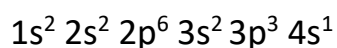


SCUOLA SUPERIORE DI CATANIA
CONCORSO DI AMMISSIONE AL I ANNO DEI CORSI ORDINARI
A.A. 2021-2022

CLASSE DELLE SCIENZE SPERIMENTALI

PROVA DI CHIMICA

1. La seguente configurazione elettronica rappresenta lo stato fondamentale, uno stato eccitato o è impossibile per lo zolfo? Scrivere il set di numeri quantici relativi all'elettrone a più alta energia e descrivere come i numeri quantici sono correlati tra loro.



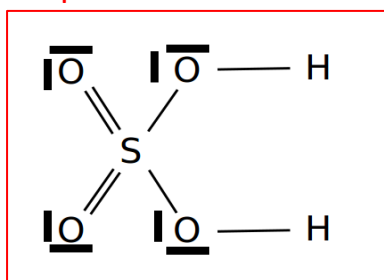
La configurazione è eccitata e il set di numeri quantici dell'elettrone a più alta energia è:

$n = 4$; $l = 0$; $m = 0$ e m_s uno dei due possibili ($-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$)

I numeri quantici sono quattro: n , l , m , m_s . Il primo è il numero quantico principale (n) relativo all'energia dell'orbitale e può assumere come valore tutti i numeri interi positivi escluso lo zero. Il secondo numero quantico (l) è chiamato numero quantico secondario o angolare o azimutale ed è legato alla forma dell'orbitale, può assumere i valori interi da 0 ad $(n-1)$. Per $l = 0 \rightarrow$ orbitali s , $l = 1 \rightarrow$ orbitali p e così via. Il numero quantico m , detto numero quantico magnetico è relativo all'orientazione dell'orbitale e può assumere valori da $-l$ a $+l$, incluso lo 0. Il numero quantico m_s , infine, è relativo all'orientazione dello spin dell'elettrone e può assumere solo i valori $-1/2$ o $+1/2$.

2. Scrivere la formula di Lewis dell'ossoacido dello zolfo con tale atomo nel suo grado di ossidazione massimo. Indicare anche la geometria attorno allo zolfo e la sua ibridizzazione.

Il grado di ossidazione massimo per lo zolfo è $+6$ dunque l'ossoacido corrispondente è H_2SO_4



Geometria tetraedrica ed ibridizzazione sp^3

3. Il silicio in natura si trova al 92,21 % come isotopo ^{28}Si , al 4,70 % come isotopo ^{29}Si , e al 3,09 % come isotopo ^{30}Si . A) Approssimando le masse degli isotopi a numeri interi, calcolare il peso atomico dell'elemento. B) Calcolare la formula minima dell'ossoacido del silicio che contiene il 32,25 % in peso di tale elemento ed il 64,28 % di ossigeno.

Il peso atomico si ottiene dalla media pesata sulle abbondanze isotopiche naturali dei tre isotopi.

$$\text{PA} = (28 \times 92,21) + (29 \times 4,7) + (30 \times 3,09) / 100 = 28,11 \text{ uma.}$$

L'ossoacido è $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, formula che si ottiene calcolando i rapporti in moli dei tre elementi ed esprimendoli con i numeri interi più piccoli possibile.

Le moli si calcolano prendendo ad esempio 100 g di ossoacido, in questo caso le percentuali corrispondono ai grammi di ogni elemento (la percentuale dell'idrogeno si calcola per differenza delle altre due) e dividendo per il peso atomico.

$$32,25 / 28,11 = 1,147 \text{ mol}$$

$$64,28 / 16 = 4,018 \text{ mol}$$

$$100 - (64,28 + 32,25) = 3,47 \text{ di idrogeno}$$

$$3,47 / 1,00 = 3,47 \text{ mol}$$

Dividendo tutti e tre i numeri di moli per il più piccolo si ottengono i rapporti

$$1,147 / 1,147 = 1$$

$$4,018 / 1,147 = 3,50$$

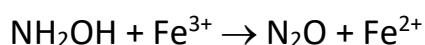
$$3,47 / 1,147 = 3,02$$

I numeri interi più piccoli si ottengono moltiplicando tutti (per mantenere i rapporti) per 2 dunque la formula minima richiesta sarà $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$

4. Chi tra ammoniaca ed arsina ha la temperatura di ebollizione maggiore? Per metano e silano l'andamento è lo stesso? Motivare le risposte.

L'ammonica ha temperatura di ebollizione maggiore in quanto in grado di fare legami ad idrogeno mentre l'arsina legami di Van der Waals; il legame ad idrogeno è più forte dunque serve più energia per romperlo, comportando una temperatura di ebollizione più alta. Le molecole del metano e del silano formano invece entrambe legami intermolecolari detti forze di London ed in questo caso la temperatura di ebollizione è maggiore per il silano.

5. Bilanciare la seguente reazione di ossidoriduzione che avviene in ambiente acido e calcolare quanti grammi di ossidante sono necessari per produrre 15 g di ossido di diazoto.





moli di N_2O formate = $15/44,01 = 3,41 \times 10^{-1}$ moli; servono dunque, visti i rapporti stechiometrici della reazione:

$4 \times 3,41 \times 10^{-1} = 1,36$ moli di Fe^{3+} che è l'ossidante e corrispondono a $1,36 \times 55,85 = 76,14$ g di Fe^{3+}

6. Una soluzione di acido ipocloroso ($K_a = 3 \times 10^{-8}$ M) ha pH 4. Calcolare la concentrazione dell'acido.

$10^{-\text{pH}} = 1,00 \times 10^{-4}$ M è la concentrazione di H_3O^+ in soluzione data dalla dissociazione incompleta dell'acido debole



questo comporta che $[\text{ClO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ e sapendo la legge di azione di massa si può scrivere

$$K_a = [\text{ClO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} / [\text{HClO}]_{\text{eq}}$$

cioè

$$3 \times 10^{-8} = (1,0 \times 10^{-4})^2 / (C_A - 1,0 \times 10^{-4})$$

risolvendo l'equazione si ottiene

$$C_A = 3,33 \times 10^{-1} \text{ M}$$

7. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 500 ml di una soluzione di acido acetico (CH_3COOH) 0.25 M con 250 ml di una soluzione di idrossido di calcio 0.25 M (per l'acido acetico $K_a = 1,76 \times 10^{-5}$ M).

Il mescolamento delle due soluzioni cambia il volume di entrambe e bisogna calcolare le nuove molarità

$$0,25 \times 0,50 / 0,75 = 1,67 \times 10^{-1} \text{ M di } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$0,25 \times 0,25 / 0,75 = 8,33 \times 10^{-2} \text{ M di } \text{Ca}(\text{OH})_2$$



$$\text{dunque } 8,33 \times 10^{-2} \times 2 = 1,67 \times 10^{-1} \text{ M di } \text{OH}^-$$

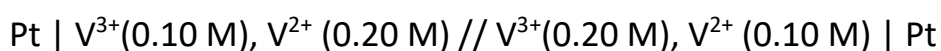


l'acido viene neutralizzato stechiometricamente dalla base e si forma la base coniugata dell'acido acetico in maniera quantitativa ed essendo una base debole instaura il seguente equilibrio in acqua:



con $K_b = 1 \times 10^{-14} / 1,76 \times 10^{-5} = 5,68 \times 10^{-10} \text{ M}$
 dunque $5,68 \times 10^{-10} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{eq}} / [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$
 ponendo $x = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$ si avrà
 $5,68 \times 10^{-10} = x^2 / (1,67 \times 10^{-1} - x)$
 e risolvendo si ottiene $x = 9,74 \times 10^{-6} \text{ M}$
 $\text{pOH} = -\log 9,74 \times 10^{-6} = 5,01$
 dunque $\text{pH} = 14 - 5,01 = 8,99$

8. Calcolare la f.e.m. della seguente pila a 25°C:



La semireazione di riduzione è



Questa è una pila a concentrazione con anodo (a sinistra nella schematizzazione della pila per convenzione) con potenziale di riduzione:

$$E = E^\circ - [(0,059/1) \times \log (0,20/0,10)] = E^\circ - 0,018 \text{ V}$$

e catodo (a destra nella schematizzazione della pila per convenzione) con potenziale di riduzione:

$$E = E^\circ - [(0,059/1) \times \log (0,10/0,20)] = E^\circ + 0,018 \text{ V}$$

dunque la fem sarà:

$$E^\circ + 0,018 - (E^\circ - 0,018) = E^\circ + 0,018 - E^\circ + 0,018 = 0,036 \text{ V}$$

9. 15,0 moli di O_2 e 15,0 moli di NO vengono poste in un recipiente di 30 L e formano all'equilibrio 9,0 moli di NO_2 . Calcolare la costante di equilibrio K_c del seguente equilibrio:



B) Sapendo che questa reazione è esotermica, un aumento della temperatura ad equilibrio raggiunto, lo influenza? Se sì, quale effetto ha? Motivare le risposte.

A) Il bilanciamento in moli della reazione seguente è:

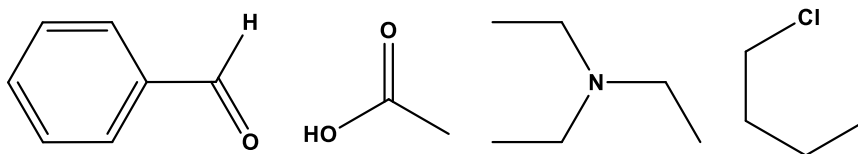
	$\text{O}_{2(g)} + 2 \text{ NO}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_{2(g)}$		
Quantità iniziali	15	15	0
Variazione	-4,5	-9	+9
Quantità finali	10,5	6	9

Sostituendo nella espressione della costante di equilibrio K_c di questo equilibrio omogeneo:

$$K_c = [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 / [\text{O}_2]_{\text{eq}} \times [\text{NO}]_{\text{eq}}^2 = (9/30)^2 / [(10,5/30) \times (6/30)^2] = 6,43 \text{ M}^{-1}$$

B) Nelle reazioni esotermiche il calore viene prodotto durante il procedere delle reazioni dunque, secondo il principio di Le Chatelier, aumentando la quantità di un prodotto ad equilibrio raggiunto si perturba l'equilibrio che reagisce opponendosi alla variazione (cerca di minimizzare la variazione) e, in questo caso, spostandosi verso sinistra. Nel caso della variazione della temperatura, inoltre, la costante stessa cambia (unica variabile che ne causa una variazione numerica) ed in particolare, per le reazioni esotermiche all'aumentare della temperatura alla quale viene fatta avvenire la reazione, il valore della costante di equilibrio diminuisce.

10. Indicare la classe di appartenenza dei seguenti composti organici:



aldeide; acido carbossilico; ammina terziaria; cloruro alchilico