

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 bipiramidale
- D) nessuna delle precedenti opzioni è corretta

1. Soluzione

L'arsenico As è nel gruppo dell'azoto, quindi, anche senza usare la teoria VSEPR, so che AsCl_3 ha la stessa geometria di NH_3 : piramide 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 bipiramidale 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

La risposta A è esatta, infatti BF_3 è planare triangolare a 120° mentre PF_3 (come NH_3) ha una struttura piramidale con angoli più chiusi.

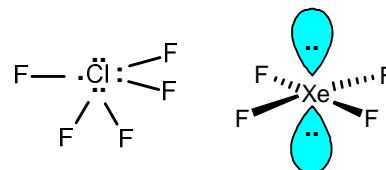
La risposta C è esatta, infatti descrive una molecola simile ad H_2O , angolata.

La risposta D è esatta: SF_6 è un ottaedro regolare (6 e, 6 legami) e, per questioni di simmetria, è apolare. Rimane la risposta B (su ClF_5) che deve essere errata.

Per verificarlo osserviamo che Cl ha 7 elettroni di valenza.

Lega 5 atomi di fluoro e così resta una coppia di elettroni di non legame. Quindi vi sono 5 coppie di legame e 1 coppia di non legame, in totale 6. La struttura complessiva è quella di un ottaedro nella

quale un vertice ospita la coppia di non legame. La struttura che si ottiene, quindi, è quella di una piramide a base quadrata (e non di una bipiramide trigonale). La risposta è errata. (Risposta B)



3. Aggiungendo una mole di sodio metallico a 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

La reazione che si realizza è $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2$

Quindi da una mole di Na metallico si forma una mole di 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

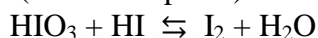
Dedurre il gruppo a cui appartiene l'elemento:

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

4. Soluzione

Le energie di ionizzazione aumentano in modo modesto fino al 7° elettrone, ma per strappare l'8° si nota che 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)

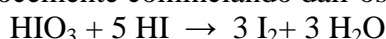
5. Indicare i coefficienti stechiometrici (in ordine sparso) necessari per bilanciare la seguente reazione:



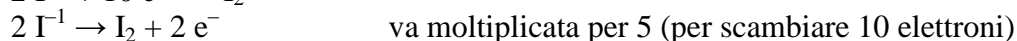
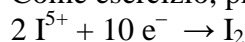
- A) 1, 1, 2, 3
 B) 1, 5, 5, 7
 C) 1, 3, 3, 5
 D) 2, 3, 5, 5

5. Soluzione

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



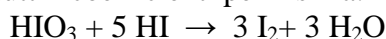
Come esercizio, proviamo a bilanciarla anche con le due semireazioni:



Moltiplicando per 5 e poi sommando le due reazioni si ottiene:



Bilanciando anche H₂O e dividendo tutti i coefficienti per 2 si ha:



La reazione è identica a quella ottenuta di getto. I coefficienti sono 1, 3, 3, 5. (Risposta C)

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 36,35% in massa.

Troviamo il corrispettivo in moli su 100 g.

Per N: 63,65/14 = 4,546 mol

Per O: 36,35/16 = 2,272 mol

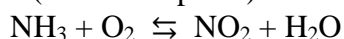
Per trovare un rapporto tra numeri interi e piccoli, divido entrambi i valori per quello minore:

Per N: 4,546 / 2,272 = 2. Per O: 2,272 / 2,272 = 1

La formula minima è quindi N₂O.

(Risposta C)

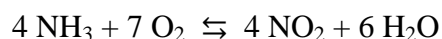
7. Indicare i coefficienti stechiometrici (in ordine sparso) necessari per bilanciare la seguente reazione:



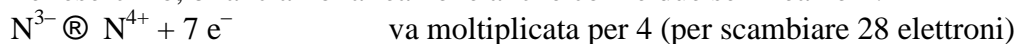
- A) 3, 4, 6, 7
 B) 3, 3, 6, 7
 C) 4, 4, 6, 7
 D) 4, 4, 7, 7

7. Soluzione

La reazione è semplice e può essere bilanciata in modo diretto cominciando con H, poi N infine O dove si trova 7/2. Moltiplicando tutto per due si ottiene

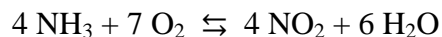


Per esercizio, bilanciamo la reazione anche con le due semireazioni:



$2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$ va moltiplicata per 7 (per scambiare 28 elettroni)

Moltiplicando per 4 e per 7 e poi sommando le due reazioni si ottiene:



In ogni caso i coefficienti sono 4,4,6,7.

(Risposta C)

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) MnSO_3
- B) MnSO_4
- C) PbSO_3
- D) PbSO_4

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 molari sono Mn(54,94), Pb(207,2), S(32,06), O(16), quindi le masse molecolari sono $\text{MnSO}_3(135)$, $\text{MnSO}_4(151)$, $\text{PbSO}_3(287,26)$, $\text{PbSO}_4(303,26)$

La percentuale di O nel primo è $48/135 = 35,6\%$, 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 le masse (g/100g) per le rispettive masse atomiche si hanno le moli su 100g di O e S: O: $21,1/16 = 1,319$ mol; S: $10,57/32,06 = 0,33$ mol;

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

La molecola contiene quindi il gruppo SO_4 che rappresenta il $21,1 + 10,57 = 31,67\%$; l'atomo mancante è il 68,33% (la differenza a 100) e ha una massa di $(m(\text{SO}_4)/31,67) \cdot 68,33 = 96,06 \cdot 68,33/31,67 = 207,2$ che corrisponde alla massa del piombo. La molecola è quindi PbSO_4 .

(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 che esistevano nel cristallo. In acqua, per esempio, gli ioni positivi sono circondati da un insieme di molecole d'acqua orientate in modo da rivolgere la carica negativa del dipolo verso lo ione centrale. La carica positiva dello ione si distribuisce così sulla superficie di una grossa sfera di solvatazione ed è molto diluita (ha una bassa densità di carica superficiale). 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

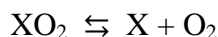
10. Soluzione

Se il 90% di A si trasforma, 0,9 moli di A reagiscono con 0,9 moli di B per formare 0,9 di C.

All'equilibrio avremo quindi 0,1 moli di A, 0,3 moli di B e 0,9 moli di C.

Il rapporto B/A è 3, quindi 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

Dalla legge dei gas ricavo le moli di O_2 prodotte dalla reazione (che corrispondono a quelle di XO_2):

$$n = PV/RT = 1 \cdot 33,6/0,0821 \cdot 273 = 1,5 \text{ mol}$$

La massa molare di XO_2 vale $106,6/1,5 = 71,07 \text{ g mol}^{-1}$

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

12. A 320 K la costante di equilibrio K_p della reazione:



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 è la seguente $K = p(\text{NH}_3) p(\text{HCl})$

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

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

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

MM di KCl = $39,1 + 35,45 = 74,55 \text{ g mol}^{-1}$; $n(\text{KCl}) = m/\text{MM} = 5 \cdot 0,1/74,55 = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

MM di NaCl = $22,99 + 35,45 = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$; $n(\text{NaCl}) = m/\text{MM} = 8 \cdot 0,05/58,44 = 6,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

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

Le moli di Cl^- in 1 kg sono: $13,55 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3/13 = 1,04 \text{ mol kg}^{-1}$ (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 ($0,168 - 0,08 = 0,088$).

Le moli di Cl sono $0,08/35,45 = 2,26$ mmol. Le moli di O sono $0,088/16 = 5,5$ mmol.

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

Le moli di Cl sono $2,26/2,26 = 1$ mol. Le moli di O sono $5,5/2,26 = 2,43$ mol

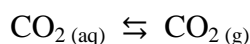
Quindi la formula minima è $\text{ClO}_{2,43}$

Con due atomi di cloro nella molecola ottengo (raddoppiando i valori precedenti): $\text{Cl}_2\text{O}_{4,87}$

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 $1,32 \cdot 10^5$ Pa. La costante di equilibrio della reazione



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

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

15. Soluzione

La pressione parziale della CO_2 nell'aria è $1,32 \cdot 10^5 \cdot 0,039/100 = 51,48$ Pa.

Dall'espressione della $K_p = p(\text{CO}_2)/[\text{CO}_2]$ ricavo la concentrazione in acqua della CO_2 :

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

(Risposta C)

16. Individuare la reazione di dismutazione:

- 1) $\text{CH}_4(g) + 2 \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$
 2) $\text{CH}_4(g) + 4 \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(g) + 4 \text{HCl}(g)$
 3) $2 \text{NO}_2(g) + 2 \text{OH}^-(aq) \rightleftharpoons \text{NO}_2^-(aq) + \text{NO}_3^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(aq)$
 4) $2 \text{F}_2(g) + 2 \text{OH}^-(aq) \rightleftharpoons 2 \text{F}^-(aq) + \text{OF}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(aq)$

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

16. Soluzione

La dismutazione è una ossidoriduzione interna, cioè una specie in parte si ossida e in parte si riduce.

Nella prima reazione O_2 sulla sinistra produce due composti con ossigeno, ma in entrambi c'è O^{2-} .

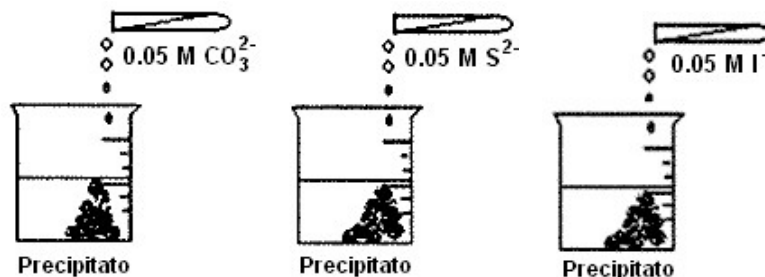
Nella seconda reazione Cl_2 sulla sinistra produce due composti con cloro, ma in entrambi c'è Cl^- .

Nella quarta reazione F_2 sulla sinistra produce due composti con fluoro, ma in entrambi c'è F^- .

Resta la terza reazione dove NO_2 (N^{4+}) sulla sinistra produce due composti con azoto, uno con N^{3+} , l'altro con N^{5+} .

(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 i valori riportati nella tabella delle costanti di solubilità.

- A) Ag⁺
- B) Fe²⁺
- C) Ba²⁺
- D) Ca²⁺

17. Soluzione

Dobbiamo individuare un catione che dia sali insolubili come carbonato, solfuro e ioduro.

Ag⁺ precipita in tutti e tre i casi: Ag₂CO₃ ($8,1 \cdot 10^{-12}$), Ag₂S ($6,0 \cdot 10^{-51}$) e AgI ($1,5 \cdot 10^{-16}$)

Fe²⁺ precipita solo in due casi: FeCO₃ ($3,5 \cdot 10^{-11}$), FeS ($6,0 \cdot 10^{-19}$)

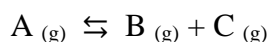
Ba²⁺ precipita solo in un caso: BaCO₃ ($8,1 \cdot 10^{-9}$)

Ca²⁺ precipita solo in un caso: CaCO₃ ($3,8 \cdot 10^{-9}$)

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 $[A] = [C]$.

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

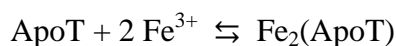
18. Soluzione

Nell'espressione della $K_c = [B][C]/[A]$ pongo $[A] = [C]$ e ottengo $K_c = [B]$

Quindi se $[B] = K_c = 0,25$ M ottengo la condizione richiesta.

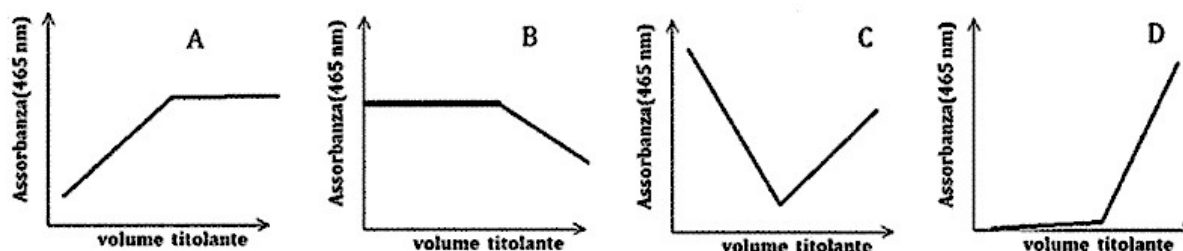
(Risposta A)

19. L'apotransferrina (ApoT), proteina che trasporta il ferro nel plasma delle cellule, viene titolata con una soluzione acquosa di FeCl₃:



Mentre i due reagenti (ApoT e Fe³⁺) sono incolori, il prodotto Fe₂(ApoT) è rosso e assorbe a 465 nm.

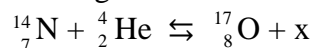
Indicare quale delle curve riportate in figura mostra la variazione di assorbanza a 465 nm di una soluzione di ApoT in funzione del volume di titolante aggiunto (si trascuri la variazione di volume della soluzione).



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 il titolante aggiunto Fe^{3+} è incolore, quindi 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 due numeri di massa di partenza $14 + 4 = 18$ ci fa capire che in ${}^{17}_8\text{O}$ si è perso 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 $[\text{Cl}^-]/[\text{Br}^-]$ 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 le due reazioni di precipitazione $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}$ e $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$

Posso scrivere le seguenti relazioni: $K_{\text{ps}_{\text{AgBr}}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ e $K_{\text{ps}_{\text{AgCl}}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Ricavando $[\text{Ag}^+]$ da entrambe ottengo $[\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}_{\text{AgBr}}}/[\text{Br}^-]$ e $[\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}_{\text{AgCl}}}/[\text{Cl}^-]$

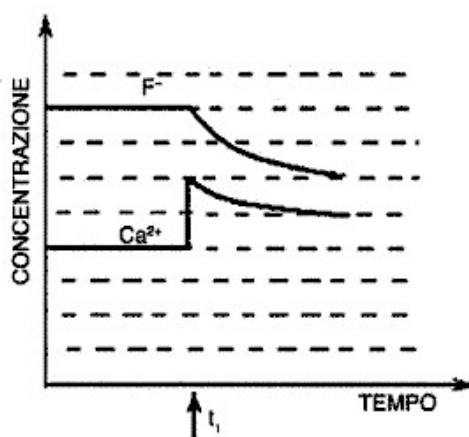
Dato che la soluzione è comune, $[\text{Ag}^+]$ è uguale nelle due espressioni quindi posso scrivere:

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

$$[\text{Cl}^-]/[\text{Br}^-] = 1800/3,3 = 545.$$

(Risposta C)

22. A una soluzione satura di $\text{CaF}_2(\text{s})$ viene aggiunto un solido al tempo t_1 . In base alla variazione delle concentrazioni ioniche in soluzione, riportate in figura, individuare il solido aggiunto.

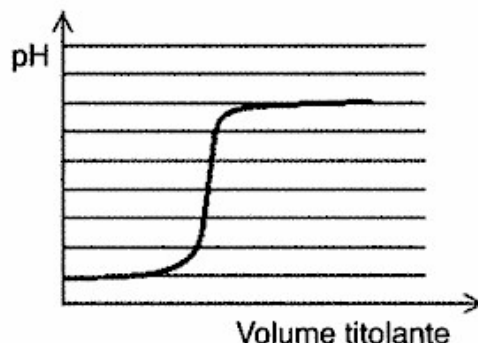


- A) $\text{NaF}_{(\text{s})}$
- B) $\text{CaCl}_2_{(\text{s})}$
- C) $\text{NaCl}_{(\text{s})}$
- D) $\text{KNO}_3_{(\text{s})}$

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 il salto di pH è netto al punto di equivalenza e passa bruscamente da pH acidi a pH basici, si tratta di una titolazione di un acido forte 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 ristabilire l'equilibrio. La soluzione diventa sempre più concentrata sino a divenire sovrassatura e così si formeranno 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_H (con $T_H > T_C$). Dopo aver svolto un numero intero di cicli, la macchina ha prelevato una quantità di calore Q_C (in valore assoluto) dal serbatoio di calore alla temperatura T_C , cedendo una quantità di calore Q_H (in valore assoluto) al serbatoio di calore alla temperatura T_H . Per far ciò, ha assorbito il lavoro W (in valore assoluto) dall'esterno. Quale delle seguenti affermazioni è vera?

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

25. Soluzione

In una macchina frigorifera si preleva calore dalla sorgente fredda per cederlo a quella calda, ma dato che il calore non fluisce spontaneamente dal freddo al caldo, è necessario prelevare anche un certo lavoro W dall'esterno.

Dato che si compiono cicli termodinamici interi, alla fine di ogni ciclo nel sistema deve valere $\Delta E = 0$. Dal primo principio sappiamo che $\Delta E = W - Q$ (lavoro fatto - calore assorbito). In questo caso, visto che $\Delta E = 0$, deve essere $W - Q = 0$, quindi $W = Q$ (lavoro prelevato = calore ceduto).

Cioè il lavoro prelevato W deve essere smaltito cedendo il calore $Q (= W)$ alla sorgente calda.

Quindi alla sorgente calda viene ceduto un calore (Q_H) che è la somma del calore prelevato dalla sorgente fredda (Q_C) e di quello che corrisponde al lavoro assorbito per svolgere il ciclo termodinamico (W). Quindi: $Q_H = Q_C + W$. (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 B₁₂, la trasformazione dell'ergosterolo in vitamina D₂, la trasformazione del 7-deidrocolesterolo in vitamina D₃ 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 una velocità di reazione v che dipende 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

Data la reazione $A \rightarrow B$, se in un momento qualsiasi il quoziente $Q = [B]/[A]$ è maggiore di $K = [B]/[A]$, significa che in quel momento $[B]$ è maggiore quello che si avrebbe all'equilibrio. Quindi la reazione, che tende spontaneamente a raggiungere l'equilibrio, tende a trasformare B in A , cioè si sposta 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

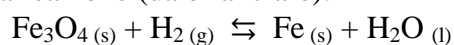
La massa molecolare di I_2 è $253,8\text{ g mol}^{-1}$, quindi le moli di I_2 sono $12,8/253,8 = 5,04 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$

La molalità della soluzione è $m = \text{moli}(\text{I}_2) / \text{kg}(\text{benzene}) = 5,04 \cdot 10^{-2} / 0,5 = 0,1\text{ mol kg}^{-1}$

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).

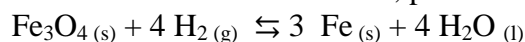


Le energie di Gibbs standard di formazione di Fe_3O_4 e di $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ valgono $-1015,4\text{ kJ mol}^{-1}$ e $-237,1\text{ kJ mol}^{-1}$, rispettivamente.

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

30. Soluzione

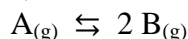
La reazione si bilancia in modo immediato cominciando da Fe, poi O e infine H.



Dato che $\Delta G^{\circ}(\text{reazione}) = \sum \Delta G^{\circ}_f(\text{prodotti}) - \sum \Delta G^{\circ}_f(\text{reagenti})$ si può scrivere:

$$\Delta G^{\circ}(\text{reazione}) = (-4 \cdot 237,1) - (-1015,4) = -948,4 + 1015,4 = +67\text{ kJ mol}^{-1}. \quad (\text{Risposta A})$$

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

In una cinetica del primo ordine, la relazione da applicare è: $\ln A_0/A = k t$.

Si può ricavare sapendo che la velocità di reazione è $v = k [A]$ che scriveremo $v = k A$

dato che $v = -dA/dt$ si ha $-\frac{dA}{dt} = kA$ separando le variabili A e t si ottiene $-\frac{dA}{A} = k dt$

integrando da A_0 ad A e da 0 a t: $-\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = \int_0^t k dt$ che si risolve in modo immediato $-\ln A \Big|_{A_0}^A = kt$

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

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, le altre tre pressioni sono superiori a quelle al centro della terra (che è dell'ordine dei milioni di atmosfere) per cui la sola risposta sensata è la B. (Risposta B)

Per esercizio proviamo a risolvere il problema. Il lavoro per comprimere la grafite è un semplice lavoro di volume $P \Delta V$. L'energia libera del processo riferita ad una mole, ΔG° , è quindi:

$$\Delta G^\circ = P \Delta V_{\text{molare}} \quad P = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta V_m} \quad \text{Il volume molare si ottiene così: } d = m/V \quad V = m/d \quad V_m = MA/d$$

$$V_m(\text{diamante}) = 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg} / 3,54 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 3,39 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

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

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

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

(Risposta B)

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

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 (8x); 168 (4x).

Dal 2° e 3° valore si vede che, se raddoppia solo la concentrazione di A, la velocità aumenta di 4 volte.

Quindi, nell'espressione di velocità, A compare come $[A]^2$ ($[2A]^2 = 4 [A]^2$)

Dal 1° e 2° valore si vede che, se A e B raddoppiano, la velocità aumenta di 8 volte.

Quindi, nell'espressione di velocità, dato che vi è $[A]^2$, 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 $P_A < P_B$, perché la parete 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: $h = \frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{500 - 200}{500} = 0,6$. 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 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 150 / 18 = 8,33 \text{ mol}$

Dato che $X_s = n_s / (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_s)$ si ha: $n_s = X_s \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + X_s n_s$ $n_s(1 - X_s) = X_s \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}$ $n_s = X_s \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} / (1 - X_s)$

$n_s = 3,35 \cdot 10^{-2} \cdot 8,33 / (1 - 3,35 \cdot 10^{-2}) = 0,279 / 0,9665 = 0,288 \text{ mol}$.

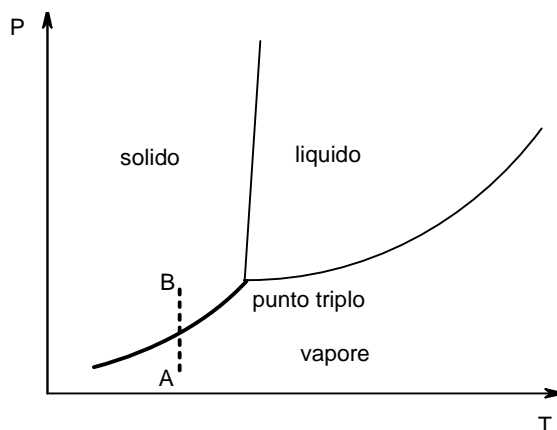
La massa molecolare del soluto, quindi è $MM = 54 \text{ g} / 0,288 \text{ mol} = 188 \text{ g mol}^{-1}$. (Risposta D)

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

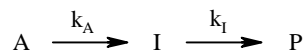
- A) minore di quella di evaporazione
- B) minore di quella del punto triplo
- C) maggiore di quella del punto triplo
- D) maggiore di quella del punto critico

37. Soluzione

Come si vede nel grafico qui sotto, la temperatura della transizione AB è inferiore a quella del punto triplo. (Risposta B)



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



Assumendo che all'inizio sia presente il solo reagente A, come varia la concentrazione di P con il trascorrere del tempo?

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

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 $(A_0 - P)/A_0 = e^{-kt}$ $1 - (P/A_0) = e^{-kt}$ $P/A_0 = 1 - e^{-kt}$ $P = A_0(1 - e^{-kt})$. Questa è l'espressione delle 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 N_2O_5 è un importante processo chimico che avviene nella troposfera. Esso avviene seguendo una cinetica del primo ordine con un tempo di dimezzamento di $2,05 \cdot 10^4$ s. Quanto tempo è richiesto per ridurre la concentrazione di N_2O_5 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 di $2,05 \cdot 10^4$ s corrisponde a $20500/60 = 342$ min, è il tempo necessario per ridurre al 50% il campione. Usiamo l'equazione ricavata al problema 31: $\ln A_0/A = kt$.

$$k = \frac{\ln \frac{A_0}{A}}{t} \quad \text{Se } A_0 \text{ dimezza, } A_0/A = 2 \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{342} \quad \text{Quindi il tempo cercato è } t = \frac{\ln \frac{A_0}{A}}{k} = \frac{\ln \frac{100}{60}}{\frac{\ln 2}{342}}$$

$$t = \frac{\ln 1,67}{\ln 2} 342 = 253 \text{ min che corrisponde a 4 h e 13 min.} \quad (\text{Risposta A})$$

40. Calcolare quanto calore bisogna fornire a un blocco di ghiaccio di 10 kg, inizialmente a -10°C , per produrre acqua a 60°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 ghiaccio da -10°C a 0°C $Q = c m \Delta t = 2,260 \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 10 = 2,26 \cdot 10^5 \text{ J}$

Calore latente di fusione $Q = m q = 10 \cdot 10^3 \cdot 335,2 = 3,352 \cdot 10^6 \text{ J}$

Calore per scaldare acqua da 0°C a 60°C $Q = c m \Delta t = 4,184 \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 60 = 2,51 \cdot 10^6 \text{ J}$

Sommando questi valori si ottiene $Q = 6,088 \cdot 10^6 \text{ J}$. (Risposta A)

41. A 400 K i composti A e B hanno una tensione di vapore di 25,6 kPa e 21,3 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 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 $P = x_A p_A + (1 - x_A) p_B$ $x_A p_A + p_B - x_A p_B = P$ $x_A (p_A - p_B) = P - p_B$ $x_A = (P - p_B)/(p_A - p_B)$
 $x_A = (23,6 - 21,3)/(25,6 - 21,3)$ $x_A = 2,3/4,3 = 0,54$. (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:

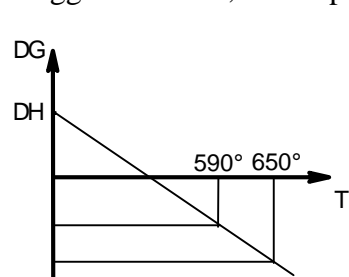


con una variazione di entalpia di 100 kJ mol^{-1} . Alla temperatura di 590°C il grado di dissociazione è 80%. A quale temperatura (circa) il grado di dissociazione è 91%? La variazione di entalpia può essere considerata indipendente dalla temperatura.

- A) 350°C
 B) 450°C
 C) 550°C
 D) 650°C

43. Soluzione

Con riferimento all'equazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (mostrata nel grafico qui sotto), dato che ΔH° è maggiore di zero, ΔG° è positivo (sfavorevole) alle basse temperature. Se ΔG° è favorevole (negativo) a



590°C , significa che ΔG° diventa sempre più favorevole all'aumentare della T (cioè ΔS° è maggiore di zero).

Se la reazione ha una dissociazione dell'80% a 590°C , avrà una dissociazione maggiore (91%) ad una temperatura maggiore. La sola T maggiore di 590°C nelle risposte è 650°C . (Risposta D)

Per esercizio proviamo a risolvere questo problema che è basato sulla relazione tra T, ΔG° e K di equilibrio cioè è basato sulle due relazioni

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ e $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. (D'ora in poi lo zero all'apice è sottinteso.)

Dato che ΔS è costante, lo esplicitiamo per le due condizioni di reazione (T_1 , $\alpha = 0,8$; T_2 , $\alpha = 0,91$).

$$DS = \frac{DH - DG_1}{T_1} = \frac{DH - DG_2}{T_2} \quad \text{Sostituendo } \Delta G \text{ con l'espressione } \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

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

In questa equazione la sola incognita è T_2 . $T_1 = 590^\circ + 273 = 863$ K. Restano da calcolare K_1 e K_2 .

Usando la reazione $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} + C_{(g)}$ scrivo le quantità all'equilibrio con il grado di dissociazione



$$K = \frac{[B][C]}{[A]} = \frac{\frac{a}{1+a} P \frac{a}{1+a} P}{\frac{1-a}{1+a} P} = \frac{a^2 P}{(1-a)(1+a)} = \frac{a^2 P}{1-a^2}$$

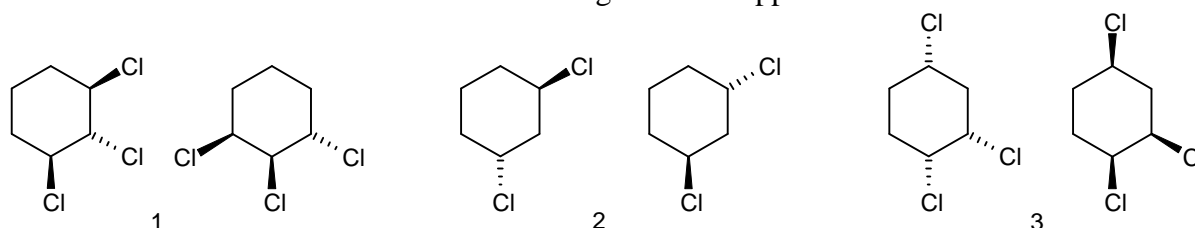
$$K_1 = (0,8^2/1-0,8^2) P = (0,64/0,36) P = 1,78 P \quad (\text{con } P = 10^5 \text{ Pa})$$

$$K_2 = (0,91^2/1-0,91^2) P = (0,828/0,172) P = 4,81 P$$

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

(Risposta D)

44. Definire le relazioni stereochimiche tra le seguenti tre 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

In nessuna delle coppie date vi sono piani di simmetria che rendano le due molecole equivalenti, quindi possiamo escludere le risposte A, B e D. Resta solo la risposta C.

Come esercizio verifichiamo che sia corretta.

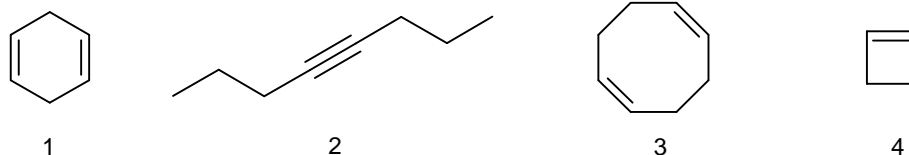
Nella coppia 1, solo due clori si specchiano, l'altro rimane dallo stesso lato, quindi le due molecole non sono speculari, ma sono diastereoisomeri (corretto).

In entrambe le coppie 2 e 3, ogni cloro si specchia passando da un lato al lato opposto. Le due coppie sono così formate da molecole speculari, cioè enantiomeri (corretto).

(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.



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

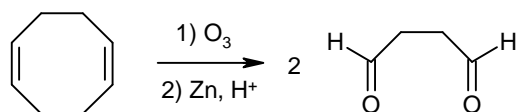
45. Soluzione

Il composto 1 per ozonolisi riduttiva forma propandiale.

Il composto 2 è un alchino e per ozonolisi si spezza in due acidi carbossilici uguali di acido butanoico.

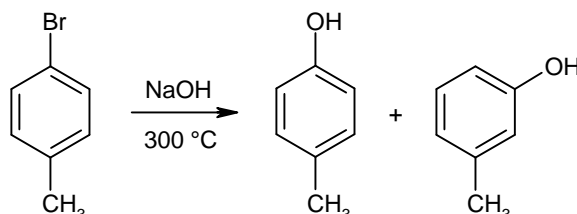
Gli unici due idrocarburi che per ozonolisi riduttiva formano butandiale sono il 3 e il 4 nei quali vi sono tre legami singoli tra gli estremi del doppio legame. Di questi solo il composto 3 ha due doppi legami che consumano due equivalenti di H_2 in una idrogenazione catalitica.

La reazione di ozonolisi del composto 3 è mostrata di seguito:



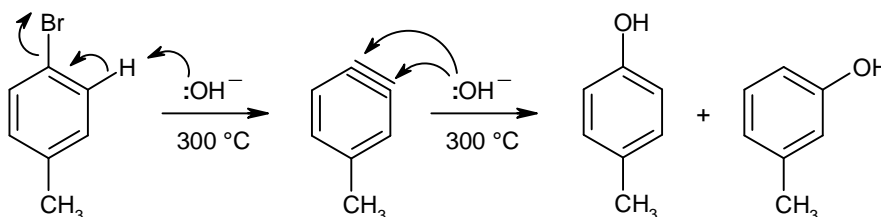
(Risposta C)

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



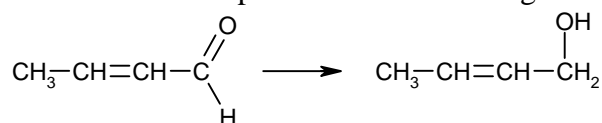
- A) il meccanismo prevede la formazione di un intermedio carbocationico bidentato
 B) il meccanismo prevede la formazione di un intermedio reattivo con triplo legame
 C) il meccanismo prevede una trasposizione del bromo al carbonio adiacente
 D) l'alta temperatura genera un equilibrio di isomerizzazione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

46. Soluzione



OH^- può dare sostituzione nucleofila aromatica attaccando il carbonio che regge il bromo, ma può anche dare eliminazione strappando l'idrogeno sul carbonio adiacente al bromo e formando un intermedio con una specie di triplo legame nel quale il terzo legame è anomalo perché è realizzato dai lobi sp^2 esterni all'anello. Questo intermedio, chiamato benzino, può essere attaccato su entrambi i carboni del triplo legame. (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 , $NH_3(l)$

47. Soluzione

Il nichel Raney riduce i doppi legami

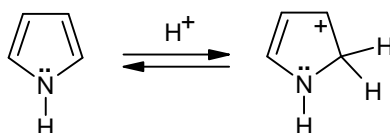
Ag_2O , NH_3 è basico, ma non riducente

Na , $NH_3(l)$ 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.

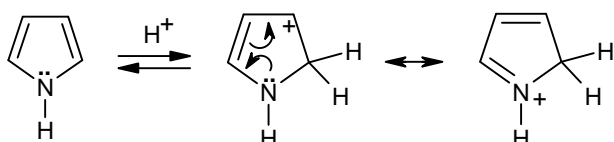
(Risposta A)

48. Quale delle seguenti affermazioni spiega perchè 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



La carica positiva nel pirrolo protonato, per risonanza, può giungere fino all'azoto.

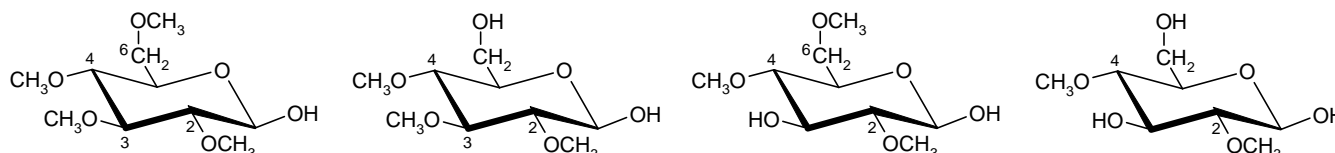
(Risposta D)

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

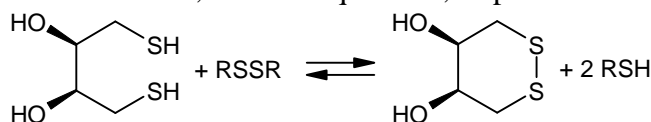


Gli OH non metilati erano impegnati in legami nel destrano. Il primo glucosio era legato solo sul C1, quindi è un glucosio terminale. Il secondo era legato su C1 e C6, il terzo era legato su C1 e C3, il quarto era legato su C1, C3 e C6 e quindi si trovava nel punto di ramificazione.

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

(Risposta A)

50. Sia il ditiotreitolo e che il 2-mercaptoetanolo ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 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-mercaptoetanolo 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, dato che i due atomi di zolfo che chiudono l'anello appartenevano ad una sola molecola.

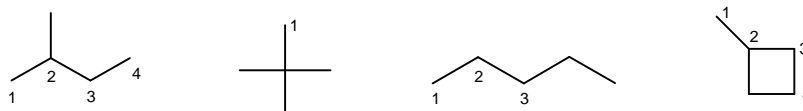
(Risposta C)

51. Quale idrocarburo di formula C_5H_{12} genera solo 4 prodotti di monocloração, 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.



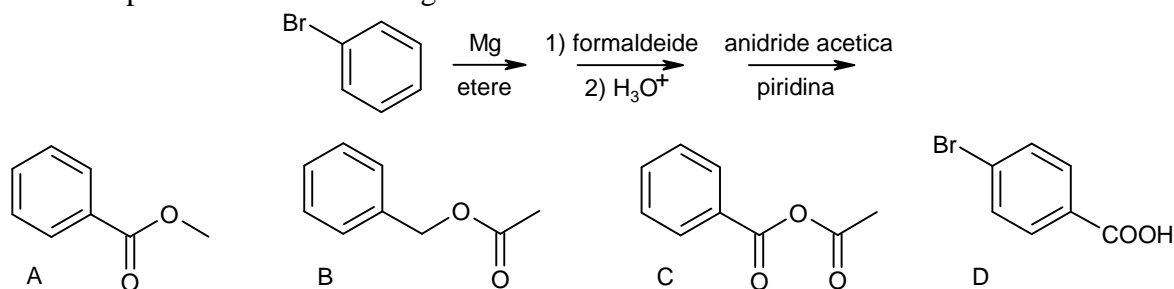
Nella molecola A la sostituzione nei punti 2 e 4 forma due composti achirali (in 2, dopo la sostituzione, restano due metili. In 4, dopo la sostituzione, restano due atomi di H). La sostituzione nei punti 1 e 3 forma due composti chirali (il primo è chirale sul C2, l'altro sul C3).

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 cloderivato in posizione 3.

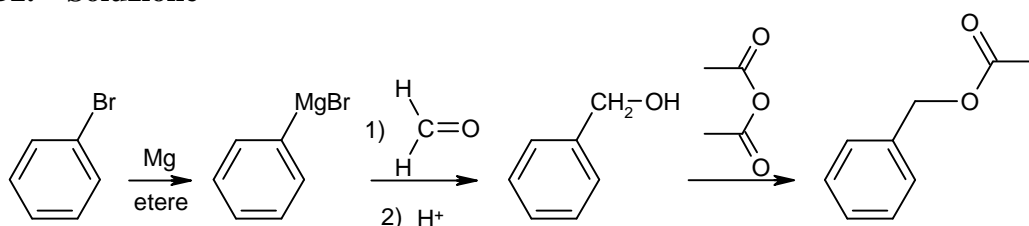
Quindi solo la molecola A soddisfa la richiesta.

(Risposta A)

52. Indicare il prodotto finale della seguente serie di reazioni



52. Soluzione

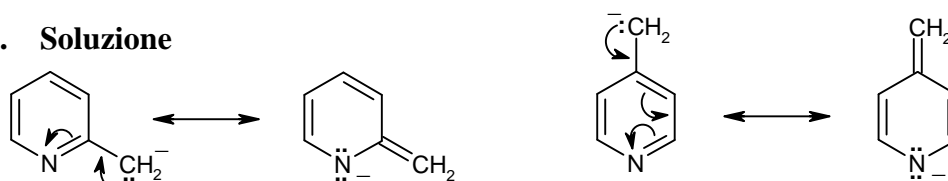


(Risposta B)

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

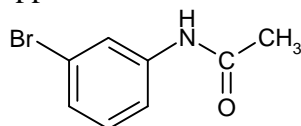
53. Soluzione



L'azoto stabilizza la carica negativa sia per risonanza che per effetto induttivo.

(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?

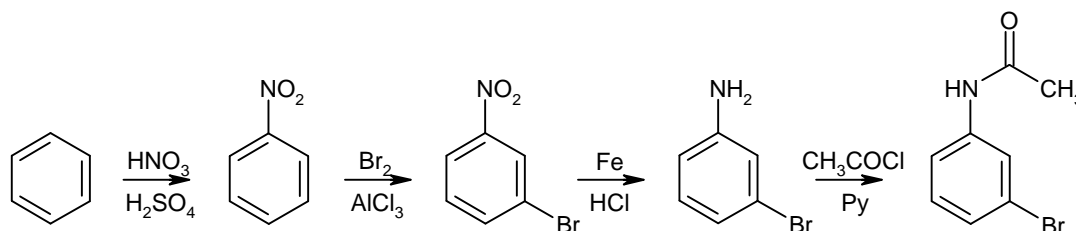
a: Br₂, AlCl₃

b: Fe, HCl

c: HNO₃, H₂SO₄d: CH₃COCl, piridina

- A) c, b, a, d
 B) a, c, b, d
 C) c, b, d, a
 D) c, a, b, d

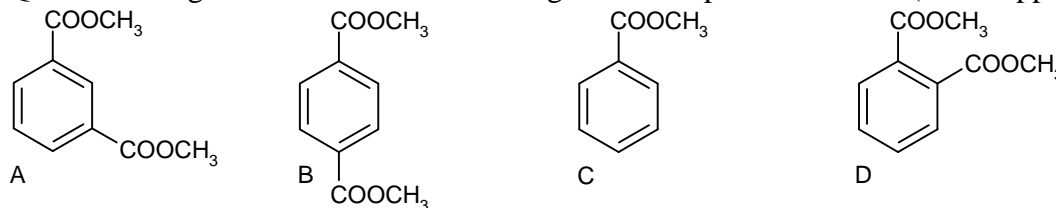
54. Soluzione



La sequenza di reazioni è, quindi: c, a, b, d.

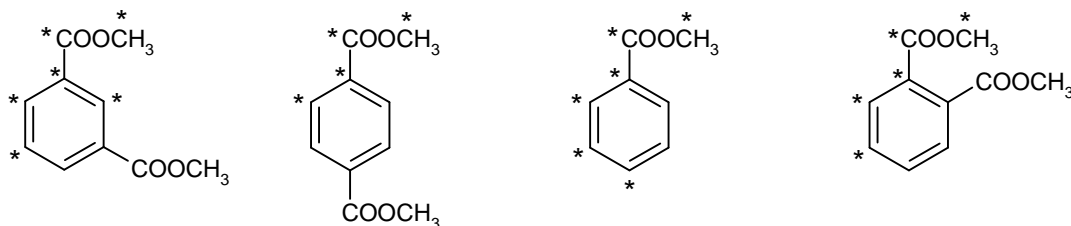
(Risposta D)

55. Quale delle seguenti molecole mostra 5 segnali nello spettro ¹³CNMR (disaccoppiato dal protone)?



55. Soluzione

Nella figura qui sotto sono indicati con un asterisco i carboni magneticamente diversi nelle quattro molecole:



Solo nella molecola D vi sono 5 carboni magneticamente diversi che quindi producono 5 segnali diversi nello spettro ¹³CNMR.

(Risposta D)

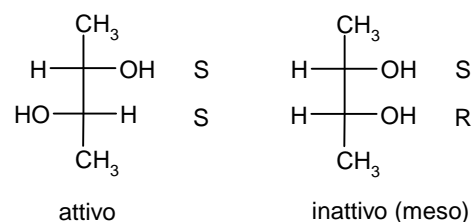
56. Individua quali dei seguenti composti puri (o miscele) ha attività ottica diversa da zero:

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

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

56. Soluzione

Le prime due molecole (a) e (b) 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 chirali sono speculari tra loro.



La miscela (c) di L e D-glucosio contiene un'uguale quantità di due enantiomeri, si tratta quindi di 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 (d) contiene due composti inattivi e la soluzione è inattiva.

La miscela (e) 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 e la soluzione è otticamente attiva.

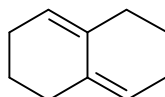
Le due soluzioni otticamente attive sono quelle preparate con i composti (a) ed (e). (Risposta C)

57. Cosa si intende per reazioni stereoselettive?

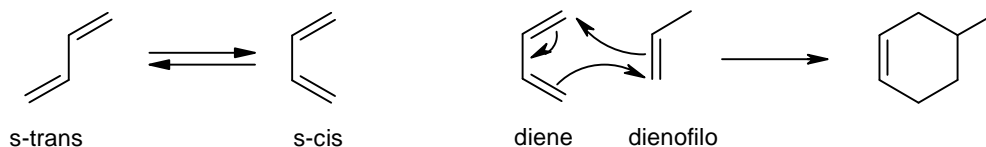
- A) reazioni che, partendo da un determinato stereoisomero del reagente, formano uno specifico stereoisomero del prodotto
- B) reazioni che portano alla formazione preferenziale di uno stereoisomero rispetto a quelli che si potrebbero formare
- C) reazioni che portano alla formazione del prodotto con 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 si dispone in conformazione s-cis (sigma cis), cioè disponendo i due doppi legami dalla stessa parte rispetto al legame sigma centrale. Solo così i due doppi legami possono interagire contemporaneamente con il doppio legame del dienofilo.

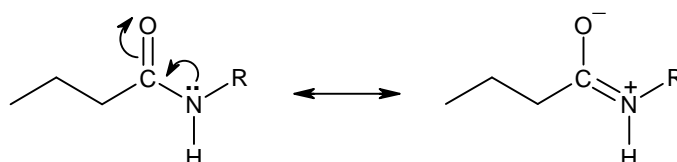
Questa, infatti, è una reazione concertata.

(Risposta B)

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

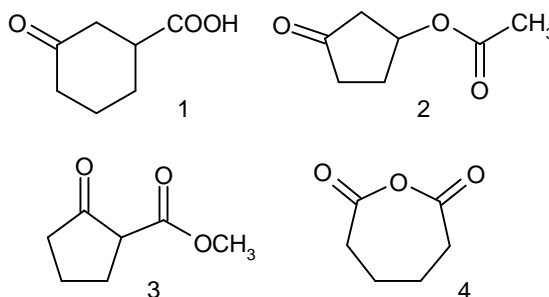
- A) sull'azoto ammidico, al contrario di quello amminico, non è presente un doppietto elettronico
 B) l'ossigeno carbonilico instaura legami idrogeno intermolecolari che diminuiscono la forza basica del doppietto elettronico dell'azoto ammidico
 C) l'effetto elettron-donatore del carbonile diminuisce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



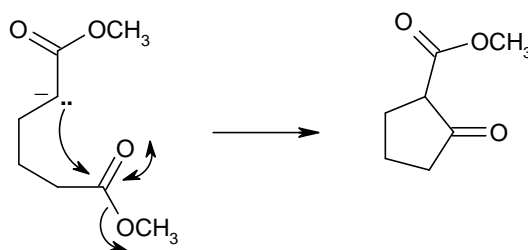
Il doppietto di non legame dell'azoto dona elettroni per risonanza all'ossigeno del carbonile e quindi è molto meno disponibile a legare H^+ . (Risposta D)

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.



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

60. Soluzione



Nella condensazione di Claisen, il carbonio in alfa ad un estere perde un H^+ , si trasforma in un 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 3. (Risposta C)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato