

Giochi della Chimica 2019

Problemi risolti – Fase regionale – Classe C

1. Secondo la teoria VSEPR, la geometria della molecola AsCl_3 è:

- A) trigonale planare
- B) a T
- C) trigonale bipyramidale
- D) nessuna delle precedenti opzioni è corretta

1. Soluzione

L'arsenico As è nel gruppo dell'azoto, quindi, anche senza usare la teoria VSEPR, sappiamo che AsCl_3 ha la stessa geometria di NH_3 : piramidale a base triangolare. (Risposta D)

2. Secondo la teoria VSEPR, quale delle seguenti affermazioni è ERRATA?

- A) gli angoli di legame in BF_3 sono maggiori di quelli in PF_3
- B) la geometria di ClF_5 è bipyramidale trigonale
- C) la geometria di una molecola con due coppie elettroniche di legame e due coppie libere è angolata
- D) SF_6 è una molecola apolare

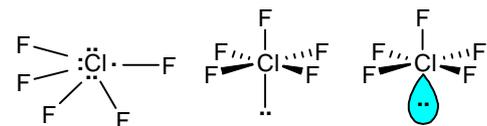
2. Soluzione

BF_3 è planare triangolare con angoli di 120° , mentre PF_3 (come NH_3) ha una struttura piramidale e, quindi, ha angoli più chiusi (A corretta).

Una molecola con 2 coppie elettroniche di legame e due di non legame è simile all' H_2O , angolata (C corretta).

SF_6 ha la struttura di un ottaedro regolare (6 elettroni, 6 legami), è simmetrica e quindi apolare (D corretta).

Rimane solo la risposta B (su ClF_5) che deve essere errata. Per verificarlo osserviamo che Cl ha 7 elettroni di valenza: 5 elettroni servono per legare 5 atomi di fluoro, i 2 elettroni rimasti costituiscono una coppia di non legame. In totale il cloro deve alloggiare 6 coppie di elettroni (cinque di legame e una di non legame)



e le dispone verso i vertici di un ottaedro regolare. La coppia di non legame occupa uno dei vertici (per esempio quello assiale in basso), sugli altri 5 vertici si dispongono gli atomi di fluoro. La molecola ha la struttura di una piramide a base quadrata (e non di una bipyamide trigonale). (Risposta B)

3. Aggiungendo una mole di sodio metallico in un recipiente contenente svariati litri d'acqua, si ottiene:

- A) una mole di O_2
- B) una mole di ioni H^+
- C) 0,5 moli di ioni Na^+
- D) una mole di ioni OH^-

3. Soluzione

Avviene la seguente reazione: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{calore}$

Quindi, una mole di Na metallico produce una mole di ioni OH^- . (Risposta D)

4. Le energie di ionizzazione di un elemento sono riportate di seguito:

1^a: 1251 kJ/mol 2^a: 2298 kJ/mol

3^a: 3822 kJ/mol 4^a: 5159 kJ/mol

5^a: 6542 kJ/mol 6^a: 9362 kJ/mol

7^a: 11018 kJ/mol 8^a: 33604 kJ/mol

9^a: 38600 kJ/mol 10^a: 43961 kJ/mol

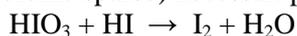
Dedurre il gruppo a cui appartiene l'elemento:

- A) 14
- B) 15
- C) 16
- D) 17

4. Soluzione

Notiamo che le energie di ionizzazione aumentano in modo modesto fino al 7° elettrone, ma per strappare l'8° l'aumento è del 300% (7^a: 11018 kJ/mol; 8^a: 33604 kJ/mol). Quindi, nel guscio di valenza, ci sono 7 elettroni e l'8° è nel guscio sottostante. L'atomo è del gruppo 17 (come F o Cl). (Risposta D)

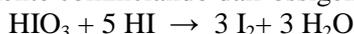
5. Indicare i coefficienti stechiometrici (in ordine sparso) necessari per bilanciare la seguente reazione:



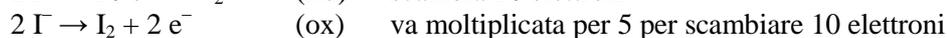
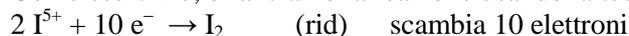
- A) 1, 1, 2, 3 B) 1, 5, 5, 7 C) 1, 3, 3, 5 D) 2, 3, 5, 5

5. Soluzione

La reazione può essere bilanciata velocemente cominciando dall'ossigeno e si ottiene:



Come esercizio, bilanciamo la reazione usando la tecnica delle due semireazioni:



Moltiplicando per 5 e sommando membro a membro si ottiene:



Bilanciando anche H_2O e dividendo tutti i coefficienti per 2 si ottiene:



6. Qual è la formula minima di un composto binario di azoto e ossigeno che contiene il 63,65% in massa di azoto?

- A) NO B) NO₂ C) N₂O D) N₂O₃

6. Soluzione

Se N è il 63,65% , O è la parte mancante al 100% cioè: $100 - 63,65 = 36,35\%$ in massa.

Le moli su 100 g sono: (N) $63,65/14 = 4,546$ mol; (O) $36,35/16 = 2,272$ mol.

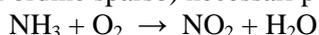
Per ottenere numeri piccoli e interi, dividiamo entrambi i valori per quello minore:

Le moli di N sono: $4,546/2,272 = 2$ mol. Le moli di O sono: $2,272/2,272 = 1$ mol

La formula minima è N₂O.

(Risposta C)

7. Indicare i coefficienti stechiometrici (in ordine sparso) necessari per bilanciare la seguente reazione:

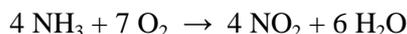


- A) 3, 4, 6, 7 B) 3, 3, 6, 7 C) 4, 4, 6, 7 D) 4, 4, 7, 7

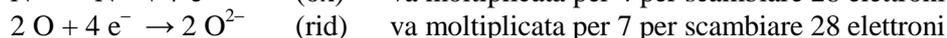
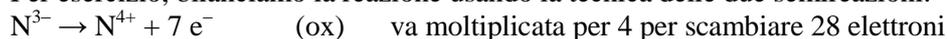
7. Soluzione

La reazione può essere bilanciata in modo diretto cominciando con H, poi N infine O dove si trova 7/2.

Moltiplicando tutto per due si ottiene



Per esercizio, bilanciamo la reazione usando la tecnica delle due semireazioni:



Moltiplicando per 4 e per 7 e sommando membro a membro si ottiene:



8. Determinare la formula minima di un composto che all'analisi elementare ha mostrato di contenere il 21,10% in massa di ossigeno e il 10,57% in massa di zolfo:

- A) MnSO₃ B) MnSO₄ C) PbSO₃ D) PbSO₄

8. Soluzione

L'esercizio si può risolvere in due modi: o partendo dalle risposte e cercando quale composto ha il 21,1% di O, o partendo dai dati e ottenendo la molecola finale.

Partendo dalle risposte: le masse atomiche sono: Mn(54,94), Pb(207,2), S(32,06), O(16), quindi le masse molecolari sono: MnSO₃(135), MnSO₄(151), PbSO₃(287,26), PbSO₄(303,26)

La percentuale di O è: nel primo $48/135 = 35,6\%$, nel secondo $64/151 = 42,4\%$, nel terzo $48/287,26 = 16,7\%$, nel quarto $64/303,26 = 21,1\%$

(Risposta D)

Partendo dai dati: dividendo la massa di O e S in 100 g per le rispettive masse atomiche si ottengono le moli di O e S su 100g: O: $21,1/16 = 1,319$ mol; S: $10,57/32,06 = 0,33$ mol;

Dividendo per il valore più piccolo si ottiene il rapporto in moli: O ($1,319/0,33 = 4$); S ($0,33/0,33 = 1$)

La molecola, quindi, contiene il gruppo SO₄ che rappresenta il $21,1 + 10,57 = 31,67\%$.

La % dell'atomo mancante è: $100 - 31,67 = 68,33\%$ e la sua massa è: $M_X = (M_{\text{SO}_4}/31,67) \cdot 68,33$

$M_X = (96,06/31,67) \cdot 68,33 = 207,2$ (che corrisponde al piombo). La molecola è PbSO₄. (Risposta D)

9. Il dottor McCoy sta analizzando un composto. Ha intuito che si tratta di un composto ionico e per confermare la sua teoria, decide di scioglierlo in un solvente. Qual è il solvente più opportuno?

- A) un solvente con costante dielettrica bassa
 B) un solvente con costante dielettrica alta
 C) un solvente con tensione di vapore bassa
 D) un solvente con tensione di vapore alta

9. Soluzione

Un composto ionico si scioglie in un solvente polare che sappia formare legami ione-dipolo più intensi di quelli ione-ione del cristallo. In acqua, per esempio, gli ioni positivi sono circondati da una sfera di molecole d'acqua orientate in modo da rivolgere la carica negativa del dipolo verso lo ione centrale. La carica dello ione si distribuisce sulla superficie della sfera di solvatazione ed è molto diluita (ha una bassa densità di carica).

La tensione di vapore del solvente è del tutto ininfluyente (C e D errate).

Il termine dielettrico si riferisce alla capacità di polarizzarsi di un materiale sottoposto ad un campo elettrico, quindi un solvente di sostanze ioniche deve avere un'alta costante dielettrica. (Risposta B)

Si poteva anche ragionare così: i composti dielettrici sono isolanti e l'acqua deve isolare uno dall'altro gli ioni positivi e negativi per impedire loro di aggregarsi e precipitare come cristalli.

10. Si consideri la reazione di equilibrio:



In un sistema chiuso vengono poste 1,00 mol di A e 1,20 mol di B. All'equilibrio il 90% di A è convertito in C. Qual è il rapporto in moli B:A nel sistema all'equilibrio?

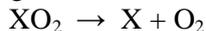
- A) 1,2 : 1 B) 0,2 : 1 C) 2 : 1 D) nessuna delle precedenti opzioni è corretta

10. Soluzione

Reazione data:	A	+	B	→	C
Moli iniziali	1		1,2		0
Moli finali	1-0,9		1,2-0,9		0,9
Moli finali	0,1		0,3		0,9

Il rapporto B/A è 0,3/0,1 = 3:1, quindi A, B, C sono errate. La risposta corretta è l'ultima. (Risposta D)

11. Un composto binario di un elemento X e ossigeno ha formula XO_2 . 106,6 g di questo composto sono decomposti in X e O_2 secondo la reazione:



Alla temperatura di 273 K e alla pressione di $1,01 \cdot 10^5$ Pa, tutto l'ossigeno prodotto da tale reazione occupa un volume di 33,6 L. Determinare il peso atomico dell'elemento X.

- A) 32,1 B) 39,1 C) 71,1 D) 91,2

11. Soluzione

Le moli di O_2 prodotte dalla reazione che corrispondono a quelle iniziali di XO_2 .

Le moli di O_2 (e di XO_2) si ottengono dalla legge dei gas: $n = PV/RT = (1 \cdot 33,6)/(0,0821 \cdot 273) = 1,5$ mol.

La massa molare di XO_2 è: $106,6/1,5 = 71,07$ g/mol.

La massa atomica di X è $71,07 - 32 = 39,07$ g/mol (che corrisponde a K). (Risposta B)

12. A 320 K la costante di equilibrio K_p della reazione: $NH_4Cl_{(s)} \rightarrow NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$ è $5,2 \cdot 10^9$ (esprimendo le pressioni in Pa). In un reattore chiuso, inizialmente a temperatura ambiente, viene inserito cloruro d'ammonio. Nel reattore viene fatto il vuoto e la temperatura è portata a 320 K. Calcolare la pressione totale che si raggiunge all'equilibrio se la quantità di cloruro d'ammonio è sufficientemente alta da non trasformarsi completamente nei prodotti.

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

12. Soluzione

La K di equilibrio della reazione è: $K = p_{NH_3} \cdot p_{HCl}$

Dato che le due molecole si formano in uguale quantità, le due pressioni parziali sono uguali:

$$K = p^2 \quad \text{da cui} \quad p = \sqrt{K} \quad p = \sqrt{5,2 \cdot 10^9} = \sqrt{52 \cdot 10^8} \quad p = 7,2 \cdot 10^4 \text{ Pa.}$$

La pressione totale è la somma delle due pressioni parziali: $P = 2p = 2 \cdot 7,2 \cdot 10^4 = 14,4 \cdot 10^4$ Pa

Quindi: $P = 1,4 \cdot 10^5$ Pa. (Risposta A)

13. Una soluzione è preparata mescolando 5,00 g di una soluzione al 10,00% di KCl con 8,00 g di una soluzione al 5,00% di NaCl. Calcolare la molalità di Cl^- nella soluzione finale.

- A) $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$
 B) $1,1 \text{ mol kg}^{-1}$
 C) $1,5 \text{ mol kg}^{-1}$
 D) $1,7 \text{ mol kg}^{-1}$

13. Soluzione

La massa molare di KCl è: $39,1 + 35,45 = 74,55 \text{ g/mol}$; le moli di KCl sono: $5 \cdot 0,1/74,55 = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

La massa molare di NaCl è: $22,99 + 35,45 = 58,44 \text{ g/mol}$; le moli di NaCl sono: $8 \cdot 0,05/58,44 = 6,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Le moli complessive di Cl^- sono: $6,71 \cdot 10^{-3} + 6,84 \cdot 10^{-3} = 13,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

L'acqua della soluzione è $(5 \cdot 0,9) + (8 \cdot 0,95) = 12,1 \text{ g}$

Le moli di Cl^- in 1 kg di acqua sono: $(13,55 \cdot 10^{-3} / 12,1) \cdot 10^3 = 1,1 \text{ mol/kg}$ (Risposta B)

14. 0,168 g di un composto contenente cloro ed ossigeno, Cl_2O_x , vengono decomposti producendo 0,080 g di $\text{Cl}_{2(g)}$. Stabilire la formula del composto.

- A) Cl_2O_3
 B) Cl_2O
 C) Cl_2O_7
 D) Cl_2O_5

14. Soluzione

Nel composto vi sono 0,08 g di Cl e 0,088 g di O ($0,168 - 0,08 = 0,088 \text{ g}$).

Le moli di Cl sono: $0,08/35,45 = 2,257 \text{ mmol}$. Le moli di O sono: $0,088/16 = 5,5 \text{ mmol}$.

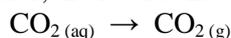
Per trovare il rapporto tra le moli dividiamo entrambi questi valori per il più piccolo:

Le moli di Cl sono $2,257/2,257 = 1 \text{ mol}$. Le moli di O sono $5,5/2,257 = 2,44 \text{ mol}$. La formula minima è $\text{ClO}_{2,44}$

Con due atomi di cloro nella molecola (raddoppiando i valori precedenti) otteniamo: $\text{Cl}_2\text{O}_{4,9}$

Questo valore è molto vicino a Cl_2O_5 . (Risposta D)

15. La concentrazione di CO_2 nell'aria è 0,039% v/v. Calcolare le moli di CO_2 sciolte in 1,00 L di acqua, in equilibrio con l'aria alla pressione atmosferica di $1,32 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. La costante di equilibrio della reazione



è $K_p = 2,90 \cdot 10^6 \text{ (Pa L mol}^{-1}\text{)}$.

- A) $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ B) $4,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ C) $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ D) $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

15. Soluzione

La pressione parziale della CO_2 nell'aria (p_{CO_2}) è: $1,32 \cdot 10^5 \cdot 0,039/100 = 51,48 \text{ Pa}$.

La K_p della reazione è: $K_p = p_{\text{CO}_2}/[\text{CO}_2]$ da cui si ricava la concentrazione in acqua della CO_2 :

$[\text{CO}_2] = p_{\text{CO}_2}/K_p = 51,48/2,90 \cdot 10^6 = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

(Risposta C)

16. Individuare la reazione di dismutazione:

- A) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 B) $\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$
 C) $2 \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$
 D) $2 \text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq}) + \text{OF}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$

16. Soluzione

La dismutazione è un'ossidazione-riduzione interna, nella quale una specie in parte si ossida e in parte si riduce.

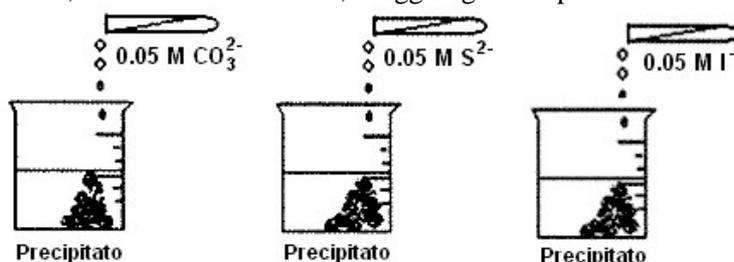
Nella prima reazione O_2 produce due composti, entrambi contengono O^{2-} , quindi l'ossigeno si è ridotto,

Nella seconda reazione Cl_2 produce due composti, entrambi contengono Cl^- , quindi il cloro si è ridotto.

Nella quarta reazione F_2 produce due composti, entrambi contengono F^- , quindi il fluoro si è ridotto.

Resta la terza reazione (C) dove NO_2 (N^{4+}) produce due composti azotati, uno contiene N^{3+} , l'altro contiene N^{5+} , quindi l'azoto si è in parte ridotto, in parte ossidato. (Risposta C)

17. A una soluzione 0,050 M di un catione X, si aggiungono rispettivamente le soluzioni indicate in figura:



Indicare il catione presente nella soluzione iniziale usando la tabella delle costanti di solubilità.

- A) Ag^+ B) Fe^{2+} C) Ba^{2+} D) Ca^{2+}

17. Soluzione

Dobbiamo individuare un catione che formi carbonati, solfuri e ioduri tutti e tre insolubili.

Ag^+ precipita in tutti e tre i casi: Ag_2CO_3 ($8,1 \cdot 10^{-12}$), Ag_2S ($6,0 \cdot 10^{-51}$) e AgI ($1,5 \cdot 10^{-16}$)

Fe^{2+} precipita solo in due casi: FeCO_3 ($3,5 \cdot 10^{-11}$), FeS ($6,0 \cdot 10^{-19}$)

Ba^{2+} precipita solo in un caso: BaCO_3 ($8,1 \cdot 10^{-9}$)

Ca^{2+} precipita solo in un caso: CaCO_3 ($3,8 \cdot 10^{-9}$)

Solo l'argento Ag^+ dà un precipitato in tutti e tre i casi.

(Risposta A)

18. Determinare per quale valore della concentrazione molare di B nell'equilibrio:



con $K_c = 0,25$ (espressa in concentrazioni molari), risulta $[\text{A}] = [\text{C}]$.

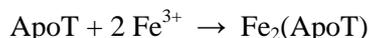
- A) 0,25 M B) 0,13 M C) 0,65 M D) 0,33 M

18. Soluzione

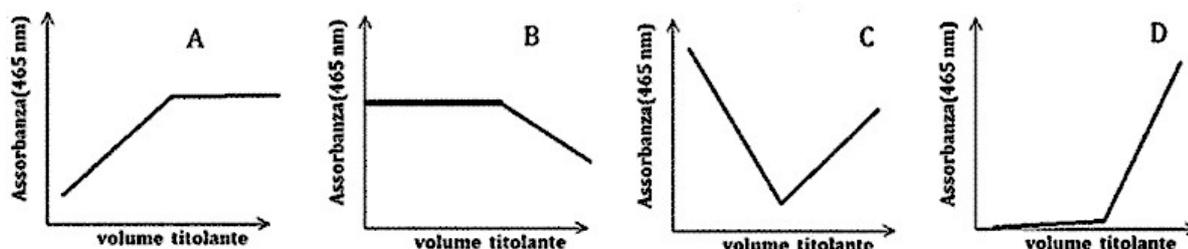
$K_c = \frac{[\text{B}][\text{C}]}{[\text{A}]}$ Se si pone $[\text{A}] = [\text{C}]$ si ottiene: $K_c = [\text{B}] = 0,25 \text{ M}$.

(Risposta A)

19. L'apotransferrina (ApoT), proteina che trasporta il ferro nel plasma delle cellule, viene titolata con una soluzione acquosa di FeCl_3 :



Mentre i due reagenti (ApoT e Fe^{3+}) sono incolore, il prodotto $\text{Fe}_2(\text{ApoT})$ è rosso e assorbe a 465 nm. Indicare quale delle curve riportate in figura mostra la variazione di assorbanza a 465 nm di una soluzione di ApoT in funzione del volume di titolante aggiunto (si trascuri la variazione di volume della soluzione).



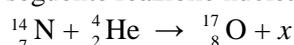
19. Soluzione

Se ApoT è incolore, l'assorbanza iniziale è bassa e aumenta gradualmente con la formazione del prodotto $\text{Fe}_2(\text{ApoT})$ rosso. Alla fine della titolazione non si forma altro composto colorato e, dato che il titolante aggiunto Fe^{3+} è incolore, l'assorbanza resta costante (trascurando la diluizione).

Questo andamento corrisponde al primo grafico.

(Risposta A)

20. Indicare la particella x che manca nella seguente reazione nucleare:



- A) elettrone B) protone C) neutrone D) fotone

20. Soluzione

La somma dei numeri di massa di partenza ($14 + 4 = 18$) ci fa capire che in ${}^{17}_8\text{O}$ manca un nucleone.

La somma dei protoni di partenza ($7 + 2 = 9$) ci fa capire che il nucleone perso è un protone dato che nell'ossigeno ci sono solo 8 protoni.

(Risposta B)

21. Calcolare il rapporto $[Cl^-]/[Br^-]$ in una soluzione ottenuta mescolando nell'ordine volumi uguali di una soluzione 0,100 M di NaCl, di una soluzione 0,100 M di NaBr e di una soluzione 0,200 M di $AgNO_3$.

- A) 123 B) 375 C) 545 D) 766

21. Soluzione

Avvengono due reazioni di precipitazione: $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$ e $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

Si possono scrivere le seguenti relazioni: $K_{ps AgBr} = [Ag^+][Br^-]$ e $K_{ps AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$

Ricavando $[Ag^+]$ da entrambe si ottiene: $[Ag^+] = K_{ps AgBr}/[Br^-]$ e $[Ag^+] = K_{ps AgCl}/[Cl^-]$

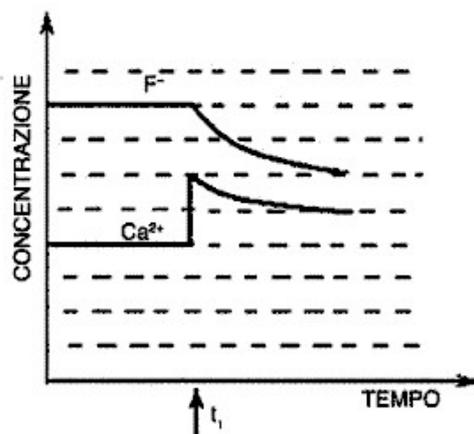
Dato che si tratta della stessa soluzione, $[Ag^+]$ è uguale nelle due espressioni quindi si può scrivere:

$$K_{ps AgBr}/[Br^-] = K_{ps AgCl}/[Cl^-] \quad \text{quindi} \quad [Cl^-]/[Br^-] = K_{ps AgCl}/K_{ps AgBr} = 1,8 \cdot 10^{-10}/3,3 \cdot 10^{-13}$$

$$[Cl^-]/[Br^-] = 1800/3,3 = 545.$$

(Risposta C)

22. A una soluzione satura di $CaF_2(s)$ viene aggiunto un solido al tempo t_1 . In base alla variazione delle concentrazioni ioniche in soluzione, riportate in figura, individuare il solido aggiunto.

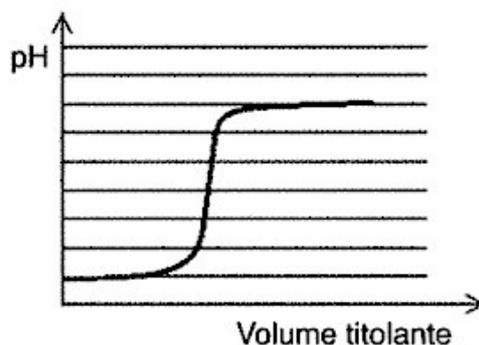


- A) $NaF_{(s)}$ B) $CaCl_{2(s)}$ C) $NaCl_{(s)}$ D) $KNO_{3(s)}$

22. Soluzione

Al tempo t_1 si osserva un aumento di due unità della concentrazione di Ca^{2+} che poi diminuisce man mano che precipita CaF_2 . L'unico sale che contiene calcio è $CaCl_2$. (Risposta B)

23. Quale titolazione presenta l'andamento del pH in funzione del volume di titolante indicato nella figura?



- A) una soluzione di HF titolata con una di NaOH
 B) una soluzione di NaOH titolata con una di HCl
 C) una soluzione di HCl titolata con una di NH_3
 D) una soluzione di HCl titolata con una di NaOH

23. Soluzione

Dato che la titolazione inizia a pH acido, il grafico si riferisce ad un acido titolato con una base (B errata).

Se fossero coinvolti acidi o basi deboli si formerebbe una soluzione tampone prima o dopo il punto equivalente, mentre qui il salto di pH è netto, quindi, un acido forte è titolato con una base forte. (Risposta D)

24. Una soluzione acquosa di cloruro di sodio è contenuta in un recipiente termostato il cui spazio di testa contiene aria. Mediante un materiale igroscopico (non in contatto con la soluzione) l'umidità dell'aria viene costantemente rimossa. Cosa è possibile che accada dopo un certo tempo?

- A) si formeranno dei cristalli di cloruro di sodio
- B) parte del cloruro di sodio passerà in fase vapore
- C) la concentrazione di cloruro di sodio nella soluzione diminuirà
- D) la massa della soluzione aumenterà

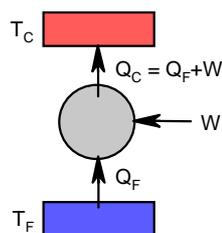
24. Soluzione

Il materiale igroscopico elimina il vapor d'acqua dall'aria di testa e l'acqua della soluzione deve evaporare per formare nuovo vapore e ristabilire la pressione di equilibrio. La soluzione diventa sempre più concentrata sino a divenire soprassatura e così precipiteranno cristalli di cloruro di sodio. (Risposta A)

25. Una macchina frigorifera lavora seguendo un ciclo di trasformazioni reversibili scambiando calore esclusivamente con due serbatoi di calore a temperatura T_C e T_F (con $T_{Calda} > T_{Fredda}$). Dopo aver svolto un numero intero di cicli, la macchina ha prelevato una quantità di calore Q_F (in valore assoluto) dal serbatoio di calore alla temperatura T_F , cedendo una quantità di calore Q_C (in valore assoluto) al serbatoio di calore alla temperatura T_C . Per far ciò, ha assorbito il lavoro W (in valore assoluto) dall'esterno. Quale delle seguenti affermazioni è vera?

- A) $Q_C = Q_F$; $W = 0$
- B) $Q_C = Q_F - W$
- C) $Q_C = Q_F + W$
- D) $Q_C + Q_F = W$

25. Soluzione



Una macchina frigorifera preleva calore dalla sorgente fredda per cederlo a quella calda, ma, dato che il calore non fluisce spontaneamente dal freddo al caldo (secondo principio), deve assorbire anche un certo lavoro W dall'esterno.

Dal primo principio sappiamo che $\Delta U = Q + W$ (calore assorbito + lavoro assorbito).

In un ciclo termodinamico vale: $\Delta U = 0$ quindi: $Q + W = 0$ $W = -Q$

Il lavoro assorbito deve essere uguale al calore ceduto.

Dato che W , Q_C e Q_F sono presi in valore assoluto: $W = Q_C - Q_F$. da cui: $Q_C = Q_F + W$

Il lavoro prelevato W deve essere smaltito cedendolo alla sorgente calda insieme al calore Q_F .

Alla sorgente calda viene ceduto un calore (Q_C) somma del calore prelevato dalla sorgente fredda (Q_F) e di quello che corrisponde al lavoro assorbito per svolgere il ciclo termodinamico (W). (Risposta C)

26. Quale tra le seguenti affermazioni può essere considerata uno dei principali vantaggi dei catalizzatori eterogenei rispetto a quelli omogenei?

- A) i catalizzatori eterogenei sono più facilmente separabili dai prodotti a reazione avvenuta
- B) i catalizzatori eterogenei sono più attivi
- C) i catalizzatori eterogenei sono attivi a temperatura più bassa
- D) i catalizzatori eterogenei non si disattivano mai

26. Soluzione

I catalizzatori eterogenei sono legati ad un supporto insolubile (ad es Pd/C) per cui, alla fine della reazione, si possono separare per semplice filtrazione e questo accelera di molto i tempi per isolare i prodotti di reazione.

I punti B, C, D sono, invece, del tutto errati. (Risposta A)

27. La decomposizione della vitamina B_{12} , la trasformazione dell'ergosterolo in vitamina D_2 , la trasformazione del 7-deidrocolesterolo in vitamina D_3 , sono tipici esempi di reazioni attivate dalla radiazione ultravioletta la cui velocità non è legata alla quantità di substrato reattivo, ma solo al fatto che l'energia luminosa abbia associata l'energia necessaria ad attivare la reazione. Ci si aspetta quindi che tali reazioni siano:

- A) enzimatiche
- B) del secondo ordine
- C) del primo ordine
- D) di ordine zero

27. Soluzione

Le reazioni del primo ordine ($v = k [S]$) e del secondo ordine ($v = k [S]^2$) hanno velocità di reazione che dipendono dalla concentrazione del substrato $[S]$.

Le reazioni di ordine zero ($v = k$) sono le uniche che non dipendono da $[S]$.

Quindi, le reazioni in questione sono di ordine zero.

(Risposta D)

28. Per una data reazione, in determinate condizioni, il valore del quoziente di reazione Q è maggiore del valore della costante di equilibrio K . Di conseguenza:

- A) si richiede l'aggiunta di un catalizzatore per aumentare il valore di K
- B) la reazione è in condizione di equilibrio
- C) la reazione procede prevalentemente da destra a sinistra
- D) la reazione non può in alcun modo raggiungere la condizione di equilibrio

28. Soluzione

Nella reazione $A \rightarrow B$ se il quoziente $Q = [B]/[A]$ è maggiore di $K = [B]/[A]$ significa che in quel momento $[B]$ è maggiore di quello che si avrebbe all'equilibrio. Dato che la reazione tende spontaneamente a raggiungere l'equilibrio, deve trasformare B in A , cioè deve spostarsi verso sinistra. (Risposta C)

29. Si determini la temperatura di ebollizione di una soluzione di iodio in benzene formata mescolando 500 g di benzene e 12,8 g di iodio, sapendo che la costante ebullioscopica del benzene è $2,53 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$, e che il benzene puro bolle a $80,10 \text{ }^\circ\text{C}$.

- A) $79,75 \text{ }^\circ\text{C}$
- B) $80,35 \text{ }^\circ\text{C}$
- C) $81,15 \text{ }^\circ\text{C}$
- D) $82,65 \text{ }^\circ\text{C}$

29. Soluzione

La massa molare di I_2 è: $2 \cdot 126,9 = 253,8 \text{ g mol}^{-1}$. Le moli di I_2 sono $12,8/253,8 = 5,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

La molalità della soluzione è: $m = \text{moli}_{(I_2)}/\text{kg}(\text{benzene}) = 5,04 \cdot 10^{-2}/0,5 = 0,1 \text{ mol/kg}$.

Sapendo che l'innalzamento ebullioscopico è $\Delta T = k \cdot m \cdot i$ (dove i è il numero di particelle in cui si dissocia la molecola in questione, nel caso dello iodio $i=1$), si ha $\Delta T = 2,53 \cdot 0,1 = 0,253 \text{ }^\circ\text{C}$

La temperatura di ebollizione è $T + \Delta T = 80,1 + 0,253 = 80,35 \text{ }^\circ\text{C}$. (Risposta B)

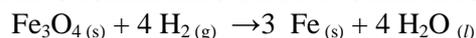
30. Calcolare il ΔG° a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ della reazione (da bilanciare): $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{Fe}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$

Le energie di Gibbs standard di formazione di Fe_3O_4 e di $\text{H}_2\text{O}(l)$ valgono $-1015,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- A) $67,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- B) $87,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- C) $107,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- D) $127,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

30. Soluzione

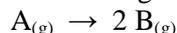
La reazione si bilancia in modo immediato cominciando dal Fe e continuando con O e H.



Per la legge di Hess: $\Delta G^\circ_{(\text{reazione})} = \sum \Delta G^\circ_{f(\text{prodotti})} - \sum \Delta G^\circ_{f(\text{reagenti})}$ $\Delta G^\circ_{(\text{reazione})} = (-4 \cdot 237,1) - (-1015,4)$

$\Delta G^\circ_{(\text{reazione})} = -948,4 + 1015,4 = +67 \text{ kJ/mol}$. (Risposta A)

31. La reazione di decomposizione di A in B, secondo la seguente reazione, è del primo ordine.



Sapendo che la concentrazione iniziale del reagente A è $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e dopo 50 minuti è $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, qual è la costante cinetica della reazione?

- A) $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- B) $3,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- C) $7,00 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- D) $9,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

31. Soluzione

La legge della cinetica del primo ordine è: $\ln(A_0/A) = k t$.

Si ricava: $k = \frac{\ln(A_0/A)}{t} = \frac{\ln(0,3/0,1)}{50 \cdot 60} = 3,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Risposta B)

32. A 298,15 K, il ΔG° di formazione di C (diamante) vale $2,90 \text{ kJ mol}^{-1}$, mentre le densità della grafite e del diamante sono di $2,25$ e $3,54 \text{ kg dm}^{-3}$, rispettivamente. A quale pressione le due forme allotropiche sono in equilibrio a questa temperatura?

- A) $3,5 \cdot 10^{13} \text{ Pa}$ B) $1,5 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ C) $5,5 \cdot 10^{13} \text{ Pa}$ D) $6,5 \cdot 10^{16} \text{ Pa}$

32. Soluzione

In questo esercizio conviene convertire le pressioni, nelle quattro risposte, da Pascal in atmosfere.

A ($\approx 10^8 \text{ atm}$); B ($\approx 10^4 \text{ atm}$); C ($\approx 10^8 \text{ atm}$); D ($\approx 10^{11} \text{ atm}$); si osserva che l'unica pressione sensata è quella intorno alle 10000 atm ($\approx 10^4 \text{ atm}$), le altre tre pressioni sono superiori a quelle presenti al centro della terra (dell'ordine dei milioni di atmosfere) per cui la sola risposta sensata è la B. (Risposta B)

Per esercizio, risolviamo comunque il problema.

Per comprimere la grafite serve un lavoro di volume: $P \Delta V$.

L'energia libera del processo, riferita ad una mole (ΔG°), è quindi: $\Delta G^\circ = P \Delta V_{\text{molare}}$ da cui: $P = \Delta G^\circ / \Delta V_{\text{m}}$.

Il volume molare si ottiene così: $d = m/V$ da cui: $V = m/d$ $V_{\text{molare}} = m_{\text{molare}}/d$

$V_{\text{m(diamante)}} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg} / 3,54 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 3,39 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. $V_{\text{m(grafite)}} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg} / 2,25 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

$\Delta V_{\text{m}} = 5,33 \cdot 10^{-6} - 3,39 \cdot 10^{-6} = 1,94 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

$P = \Delta G^\circ / \Delta V_{\text{m}} = 2,90 \cdot 10^3 / 1,94 \cdot 10^{-6} = 1,49 \cdot 10^9 \text{ Pa}$

(Risposta B)

33. Utilizzando i seguenti dati relativi alla reazione: $A + B \rightarrow C$

Determinare l'ordine di reazione rispetto ad A e B, e la costante cinetica.

[A] (mol dm^{-3})	[B] (mol dm^{-3})	velocità iniziale ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
$2,30 \cdot 10^{-4}$	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$
$4,60 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$
$9,20 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$

A) [A][B]; $r_A = (3,20 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1})$

B) [A][B]²; $r_A = (3,20 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1})$

C) [A]²[B]; $r_A = (3,20 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1})$

D) [A]²[B]²; $r_A = (3,20 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-3} \text{ dm}^9 \text{ s}^{-1})$

33. Soluzione

I tre dati di velocità vanno uniformati in $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e valgono: 5,25; 42,0; 168 (1 : 8 : 32).

Confrontando il 2° e 3° esperimento, si vede che, se raddoppia la concentrazione di A (con B costante), la velocità aumenta di 4 volte. Quindi, nell'espressione di velocità, A compare come [A]² cioè: $v = k [A]^2$.

Confrontando il 1° e 2° esperimento, si vede che, se raddoppiano sia A che B, la velocità aumenta di 8 volte.

Quindi, nell'espressione di velocità, che contiene [A]², B compare come [B] ($[2A]^2 [2B] = 8 [A]^2 [B]$)

L'espressione di velocità è quindi $v = k [A]^2 [B]$.

(Risposta C)

34. Un contenitore è diviso in due settori, A e B, da una parete scorrevole. La parete può scorrere SOLO in modo che il volume di A aumenti e quello di B diminuisca. La condizione di equilibrio si raggiunge quando:

- A) $P_A \geq P_B$ B) $P_A = P_B$ C) $P_A \leq P_B$ D) $P_A \geq 0$

34. Soluzione

Ci può essere equilibrio non solo quando $P_A = P_B$, ma anche quando $P_A < P_B$,

La parete, infatti, non può comprimere A.

(Risposta C)

35. Qual è il lavoro massimo che può esser fatto da una macchina termica che opera tra 500 e 200 K, se il calore assorbito a 500 K è 1,00 kJ?

- A) 300 cal B) 600 J C) 3,38 kJ D) 33,8 J

35. Soluzione

Il rendimento massimo di una macchina termica è il rendimento del ciclo di Carnot che dipende solo dalle due

temperature tra cui opera: $\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{500 - 200}{500} = 0,6$. Quindi il lavoro massimo ottenibile è il 60% del calore

assorbito a 500 K: $0,6 \cdot 1000 \text{ J} = 600 \text{ J}$.

(Risposta B)

36. Sciogliendo 54,0 g di un soluto non volatile in 150 g di acqua, la tensione di vapore diminuisce da 3168 Pa a 3062 Pa. Qual è la massa molare del soluto?

- A) 398 g mol⁻¹ B) 388 g mol⁻¹ C) 358 g mol⁻¹ D) 188 g mol⁻¹

36. Soluzione

Se il soluto non è volatile, fa diminuire la tensione di vapore del solvente in modo proporzionale alla sua frazione molare. $-\Delta P = x_{\text{soluto}} P_{\text{solvente}}$. In questo caso: $-\Delta P = x_s P_{\text{H}_2\text{O}}$.

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 3168 \text{ Pa}$; $-\Delta P = 3168 - 3062 = 106 \text{ Pa}$. Quindi $x_s = -\Delta P / P_{\text{H}_2\text{O}} = 106 / 3168 = 3,35 \cdot 10^{-2}$.

Le moli di H₂O sono: $n_{\text{H}_2\text{O}} = 150 / 18 = 8,33 \text{ mol}$

La frazione molare del soluto è: $x_s = n_s / (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_s)$ da cui: $n_s = x_s \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + x_s n_s$ $n_s(1-x_s) = x_s \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}$

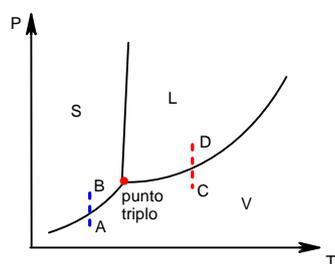
Le moli di soluto sono: $n_s = x_s \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} / (1-x_s)$ $n_s = 3,35 \cdot 10^{-2} \cdot 8,33 / (1-3,35 \cdot 10^{-2}) = 0,279 / 0,9665 = 0,288 \text{ mol}$.

La massa molare del soluto è: $54,0 / 0,288 = 188 \text{ g/mol}$. (Risposta D)

37. Comprimendo un certo gas a temperatura costante, si osserva la transizione diretta alla fase solida. Ciò vuol dire che la temperatura è:

- A) minore di quella di evaporazione B) minore di quella del punto triplo
C) maggiore di quella del punto triplo D) maggiore di quella del punto critico

37. Soluzione



Se la temperatura è inferiore a quella del punto triplo, la compressione di un gas produce una transizione diretta alla fase solida, come nella transizione $A \rightarrow B$ in figura.

A temperature maggiori del punto triplo, la compressione del gas produce una transizione alla fase liquida $C \rightarrow D$.

(Risposta B)

38. Si consideri il seguente schema di reazioni in serie:



Se all'inizio è presente il solo reagente A, come varia la concentrazione di P nel tempo?

- A) $[P] = [A]_0 (1 - e^{-k_A t})$ B) $[P] = [A]_0 e^{-kt}$ con $k = k_A + k_I$
C) $[P] = [A]_0 (1 - e^{-kt})$ con $k = k_A \cdot k_I$ D) $[P] = [A]_0 (1 - e^{-kt})$ con $k = k_A + k_I$

38. Soluzione

Il problema è stato annullato. Proviamo comunque a ragionarci. Se A si trasforma in P attraverso un intermedio instabile I, possiamo, in prima approssimazione, considerare la concentrazione dell'intermedio trascurabile e scrivere $A_0 = A + P$ e quindi $A = A_0 - P$. Se la reazione complessiva $A \rightarrow P$ segue una cinetica del primo ordine, possiamo scrivere $\ln A/A_0 = -kt$. Ponendo entrambi i membri come esponenti di e si ha $A/A_0 = e^{-kt}$ cioè: $(A_0 - P)/A_0 = e^{-kt}$ $1 - (P/A_0) = e^{-kt}$ $P/A_0 = 1 - e^{-kt}$ $P = A_0 \cdot (1 - e^{-kt})$. (Risposte C e D).

La k di velocità non può essere la somma delle due k parziali perché la velocità complessiva sarebbe maggiore di quelle parziali. Non può nemmeno essere il prodotto delle due velocità, dato che questo accade con le K di equilibrio. La k di velocità complessiva vale $k = k_A \cdot k_I / (k_A + k_I)$ infatti, se $k_A \ll k_I$ allora $k = k_A$, se $k_A = k_I$ allora $k = k_A/2$.

39. La decomposizione di N₂O₅ è un importante processo chimico che avviene nella troposfera. Esso avviene seguendo una cinetica del primo ordine con un tempo di dimezzamento di $2,05 \cdot 10^4 \text{ s}$. Quanto tempo è richiesto per ridurre la concentrazione di N₂O₅ in un certo campione al 60% del suo valore iniziale?

- A) 4 h e 12 min B) 1500 s C) 312 min D) 120 min

39. Soluzione

Il tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) di $2,05 \cdot 10^4 \text{ s}$ corrisponde a: $20500 / 60 = 342 \text{ min}$.

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

Trascorso $t_{1/2}$ si ha: $A_0/A = 2$ da cui si ottiene: $k = (\ln 2) / t_{1/2}$ $k = (\ln 2) / 342 = 2,0267 \cdot 10^{-3}$.

Quindi: $t = \ln(A_0/A) / k$ $t = (\ln 100/60) / (2,0267 \cdot 10^{-3}) = 253 \text{ min}$ (cioè 4 h e 13 min). (Risposta A)

40. Calcolare quanto calore bisogna fornire a un blocco di ghiaccio di 10 kg, inizialmente a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, per produrre acqua a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. La capacità termica specifica del ghiaccio è di $2,260\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$, quella dell'acqua è di $4,184\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$, il calore di fusione del ghiaccio è di $335,2\text{ kJ kg}^{-1}$.

- A) $6,09 \cdot 10^6\text{ J}$ B) $8,13 \cdot 10^6\text{ J}$ C) $9,09 \cdot 10^6\text{ J}$ D) $5,75 \cdot 10^6\text{ kJ}$

40. Soluzione

Calore per scaldare il ghiaccio da $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$Q_1 = c m \Delta t = 2,260 \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 10 = 0,226 \cdot 10^6\text{ J}$$

Calore latente di fusione

$$Q_2 = m q = 10 \cdot 10^3 \cdot 335,2 = 3,352 \cdot 10^6\text{ J}$$

Calore per scaldare l'acqua da $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$Q_3 = c m \Delta t = 4,184 \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 60 = 2,51 \cdot 10^6\text{ J}$$

Il calore totale è: $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 6,088 \cdot 10^6\text{ J}$.

(Risposta A)

41. A 400 K i composti A e B hanno una tensione di vapore di $25,6\text{ kPa}$ e $21,3\text{ kPa}$, rispettivamente.

Calcolare la composizione di una miscela ideale di A e B, a 400 K , sapendo che la tensione di vapore della miscela è di $23,6\text{ kPa}$.

A) $x_A = 0,43$; $x_B = 0,57$

B) $x_A = 0,54$; $x_B = 0,46$

C) $x_A = 0,61$; $x_B = 0,39$

D) $x_A = 0,72$; $x_B = 0,28$

41. Soluzione

La pressione totale è la somma delle due pressioni parziali $P = P_A + P_B$. Le pressioni parziali sono legate alla frazione molare e alla tensione di vapore dei liquidi puri $P_A = x_A p_A$ $P_B = x_B p_B$

Quindi si può scrivere $P = x_A p_A + x_B p_B$. Dato che $x_A + x_B = 1$ $x_B = 1 - x_A$ sostituendo si ha

$$P = x_A p_A + (1 - x_A) p_B \quad x_A p_A + p_B - x_A p_B = P \quad x_A (p_A - p_B) = P - p_B \quad x_A = (P - p_B)/(p_A - p_B)$$

$$x_A = (23,6 - 21,3)/(25,6 - 21,3) \quad x_A = 2,3/4,3 = 0,54.$$

(Risposta B)

42. Due gas ideali vengono mescolati a temperatura e pressione costanti. Cosa si può prevedere riguardo alla variazione delle proprietà termodinamiche del sistema a seguito del mescolamento?

A) $\Delta G < 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta S > 0$

B) $\Delta G > 0$; $\Delta H > 0$; $\Delta S = 0$

C) $\Delta G > 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta S > 0$

D) $\Delta G < 0$; $\Delta H < 0$; $\Delta S = 0$

42. Soluzione

Il mescolamento di due gas ideali è un fenomeno favorevole solo dal punto di vista del disordine cioè dell'entropia. L'entalpia di mescolamento è nulla perché non vi sono forze attrattive tra le molecole del gas.

Quindi in $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ abbiamo $\Delta G < 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta S > 0$.

(Risposta A)

43. Alla pressione di 100 kPa , il composto A si dissocia secondo la reazione:



con una variazione di entalpia di 100 kJ mol^{-1} . Alla temperatura di $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ il grado di dissociazione è 80% . A quale temperatura (circa) il grado di dissociazione è 91% ? La variazione di entalpia può essere considerata indipendente dalla temperatura.

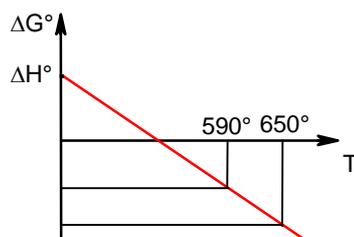
A) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$

B) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

C) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$

D) $650\text{ }^{\circ}\text{C}$

43. Soluzione



Dato che ΔH° è maggiore di zero (100 kJ/mol), mentre a $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ la reazione è favorevole e quindi ha $\Delta G^{\circ} < 0$, il grafico dell'equazione $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ (mostrato qui a lato), ha pendenza negativa. Il ΔG° diventa sempre più favorevole all'aumentare di T . Se la reazione ha una dissociazione dell' 80% a $590\text{ }^{\circ}\text{C}$, avrà una dissociazione maggiore (91%) ad una temperatura maggiore.

La sola T maggiore di $590\text{ }^{\circ}\text{C}$, nelle risposte, è $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(Risposta D)

Per esercizio, risolviamo comunque il problema che è basato sulla relazione tra T , ΔG° e K_{eq} cioè è basato sulle due relazioni:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad \text{e} \quad \Delta G^{\circ} = -RT \ln K.$$

Dato che il ΔS è costante ($-\Delta S$ è la pendenza della retta), lo esplicitiamo per le due condizioni di reazione alle due temperature T_1 ($\alpha = 0,8$) e T_2 ($\alpha = 0,91$).

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} = \frac{\Delta H - \Delta G_2}{T_2} \quad \text{Sostituendo } \Delta G^\circ \text{ con l'espressione } \Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ si ottiene:}$$

$$\frac{\Delta H + RT_1 \ln K_1}{T_1} = \frac{\Delta H + RT_2 \ln K_2}{T_2} \quad \frac{\Delta H}{T_1} + R \ln K_1 = \frac{\Delta H}{T_2} + R \ln K_2 \quad \frac{\Delta H}{T_2} = \frac{\Delta H}{T_1} + R \ln \frac{K_1}{K_2}$$

In questa equazione la sola incognita è T_2 . Infatti $T_1 = 590^\circ + 273 = 863 \text{ K}$. K_1 e K_2 si possono calcolare.

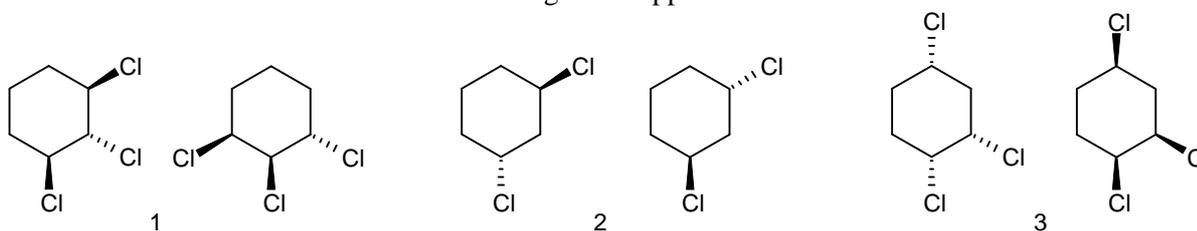
Nella reazione: $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$
 moli all'equilibrio $1-\alpha \quad \alpha \quad \alpha$ quindi le moli totali sono: $1-\alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$

$$K = \frac{p_B p_C}{p_A} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} P \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} P}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P} = \frac{\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

$$K_1 = (0,8^2/1-0,8^2) P = (0,64/0,36) P = 1,78 P \quad K_2 = (0,91^2/1-0,91^2) P = (0,828/0,172) P = 4,81 P$$

$$\text{Sostituendo: } \frac{10^5}{T_2} = \frac{10^5}{863} + 8,31 \ln \frac{1,78P}{4,81P} \quad \frac{10^5}{T_2} = 107,6 \quad T_2 = \frac{10^5}{107,6} = 929 \text{ K (656 }^\circ\text{C)}. \quad (\text{Risposta D})$$

44. Definire le relazioni stereochimiche tra le seguenti coppie di strutture:



- A) 1: enantiomeri; 2: diastereoisomeri; 3: equivalenti
 B) 1: equivalenti; 2: enantiomeri; 3: diastereoisomeri
 C) 1: diastereoisomeri; 2 e 3: enantiomeri
 D) 1: diastereoisomeri; 2: enantiomeri; 3: equivalenti

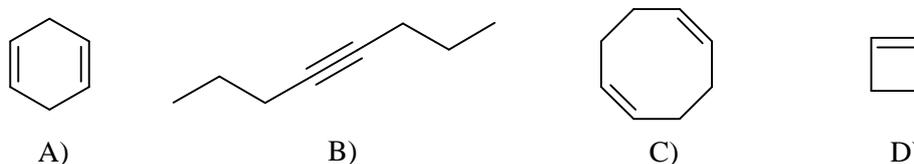
44. Soluzione

Nessuna delle tre coppie è composta da molecole sovrapponibili (equivalenti), così possiamo escludere le risposte A, B e D. Resta solo la risposta C.

Nella coppia 1, i primi due clori da destra hanno configurazioni speculari, il terzo è sempre rivolto in alto, quindi le due molecole non sono speculari, ma sono diastereoisomeri (C esatta).

In entrambe le coppie 2 e 3, ogni cloro sulla prima molecola ha una configurazione speculare rispetto alla seconda. Le due coppie sono formate da molecole speculari, cioè enantiomeri (C esatta). (Risposta C)

45. Un idrocarburo reagisce con due equivalenti di H_2 per idrogenazione catalitica. Lo stesso composto produce solo butandiale per ozonolisi in condizioni riducenti. Individua l'idrocarburo tra i seguenti composti.



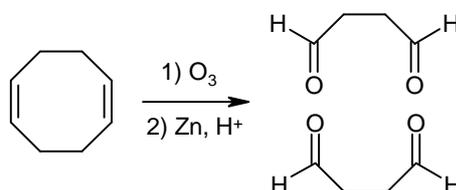
45. Soluzione

Solo le molecole A, B e C, che hanno due doppi legami o un legame triplo, consumano due equivalenti di H_2 per idrogenazione catalitica (D errata).

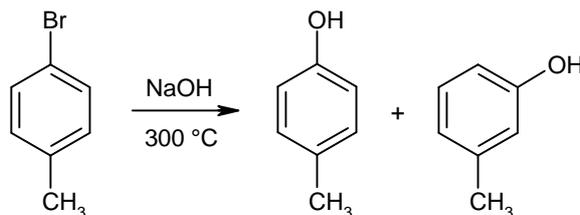
Il composto A per ozonolisi riduttiva forma propandiale (A errata).

Il composto B è un alchino e per ozonolisi si spezza in due acidi carbossilici uguali di acido butanoico (B errata).

Resta il composto C che per ozonolisi riduttiva forma due molecole identiche di butandiale. (Risposta C)



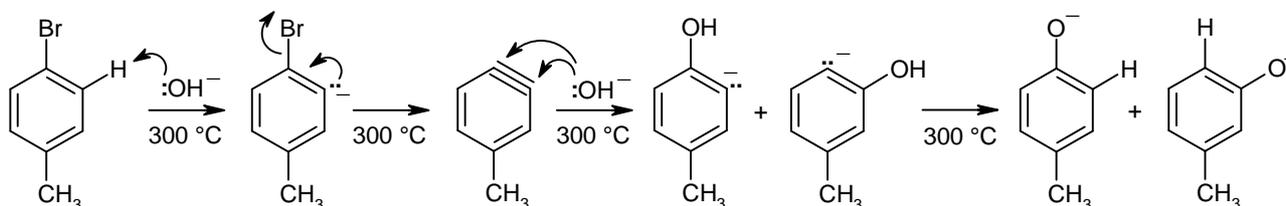
46. Perché la reazione di sostituzione nucleofila aromatica del p-bromotoluene con NaOH a 300 °C produce una miscela di para e meta-metilfenolo?



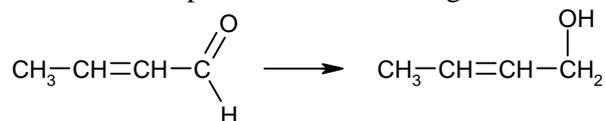
- A) il meccanismo prevede la formazione di un intermedio carbocationico bidentato
 B) il meccanismo prevede la formazione di un intermedio reattivo con triplo legame
 C) il meccanismo prevede una trasposizione del bromo al carbonio adiacente
 D) l'alta temperatura genera un equilibrio di isomerizzazione del p-metilfenolo formato

46. Soluzione

In condizioni molto basiche per OH^- e ad alta temperatura la molecola di para-bromotoluene può subire una sostituzione formando para-metilfenolo, ma può anche subire un'eliminazione di HBr se l' OH^- strappa l'idrogeno sul carbonio adiacente al bromo reso più acido dall'effetto induttivo del bromo. Il carbanione che si forma espelle Br^- formando un intermedio con un triplo legame anomalo nel quale il terzo legame è realizzato dai lobi sp^2 esterni all'anello. Questo intermedio è chiamato benzino e può essere attaccato da OH^- su entrambi i carboni del triplo legame formando sia il para che il meta-metilfenolo. (Risposta B)



47. Quale agente riducente deve essere usato per fare avvenire la seguente reazione?



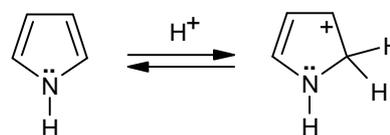
- A) NaBH_4 B) H_2 , nickel Raney C) Ag_2O , NH_3 D) Na , $\text{NH}_3(l)$

47. Soluzione

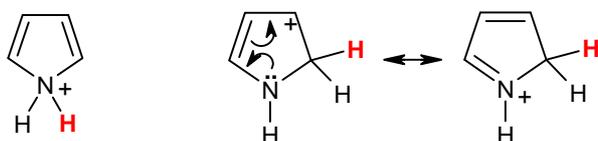
Il nichel Raney libera H_2 e riduce i doppi legami. Il reattivo $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NH}_3$ non è riducente. Il reattivo $\text{Na}/\text{NH}_3(l)$ è un riducente usato per ridurre gli alchini ad alcheni trans. NaBH_4 riduce le aldeidi e i chetoni ad alcoli senza ridurre i doppi legami. (Risposta A)

48. Quale delle seguenti affermazioni spiega perché il pirrolo in condizioni acide viene protonato sul C-2 piuttosto che sull'azoto?

- A) la protonazione dell'azoto è stericamente impedita
 B) la presenza di un idrogeno sull'azoto ne impedisce la protonazione
 C) l'ibridazione sp^2 dell'azoto rende il doppietto elettronico poco disponibile
 D) lo ione che si forma è stabilizzato dalla risonanza



48. Soluzione



Il pirrolo non è basico perché il doppietto di elettroni dell'azoto è impegnato nella risonanza che rende il pirrolo aromatico (C errata).

Quando il pirrolo si protona perde l'aromaticità.

Se la protonazione avvenisse sull'azoto, questo non avrebbe più orbitali disponibili e non sarebbe stabilizzato per risonanza. La protonazione sul C-2, invece, forma una carica positiva che può giungere, per risonanza, fino all'azoto. (Risposta D)

49. La metilazione esauriente seguita da idrolisi acida di un campione di destrano, un polisaccaride ramificato, fornisce:

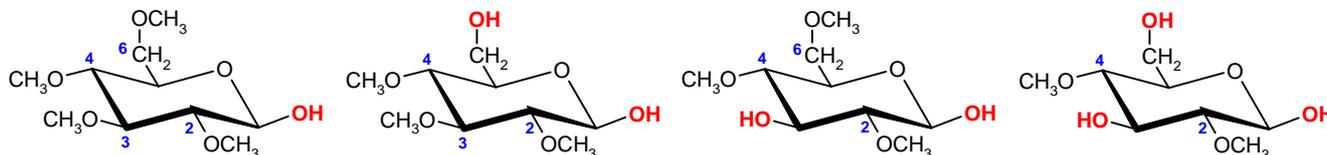
2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosio, 2,3,4-tri-O-metil-D-glucosio,
 2,4,6-tri-O-metil-D-glucosio, 2,4-di-O-metil-D-glucosio.

Quali legami glicosidici uniscono le unità di glucosio tra loro nel destrano?

- A) 1-3 e 1-6 B) 2-3 e 2-6 C) 1-5 e 1-6 D) 1-4 e 1-5

49. Soluzione

Le quattro molecole descritte dal problema sono le seguenti:



Gli OH non metilati (mostrati in rosso) sono quelli che erano impegnati in legami nel destrano.

Il primo glucosio era legato solo sul C-1, quindi era un glucosio terminale.

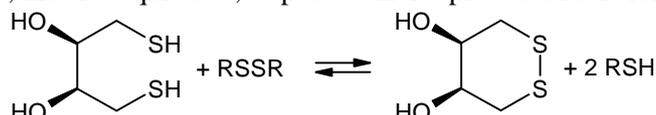
Il secondo glucosio era legato su C-1 e C-6, il terzo era legato su C-1 e C-3 e, quindi, erano interni alla catena

Il quarto era legato su C-1, C-3 e C-6 e, quindi, si trovava in un punto di ramificazione.

Il destrano forma catene con legami 1-3 e 1-6 con ramificazioni sul C-3 o sul C-6.

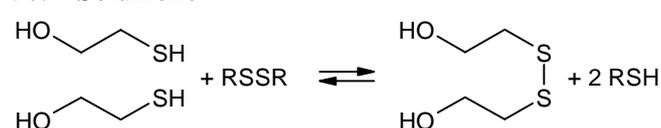
(Risposta A)

50. Sia il ditiotreitolo e che il 2-mercaptoetanolio ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) riducono i ponti disolfuro, ma l'equilibrio della reazione del ditiotreitolo, mostrato qui sotto, è spostato molto più a destra. Perché?



- A) i due gruppi ossidrilici del ditiotreitolo favoriscono la reazione di riduzione
 B) il 2-mercaptoetanolio è meno solubile del ditiotreitolo nelle condizioni di reazione
 C) si forma un composto ciclico a sei termini, particolarmente stabile
 D) si forma un composto achirale

50. Soluzione



La reazione è più spostata a destra sia perché il composto ciclico a sei termini è stabile, sia per motivi entropici, perché da due molecole se ne ottengono tre. Inoltre i due atomi di zolfo che formano il nuovo ponte disolfuro

possono reagire in modo più efficiente perché sono già vicini appartenendo ad una sola molecola. (Risposta C)

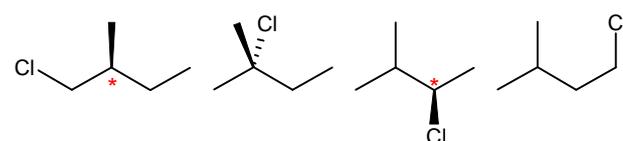
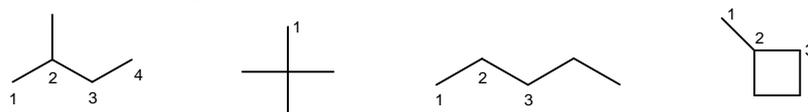
51. Quale idrocarburo di formula C_5H_{12} genera solo 4 prodotti di monoclorurazione, di cui due chirali e due achirali?

- A) 2-metilbutano B) 2,2-dimetilpropano C) pentano D) metilciclobutano

51. Soluzione

Nella figura qui sotto, i punti di sostituzione con cloro che danno prodotti diversi sono stati indicati con numeri.

Solo nelle molecole A e D si formano quattro diversi prodotti monoclorurati.



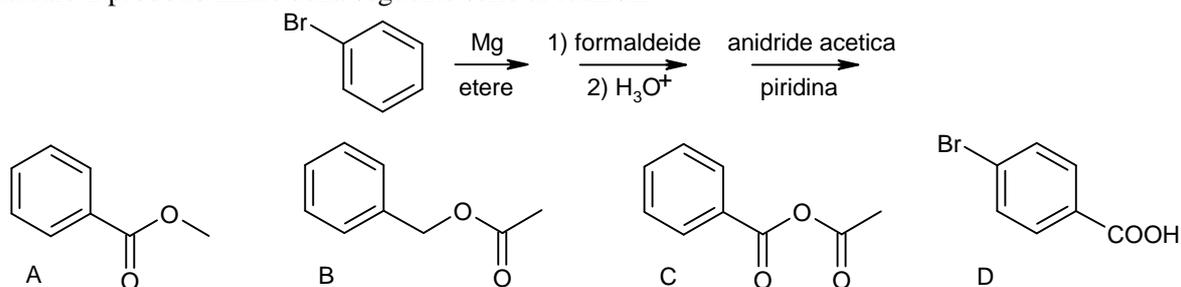
Nella molecola A la sostituzione nei punti 1 e 3 forma due composti chirali (il primo è chirale sul C-2, l'altro sul C-3). La sostituzione nei punti 2 e 4 forma due composti achirali (in 2, accanto al Cl, restano due metili; in 4, accanto al Cl, restano due atomi di H).

Nella molecola D la sostituzione su 1, 2 e 4 forma tre composti achirali (su 1 perché restano due H, su 2 e su 4 per la simmetria dell'anello). E' chirale solo il cloroderivato in posizione 3.

Quindi solo la molecola A ha le proprietà richieste.

(Risposta A)

52. Indicare il prodotto finale della seguente serie di reazioni

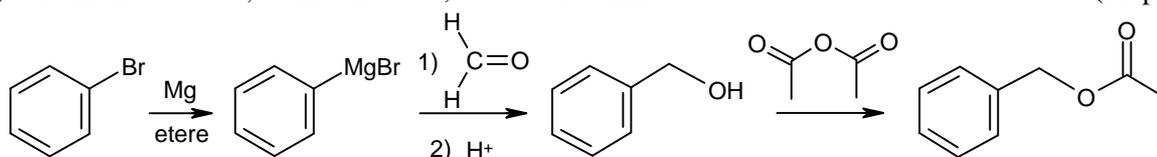


52. Soluzione

Il bromobenzene, reagendo con Mg/etere forma un reattivo di Grignard che con formaldeide forma alcol benzilico.

Questo, con anidride acetica, forma un estere, acetato di benzile.

(Risposta B)



53. Gli idrogeni metilici delle 2- e 4-metil-piridine hanno un'acidità insolitamente alta ($10^{-35} < K_a < 10^{-32}$). Individuare la spiegazione più corretta. Le rispettive basi coniugate sono stabilizzate:

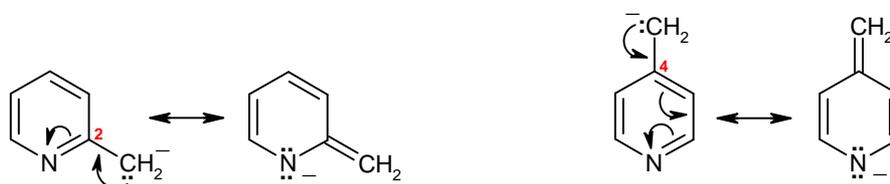
- A) dalla formazione di dimeri ciclici
 B) da effetti elettronici induttivi e di risonanza
 C) da effetti elettronici induttivi
 D) da effetti sterici

53. Soluzione

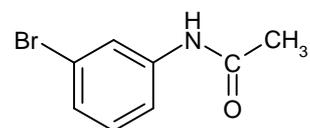
L'acidità di una molecola è tanto più alta quanto più stabile è l'anione che si forma quando perde H^+ .

Nelle 2 e 4-metilpiridine, l'azoto può stabilizzare la carica negativa per risonanza.

(Risposta B)



54. La 3-bromoacetanilide si prepara dal benzene tramite quattro reazioni le cui condizioni sono riportate sotto. In quale sequenza vanno applicate le reazioni?

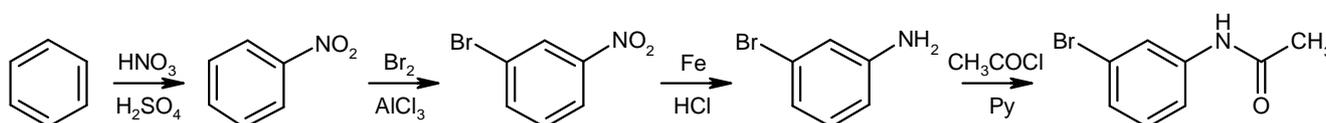


- a: $Br_2, AlCl_3$ b: Fe, HCl c: HNO_3, H_2SO_4 d: CH_3COCl , piridina
 A) c, b, a, d B) a, c, b, d C) c, b, d, a D) c, a, b, d

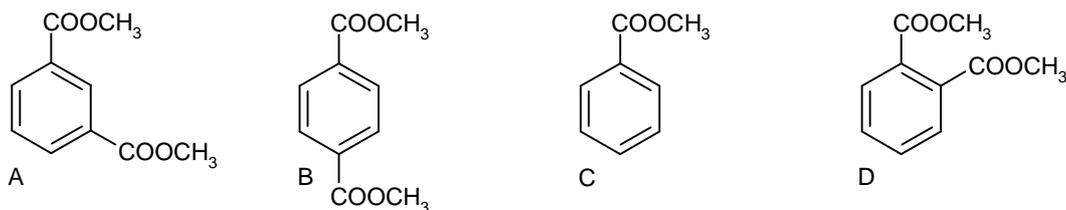
54. Soluzione

Entrambi i sostituenti, il bromo e l'azoto ammidico, sono orto-para orientanti, nessuno dei due è in grado di imporre l'orientazione meta necessaria per questa sintesi. L'azoto, però, viene introdotto nell'anello come nitrogruppo, disattivante e meta orientante. La formazione dell'intermedio nitrobenzene ci dà l'occasione per realizzare la bromurazione in meta. Le prime due reazioni della sintesi, quindi, sono nitratura (c) e alogenazione (a).

(Risposta D)

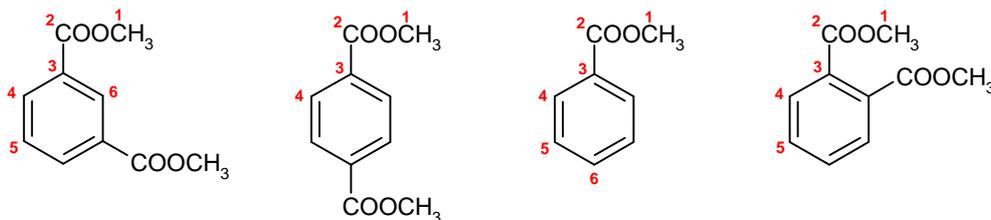


55. Quale delle seguenti molecole mostra 5 segnali nello spettro ^{13}C NMR (disaccoppiato dal protone)?



55. Soluzione

Gli spettri ^{13}C NMR sono sempre disaccoppiati dal protone. Nella figura sono indicati i carboni magneticamente diversi nelle quattro molecole. I carboni non numerati sono identici ad un altro carbonio. La molecola D ha 5 carboni magneticamente diversi che quindi producono 5 segnali diversi nello spettro ^{13}C NMR. (Risposta D)



56. Individua quali dei seguenti composti puri (o miscele) hanno attività ottica diversa da zero:

- 1) (S,S)-2,3-butandiolo;
- 2) composto meso;
- 3) miscela 1:1 di L e D-glucosio;
- 4) miscela 2:1 di isopropanolo e 3-pentanolio;
- 5) miscela 1:1 di α -D-galattosio e β -D-galattosio.

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

56. Soluzione

Le prime due molecole (1) e (2) sono illustrate qui a fianco. La prima molecola è otticamente attiva, mentre la seconda è una molecola meso, cioè è inattiva perché ha un piano di simmetria e i due centri stereogenici sono speculari tra loro.

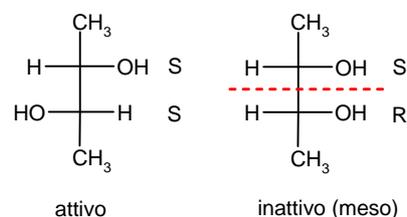
La miscela (3) di L e D-glucosio contiene un'uguale quantità di due enantiomeri, quindi è una miscela racemica. Le attività ottiche dei due enantiomeri sono una opposta all'altra e si cancellano a vicenda. La soluzione è otticamente inattiva.

La miscela (4) contiene due composti inattivi e la soluzione è inattiva.

La miscela (5) contiene i due anomeri α e β del D-galattosio che tra loro non sono enantiomeri, ma diastereoisomeri (differiscono per la configurazione di un solo centro chirale), quindi hanno attività ottiche diverse che non si cancellano tra loro e la soluzione è otticamente attiva.

Le due soluzioni otticamente attive sono quelle preparate con i composti (1) e (5).

(Risposta C)



57. Cosa si intende per reazioni stereoselettive?

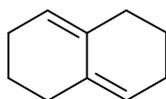
- A) reazioni che, partendo da un determinato stereoisomero del reagente, formano uno specifico stereoisomero del prodotto
- B) reazioni che portano alla formazione preferenziale di uno stereoisomero rispetto a quelli che si potrebbero formare
- C) reazioni che portano alla formazione del prodotto con minore ingombro sterico
- D) reazioni che portano alla formazione di uno specifico isomero costituzionale

57. Soluzione

Le reazioni stereoselettive portano alla formazione preferenziale di uno stereoisomero come, per esempio, l'idrogenazione catalitica degli alchini che forma preferenzialmente alcheni cis.

(Risposta B)

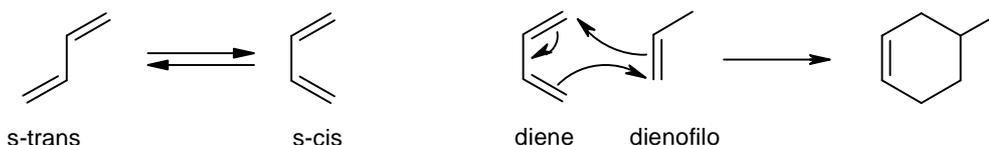
58. Per quale motivo il diene riportato sotto non subisce la reazione di Diels-Alder?



- A) per l'assenza di gruppi elettron-donatori sul diene
 B) perché il diene non riesce a disporsi in conformazione s-cis
 C) perché il diene è ciclico
 D) perché il diene non è coniugato

58. Soluzione

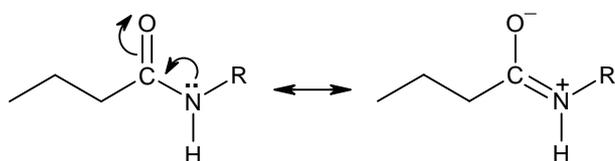
Un diene può dare la reazione di cicloaddizione di Diels-Alder solo se assume la conformazione s-cis (sigma cis), cioè se dispone i doppi legami dalla stessa parte rispetto al legame sigma centrale. Solo così i due doppi legami possono interagire con il doppio legame del dienofilo. La conformazione s-cis è meno stabile di quella s-trans e quindi, in generale, questo conformero è presente in piccola quantità. La molecola data però è bloccata nella forma s-trans e quindi la forma s-cis è del tutto assente. (Risposta B)



59. Individuare la spiegazione che giustifica la minore basicità delle ammidi (RCONH_2) rispetto alle corrispondenti ammine (RNH_2).

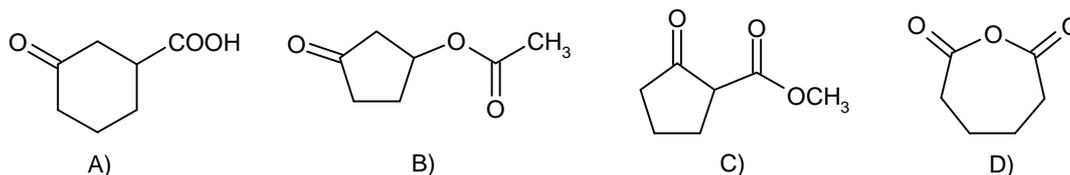
- A) sull'azoto ammidico, al contrario di quello amminico, non è presente un doppietto elettronico
 B) l'ossigeno carbonilico instaura legami idrogeno intermolecolari che diminuiscono la forza basica del doppietto elettronico dell'azoto ammidico
 C) l'effetto elettron-donatore del carbonile diminuisce la disponibilità del doppietto elettronico sull'azoto ammidico
 D) l'effetto coniugativo del doppietto elettronico sull'azoto ammidico ne diminuisce la disponibilità verso gli acidi

59. Soluzione

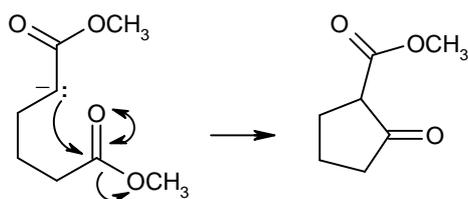


Il doppietto di non legame dell'azoto è impegnato nella risonanza col carbonile e quindi è molto meno disponibile per legare H^+ . (Risposta D)

60. La condensazione di Dieckmann (reazione di Claisen intramolecolare) dell'esandioato dimetilico genera un prodotto ciclico con formula molecolare $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$: individuare la struttura di questo composto.



60. Soluzione



Nella condensazione di Claisen, il carbonio in alfa di un estere perde un H^+ , si trasforma in anione e attacca il carbonile di un altro estere dal quale poi uscirà l'alcol.

In questo caso i due gruppi funzionali sono sulla stessa molecola e chiudono un anello a 5 termini.

Si forma la molecola C.

(Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato