzione

L'idrogeno alchilico sul C2 della pirrolidina ha un assorbimento calcolabile così:  
1,3 (H secondario) + 1,5 (N vicino) = 2,8 ppm. (risposte B e D)

Tra gli idrogeni aromatici (che a causa della corrente di anello assorbono tra 6.5 e 8), il chemical shift maggiore è da assegnare all'idrogeno nella posizione più povera di elettroni.

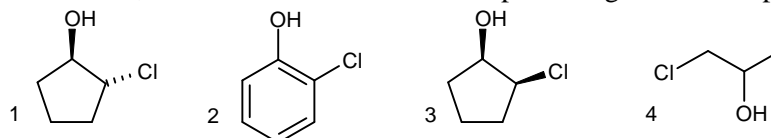
La piridina, fortemente disattivata nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica, non può donare gli elettroni di non legame all'anello (infatti è basica) e con l'elettronegatività dell'azoto fa affiorare cariche positive in orto e para. Ci si attende un assorbimento vicino a 8.

Il pirrolo è attivato nelle posizioni vicine all'azoto, infatti fa affiorare lì una parziale carica negativa che scherma l'idrogeno e lo fa assorbire a valori più bassi di 7.

Gli assorbimenti sino quindi: pirrolidina (2.82), pirrolo (6,42), piridina (8,50). (Risposta B)



60. Quali delle seguenti sostanze, se trattate con idruro di sodio possono generare un epossido?



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

### 60. Soluzione

L'eossido si può formare con una reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$  intramolecolare con  $\text{O}^-$  che spinge  $\text{Cl}^-$  fuori dalla molecola. Il requisito delle reazioni  $\text{S}_{\text{N}}2$  è che l'attacco avvenga da dietro sul carbonio che lega il cloro.

Questo è possibile solo nelle molecole 1 e 4.

(Risposta C)

La reazione è impossibile in 2 a causa dell'anello aromatico e in 3 per la posizione cis dei due sostituenti.



Soluzioni proposte da Mauro Tonellato