

SCUOLA SUPERIORE DI CATANIA
CONCORSO DI AMMISSIONE AL I ANNO DEI CORSI ORDINARI
A.A. 2015-2016

CLASSE DELLE SCIENZE SPERIMENTALI

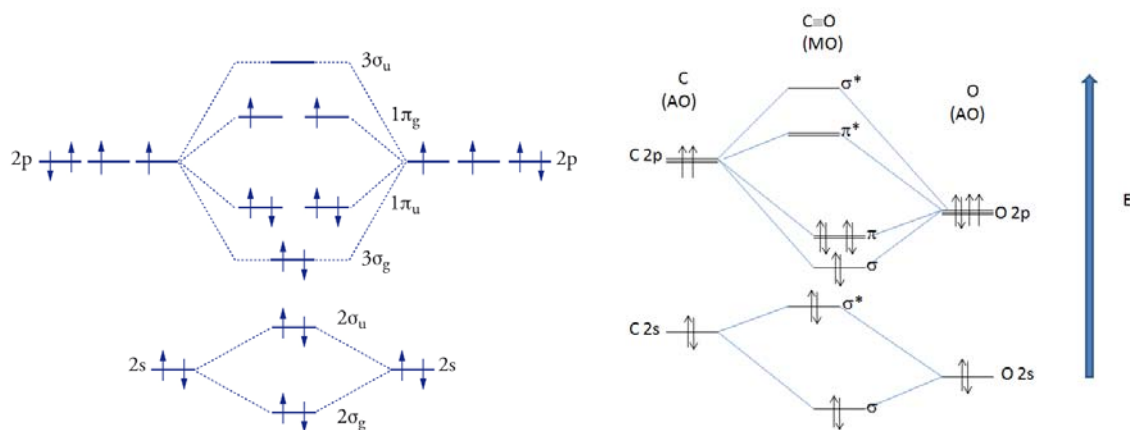
PROVA DI CHIMICA

1. Quali ioni si formano più facilmente per ossidazione di Na e Li? Spiegare brevemente perché. Quale dei due elementi avrà un'energia di ionizzazione più bassa? Motiva la risposta.

L'ossidazione è un processo in cui una specie chimica aumenta il suo numero di ossidazione, perdendo elettroni. Na e Li sono elementi del primo gruppo della tavola periodica e la configurazione elettronica del loro guscio di valenza è $[x]ns^1$. Essi possono quindi perdere con facilità un elettrone per raggiungere una configurazione stabile. Il Li si trova nella tavola periodica sopra il Na, e la facilità con cui un elettrone viene rimosso da un elemento aumenta scendendo lungo il gruppo. L'energia di ionizzazione del Na è quindi più bassa rispetto al Li.

2. Costruire secondo la teoria dell'orbitale molecolare le molecole di O_2 e CO. Calcolare l'ordine di legame delle due molecole. Quale delle due avrà l'energia di dissociazione più elevata?

Le strutture elettroniche di O_2 e CO sono le seguenti



L'ordine di legame è dato dalla formula $(\text{elettroni di legame} - \text{elettroni di antilegame})/2$, ed è 2 per l'ossigeno e 3 per il monossido di carbonio. L'energia di dissociazione di un legame è proporzionale all'ordine di legame per cui sarà più elevata per il CO.

3. Quali sono il massimo ed il minor stato di ossidazione del bromo nei suoi composti? Spiega il perché e fai un esempio di composti in cui il bromo si trova nei due stati di ossidazione.

Il bromo è un elemento del 17° gruppo della tavola periodica. La sua configurazione elettronica è $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$. Può raggiungere una configurazione stabile accettando un elettrone o perdendo fino a 7 elettroni. Lo stato di ossidazione minimo è quindi -1 ed il massimo +7. Esempi sono l'acido bromidrico (HBr) e l'acido per bromico (HBrO_4)

4. Un tampone viene preparato sciogliendo 12 g di acido acetico (CH_3COOH , pK_a 4.75) e 4 g di NaOH in 500 mL di soluzione. Quale sarà il pH della soluzione risultante? Come cambia il pH dopo l'aggiunta di 500 mL di una soluzione di HCl 0.02 M? Definisci il concetto di tampone (usa i pesi atomici approssimati C 12, H 1, O 16, Na 23).

Una soluzione tampone è una soluzione che contiene miscele di soluti che impediscono significative variazioni di pH per aggiunta di moderate quantità di acidi e di basi forti.

Qualora la soluzione contenga un acido debole e la sua base coniugata, il pH della corrispondente soluzione tampone è dato dalla formula:

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (C_b/C_a)$, dove C sta per concentrazione.

Nel caso in esame la concentrazione iniziale di acido acetico è $C = (12 \text{ g}/60 \text{ g/mol})/0.5 \text{ L} = 0.4 \text{ M}$, quella di NaOH $C = (4 \text{ g}/40 \text{ g/mol})/0.5 \text{ L} = 0.2 \text{ M}$. La base forte idrossido reagirà completamente con l'acido debole acido acetico formando la base coniugata. Quindi

$$\text{pH} = 4.75 + \log (0.2 \text{ M}/0.2 \text{ M}) = 4.75$$

L'aggiunta di 500 mL di una soluzione di HCl 0.02 M provoca la diluizione della soluzione in un volume doppio, tutte le concentrazioni vengono quindi dimezzate. Inoltre l'acido forte convertirà una quantità equivalente di base debole nel suo acido corrispondente, le nuove concentrazioni sono:

$$C_a = 0.2 \text{ M}/2 + 0.02 \text{ M}/2 = 0.11 \text{ M}$$

$$C_b = 0.2 \text{ M}/2 - 0.02 \text{ M}/2 = 0.09 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.75 + \log (0.09 \text{ M}/0.11 \text{ M}) = 4.66$$

5. Acido acetico e NaCl hanno approssimativamente lo stesso peso molecolare (circa 60). Date due soluzioni ottenute sciogliendo 60 g di ciascuno dei due composti in un Kg di acqua, quale delle due soluzioni avrà il punto di ebollizione più elevato? Motiva la risposta.

L'innalzamento ebullioscopico è una proprietà colligativa che dipende quindi dalla quantità totale di specie presenti in soluzione. Dal momento che le due specie hanno lo stesso peso molecolare, le moli

disciolte sono le stesse. L'NaCl è però un sale che quando sciolto in acqua dissocia completamente in Na^+ e Cl^- . L'acido acetico invece è un acido debole che dissocia solo in piccola parte quanto sciolto in acqua. La quantità di specie presenti sarà quindi molto più elevata nel caso dell'NaCl e di conseguenza questa soluzione avrà il punto di ebollizione più elevato.

6. Metano, ammoniaca e acqua hanno approssimativamente lo stesso peso molecolare (circa 18) ma punti di ebollizione molto differenti. Ordina le tre molecole per punto di ebollizione crescente e spiega le ragioni di questo effetto.

Il valore del punto di ebollizione dipende dalla facilità con cui le molecole si separano tra di loro per passare dallo stato liquido a quello gassoso. Tutte e tre le molecole hanno peso molecolare simile, per cui le interazioni dispersive sono simili. Cambia invece sostanzialmente la polarità dei legami X-H. Infatti poiché l'elettronegatività è una proprietà periodica che aumenta nel periodo, l'ordine di elettronegatività è $\text{O} > \text{N} > \text{H}$. I legami X-H dell'acqua sono di conseguenza più polari di quelli dell'ammoniaca che a loro volta sono più polari di quelli del metano. L'interazione tra le molecole è proporzionale all'intensità dei dipoli dei legami e quindi i punti di ebollizione seguono l'ordine acqua > ammoniaca > metano. La geometria delle molecole contribuisce ulteriormente portando all'attenuazione del momento dipolare complessivo delle molecole di metano.

7. Un gas occupa il volume di 2 litri alla temperatura di 30 °C e alla pressione di 1 atm. Calcolare il volume che occuperà a 100°C, mantenendo costante la pressione.

Secondo la legge dei gas il volume occupato da un gas è

$$V = nRT/p$$

Poiché pressione quantità di sostanza non cambiano alle due temperature possiamo scrivere

$$nR/p = V/T = V_1/T_1$$

quindi

$$V_2 = nR/p \times T_2 = V_1/T_1 \times T_2 = 2 \text{ L} / 308 \text{ K} \times 470 \text{ K} = 3,05 \text{ L}$$

8. Il magnesio (numero atomico 12) ha tre isotopi naturali. L'isotopo ^{24}Mg (massa 23.985042 u) è presente per il 78.99% e l'isotopo ^{25}Mg (massa 24.985837 u) è presente per il 10.00%. Qual è il terzo isotopo e la sua massa? (La massa atomica del Mg è 24.305052 u). Quanti neutroni contiene ciascun isotopo?

La massa atomica è la media delle masse dei singoli isotopi pesata per l'abbondanza relativa di ciascuno, quindi:

$$24.305052 \text{ u} = 23.985042 \text{ u} \times 0.7899 + 24.985837 \times 0.1 + I_3 \times 0.1101$$

Dove I_3 è la massa del terzo isotopo, quindi

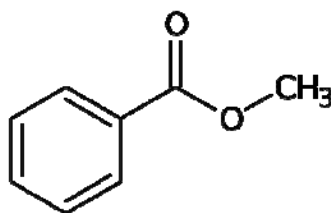
$$I_3 = 24.305052 \text{ u} - (23.985042 \text{ u} \times 0.7899 + 24.985837 \times 0.1) / 0.1101 = 25.982594$$

L'isotopo è quindi ^{26}Mg . Poiché nel nucleo di magnesio vi sono 12 protoni, i tre isotopi hanno quindi rispettivamente 12, 13, e 14 neutroni.

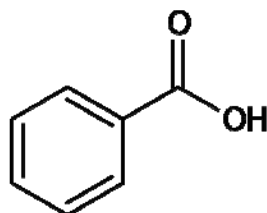
9. Alcuni chimici isolano un composto di formula PCl_2F_3 e momento di dipolo nullo. Proponi una struttura per questa molecola, motivando la proposta.

Secondo la teoria VSEPR, il P con 5 coppie di elettroni di valenza assume una geometria a bipyramide trigonale. Il legame P-Cl e P-F sono polarizzati verso l'alogeno, ma poiché il F è più elettronegativo del P, la polarizzazione sarà più accentuata nel caso dei legami P-F. Se il momento di dipolo è nullo, i due atomi di F devono trovarsi in posizione apicale e i tre atomi di cloro in posizione equatoriale. In questo modo tutti i momenti di dipolo corrispondenti ai legami fosforo-alogeno si sommano annullandosi.

10. Il benzoato di metile reagisce con acqua in opportune condizioni formando metanolo e un altro composto organico (reazione di idrolisi). Di quale composto di tratta? Se 20,4 g di benzoato di metile vengono fatti reagire con 3,6 g di acqua e si ottengono 3,2 grammi di metanolo, qual è la resa della reazione? Quanti g dell'altro composto si formano. (Utilizza i seguenti pesi atomici approssimati: C 12, H 1, O 16)



Il prodotto della reazione è l'acido benzoico.



20.4 g di benzoato di metile corrispondono a 0.15 moli, 3.6 di acqua a 0.2 moli, il reagente limitante è quindi il benzoato di metile. 3.2 g di metanolo corrispondono a 0.1 moli. La resa è quindi $0.1 \text{ moli} / 0.15 \text{ moli} \times 100 = 66.6 \%$.

Dal momento che per ogni mole di metanolo si forma una mole di acido benzoico, ed il peso molecolare dell'acido benzoico è 122, si formano 12.2 g di acido benzoico