

## Giochi della Chimica 1990

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. In quale modo varia la costante di prima ionizzazione in acqua ( $K_{a1}$ ), al crescere del numero atomico dell'elemento, negli idruri dei seguenti elementi?

O, S, Se, Te

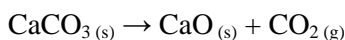
- A) aumenta                      B) diminuisce                      C) non varia                      D) varia in modo irregolare

#### 1. Soluzione

Negli acidi alogenidrici (HF, HCl, HBr, HI) l'acidità cresce passando dal più leggero (HF) al più pesante (HI) nonostante la maggiore elettronegatività del fluoro. Questo dipende dalle dimensioni dell'anione che, se è più grande, distribuisce meglio la carica negativa quando l'acido ha perso  $H^+$ .

Anche negli idruri del problema ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ) si presenta una situazione simile che è ben nota quando si considerano i primi due composti: l'acido solfidrico  $H_2S$  è più acido dell'acqua  $H_2O$ . (Risposta A)

2. Quale affermazione NON è vera, relativamente alla decomposizione termica del carbonato di calcio in un contenitore chiuso?



- A) l'espressione della costante di equilibrio è  $K_p = p_{CO_2}$   
 B) la pressione parziale di  $CO_{2(g)}$  aumenta all'aumentare della temperatura  
 C) un aumento della massa di  $CaCO_{3(s)}$  provoca lo spostamento dell'equilibrio verso destra  
 D) la  $K_p$  aumenta all'aumentare della temperatura

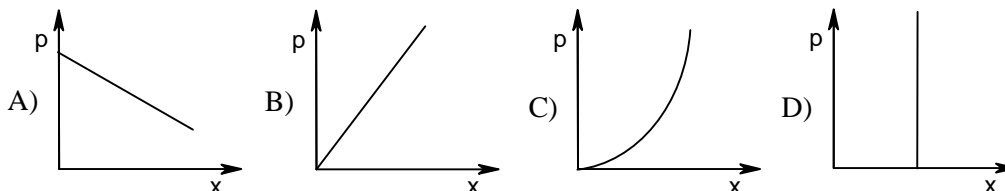
#### 2. Soluzione

Nella costante di equilibrio ( $K_p = p_{CO_2}$ ) compare solo la P di  $CO_2$  dato che le altre sostanze sono solide (A ok)

La reazione è endotermica, quindi un aumento di temperatura la sposta a destra e aumenta  $p_{CO_2}$  (B e D ok)

Il carbonato di calcio  $CaCO_3$  è solido e come tale ha un'attività fissa uguale a 1. Aumentare la sua quantità è ininfluenza e non sposta l'equilibrio (C errata). (Risposta C)

3. A temperatura costante, la solubilità di un gas in un liquido dipende dalla sua pressione parziale. Quale dei seguenti diagrammi (p = pressione parziale; x = frazione molare) rappresenta il comportamento ideale di un determinato gas?

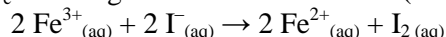


#### 3. Soluzione

La quantità di gas G disciolto è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale:  $[G] = k p_G$

La frazione molare del gas  $x_G = n_G / (n_G + n_{solv})$  aumenta con la sua concentrazione quindi vi è una relazione lineare tra pressione parziale del gas e frazione molare:  $p_G = k x_G$  (una retta che passa per l'origine). (Risposta B)

4. Indicare la costante di equilibrio  $K_c$  della seguente reazione a  $25^\circ C$  ( $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 V$ ;  $E^\circ_{I_2/I^-} = 0,53 V$ ).



- A)  $1,3 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$   
 B)  $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$   
 C)  $1,3 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$   
 D)  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$

#### 4. Soluzione

Dato che il ferro ha un potenziale maggiore dello iodio, la reazione è spostata verso destra ( $K > 1$ ) (B e D errate)

La differenza di potenziale tra le due specie è:  $\Delta E^\circ = 0,77 - 0,53 = 0,24 V$

Ora possiamo calcolare  $\Delta G^\circ$ :  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$      $\Delta G^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 0,24$      $\Delta G^\circ = -46313 \text{ J/mol}$

La  $K_c$  si ricava dalla relazione:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$  da cui:

$\ln K_c = -\Delta G^\circ / RT$      $\ln K_c = 46313 / (8,314 \cdot 298) = 18,69$     quindi     $K_c = 1,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$     (Risposta A)

5. Una soluzione acquosa contiene  $1 \cdot 10^{-3}$  mol di KI,  $1 \cdot 10^{-2}$  mol di KBr e  $1 \cdot 10^{-1}$  mol di KCl. Quale alogenuro precipita per primo, se viene aggiunto gradualmente  $\text{AgNO}_3$  solido alla soluzione?

( $K_{\text{ps AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$ ;  $K_{\text{ps AgBr}} = 3,3 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{\text{ps AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ )

- A)  $\text{AgI}_{(s)}$   
 B)  $\text{AgBr}_{(s)}$   
 C)  $\text{AgCl}_{(s)}$   
 D)  $\text{AgI}_{(s)}$ ,  $\text{AgBr}_{(s)}$  e  $\text{AgCl}_{(s)}$  precipitano insieme

### 5. Soluzione

Ricaviamo la concentrazione di  $\text{Ag}^+$  alla quale iniziano a precipitare i tre sali.

Per KI il prodotto di solubilità è:  $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1,5 \cdot 10^{-16}$  da cui:  $[\text{Ag}^+] = 1,5 \cdot 10^{-16}/10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-13}$  M

Per KBr il prodotto di solubilità è:  $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 3,3 \cdot 10^{-13}$  da cui:  $[\text{Ag}^+] = 3,3 \cdot 10^{-13}/10^{-2} = 3,3 \cdot 10^{-11}$  M

Per KCl il prodotto di solubilità è:  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$  da cui:  $[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-10}/10^{-1} = 1,8 \cdot 10^{-9}$  M

Il sale che precipita per primo, con la più bassa concentrazione di  $\text{Ag}^+$ , è AgI. (Risposta A)

6. Aldeidi e chetoni sono composti di grande utilità nelle sintesi organiche in quanto danno:

- A) reazioni in cui il gruppo C=O si trasforma in gruppi diversi  
 B) reazioni di attacco sul C=O con allungamento della catena carboniosa  
 C) reazioni di sostituzione dell'idrogeno in alfa al gruppo C=O  
 D) reazioni di tutti e tre i tipi

### 6. Soluzione

Nelle aldeidi e nei chetoni il gruppo C=O si può ridurre ad alcol con  $\text{NaBH}_4$  (A ok).

Aldeidi e chetoni, reagendo coi reattivi di Grignard, formano alcoli con la catena di carboni più lunga (B ok).

I chetoni possono essere alogenati in alfa per sostituzione dell'alfa-idrogeno, le aldeidi danno addizione aldolica per sostituzione degli alfa-idrogeni (C ok). (Risposta D)

7. Il legame tra carbonio e ossigeno è lungo 113 pm nel monossido di carbonio CO, 121 pm nel metanale  $\text{CH}_2\text{O}$  e 143 pm nel metanolo  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Quale, tra le seguenti formule elettroniche per il CO, è in accordo con questi dati numerici?

- A)  $\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{O}}:$   
 B)  $:\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{O}}^+$   
 C)  $:\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{O}}^+$   
 D)  $:\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{O}}^-$

### 7. Soluzione

Il legame più lungo (143 pm) indica un singolo legame C–O tipico degli alcoli come il metanolo.

Un legame di 20 pm più corto (121 pm) indica un doppio legame C=O come quello della formaldeide.

Un legame di altri 10 pm più corto (113 pm) indica un triplo legame C≡O. Per realizzare il triplo legame C≡O, l'ossigeno dona una coppia di elettroni al carbonio che assume una carica negativa, mentre sull'ossigeno affiora una carica positiva. Questo giustifica il carattere nucleofilo del carbonio in  $^-\text{C}\equiv\text{O}^+$ . (Risposta B)

8. Una sostanza A, che presenta potere rotatorio  $+64^\circ$ , subisce un'idrolisi secondo una cinetica del 1° ordine, formando prodotti otticamente inattivi. Se il potere rotatorio diventa  $+32^\circ$  dopo 60 min, qual è il tempo necessario affinché il potere rotatorio diventi  $+48^\circ$ ?

- A) 11 min                      B) 19 min                      C) 25 min                      D) 30 min

### 8. Soluzione

Se il potere rotatorio diventa la metà in 60 min, vuol dire che questo è il tempo di dimezzamento.

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

Dopo un tempo di dimezzamento, si ha:  $A_0/A = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / t_{1/2}$   $k = \ln 2 / 60 = 1,155 \cdot 10^{-2}$ .

Dall'equazione iniziale ricaviamo t:  $t = \ln(A_0/A) / k$  quindi:  $t = \ln(64/48) / 1,155 \cdot 10^{-2} = 25$  min. (Risposta C)

9. Alla stessa temperatura due liquidi puri A e B hanno, rispettivamente, una tensione di vapore di 10 kPa e di 20 kPa. Qual è la tensione di vapore della soluzione ideale formata da 2 mol di A ed 1 mol di B?

- A) 10 kPa                      B) 13 kPa                      C) 15 kPa                      D) 30 kPa

### 9. Soluzione

La tensione di vapore parziale del composto A è:  $p_A = x_A P_A$ ; quella di B è:  $p_B = x_B P_B$ ;

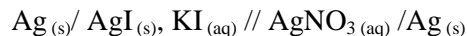
Le due frazioni molari sono:  $x_A = 2/(2+1) = 2/3$ ;  $x_B = 1/(2+1) = 1/3$

Le due tensioni di vapore sono:  $p_A = 2/3 \cdot 10 = 6,6$  kPa;  $p_B = 1/3 \cdot 20 = 6,6$  kPa.

La tensione di vapore della soluzione è:  $P_{sol} = p_A + p_B = 6,6 + 6,6 = 13,2$  kPa.

(Risposta B)

10. Relativamente alla seguente pila in condizioni standard:



quale delle seguenti affermazioni è vera?

- A) il  $\Delta G^\circ$  della pila è positivo  
 B) aumentando la concentrazione di  $\text{KI}_{(aq)}$  aumenta la f.e.m. della pila  
 C) la f.e.m. della pila è negativa  
 D) aumentando la concentrazione di  $\text{AgNO}_3_{(aq)}$  diminuisce la f.e.m. della pila

### 10. Soluzione

Dato che AgI è poco solubile,  $[\text{Ag}^+]$  a sinistra è molto minore che a destra. Dato che  $E = E^\circ + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$ , il potenziale  $E_1$  a sinistra è minore di  $E_2$  a destra, quindi:  $E_2 > E_1$  cioè:  $\Delta E = E_2 - E_1 > 0$  (C errata)

A sinistra  $\text{Ag}_{(s)}$  si ossida, mentre a destra  $\text{Ag}^+$  si riduce.

Dato che  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E$  se  $\Delta E$  è positivo,  $\Delta G^\circ$  è negativo (A errata)

Aumentando  $[\text{KI}]$  a sinistra, diminuisce  $[\text{Ag}^+]$  quindi diminuisce  $E_1$  e aumenta  $\Delta E = E_2 - E_1$  (B corretta)

Aumentando  $[\text{AgNO}_3]$  a destra, aumenta  $E_2$  e quindi aumenta  $\Delta E = E_2 - E_1$  (D errata).

(Risposta B)

11. Volumi uguali di soluzioni acquose di due acidi deboli HX e HY hanno lo stesso pH e il volume di soluzione di  $\text{NaOH}_{(aq)}$  richiesto per la titolazione di HY è doppio rispetto a quello richiesto da HX. Da ciò si deduce che:

- A)  $K_{aHY} = 2 K_{aHX}$   
 B)  $[\text{HX}] = [\text{HY}]$   
 C)  $K_{aHX} = 2 K_{aHY}$   
 D)  $[\text{HX}] = 2 [\text{HY}]$

### 11. Soluzione

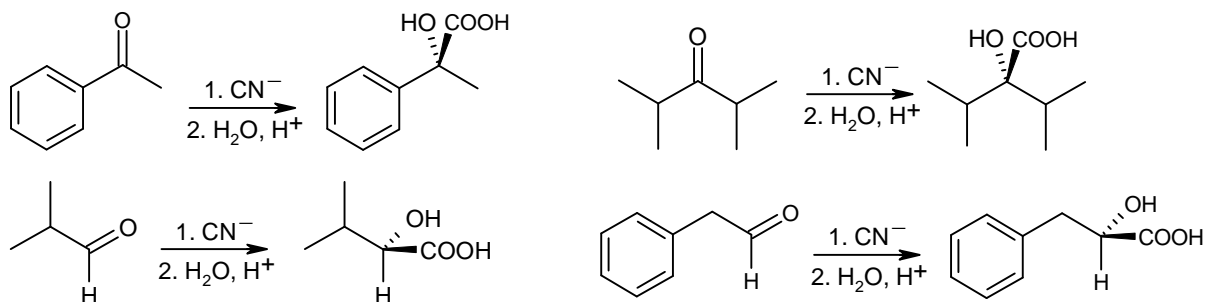
Se per titolare HY serve un volume doppio di NaOH, le moli di HY sono doppie di quelle di HX (B e D errate)

Se un numero doppio di mol/L produce lo stesso pH cioè la stessa  $[\text{H}^+]$ , la  $K_{aHY}$  è metà di  $K_{aHX}$ . (Risposta C)

12. Quale dei seguenti composti per addizione di HCN e successiva idrolisi NON forma un alfa-idrossiacido chirale?

- A) fenilmetilchetone                      B) 2,4-dimetil-3-pentanone  
 C) 2-metilpropanale                      D) feniletanale

### 12. Soluzione



Le reazioni delle quattro molecole con HCN seguite da idrolisi sono mostrate qui sopra. Le molecole A, C, D, che non sono simmetriche attorno al carbonile di partenza, formano alfa-idrossiacidi asimmetrici e chirali.

La molecola B, che ha una struttura simmetrica, forma un alfa-idrossiacido non chirale.

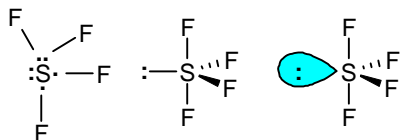
(Risposta B)

13. Quale delle seguenti molecole è polare?

- A) SF<sub>6</sub>                      B) SF<sub>4</sub>                      C) PF<sub>5</sub>                      D) SiF<sub>4</sub>

### 13. Soluzione

Dato che i legami col fluoro sono polari, le molecole saranno polari se i vari dipoli non si annullano tra loro per simmetria. Le due molecole SF<sub>6</sub> (ottaedrica) e SiF<sub>4</sub> (tetraedrica) sono perfettamente simmetriche e i loro dipoli S–F e Si–F si annullano tra loro. Anche PF<sub>5</sub> è simmetrica e non polare infatti ha una struttura a bpiramide trigonale coi 5 elettroni del fosforo tutti impegnati per formare i 5 legami con gli atomi di fluoro.



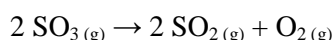
Resta da esaminare SF<sub>4</sub>. Lo zolfo ha 6 elettroni di valenza, ne usa 4 per legare i 4 atomi di zolfo, restano 2 elettroni che formano una coppia di non legame. Lo zolfo deve alloggiare 5 coppie di elettroni (4 di legame e una di non legame) e le dispone ai vertici di una bpiramide trigonale. La coppia di non legame (più ingombrante) occupa una delle posizioni nella base trigonale

(angoli di 120°), nelle restanti 4 posizioni si legano i 4 atomi di fluoro.

La molecola ha una struttura ad altalena, non è simmetrica e quindi è polare.

(Risposta B)

14. Quale fenomeno si verifica quando, a temperatura e pressione costanti, viene aggiunto elio He (g) al seguente sistema in equilibrio?



- A) l'equilibrio si sposta verso destra  
 B) l'equilibrio si sposta verso sinistra  
 C) l'equilibrio non subisce alcuno spostamento  
 D) varia la costante di equilibrio

### 14. Soluzione

Se si aggiunge elio a pressione e temperatura costanti, il volume aumenta e diminuiscono le pressioni parziali dei composti all'equilibrio. Il sistema, per ripristinare la pressione, si sposta nella direzione dove ci sono più molecole, quindi si sposta verso destra, ma la K<sub>eq</sub> non cambia.

(Risposta A)

15. Indicare la corretta sequenza di pH crescente di quattro soluzioni acquose di uguale molarità dei seguenti composti:

1. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>    2. CCl<sub>3</sub>COOH    3. KOH    4. HCOOH

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

### 15. Soluzione

Il composto più basico che produce il pH più alto è KOH (pH 13 in soluzioni 0,1 M) (B e C errate).

Poi viene CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (pH 7) (D errata).

Il composto più acido è l'acido tricloroacetico (pK<sub>a</sub> 3,0 · 10<sup>-1</sup>) seguito dall'acido formico (pK<sub>a</sub> 1,8 · 10<sup>-4</sup>).

La sequenza corretta è, dal più acido al più basico: 2, 4, 1, 3.

(Risposta A)

16. Quale dei seguenti cationi, in soluzione acquosa, forma un precipitato per aggiunta di un eccesso di NH<sub>3</sub>?

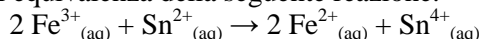
- A) Ag<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>  
 B) Cu<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>  
 C) Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>  
 D) Zn<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>

### 16. Soluzione

Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> formano complessi solubili con ammoniaca: Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> e Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>.

Il Fe<sup>2+</sup> [K<sub>ps</sub> Fe(OH)<sub>2</sub> = 7,9 · 10<sup>-15</sup>] come idrossido è meno insolubile del Fe<sup>3+</sup> [K<sub>ps</sub> Fe(OH)<sub>3</sub> = 6,3 · 10<sup>-38</sup>] per questo il Fe<sup>2+</sup> nell'analisi del terzo gruppo viene ossidato a Fe<sup>3+</sup> per farlo precipitare meglio come idrossido a pH 8 in soluzione ammoniacale. Il Fe<sup>2+</sup> a pH 8 con NH<sub>3</sub> precipita comunque formando un idrossido verde. (Risposta C)

17. Indicare il potenziale al punto di equivalenza della seguente reazione:



( $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V}$ )

- A) 0,000 V                      3) 0,563 V                      C) 0,356 V                      D) 0,503 V

### 17. Soluzione

Titolando con  $\text{Fe}^{3+}$  una soluzione di  $\text{Sn}^{2+}$ , al punto di equivalenza, i potenziali delle due coppie redox devono essere uguali:  $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Sn}}$ .

I potenziali sono:  $E_{\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}} + 0,059 \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $E_{\text{Sn}} = E^{\circ}_{\text{Sn}} + (0,059/2) \log[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ ,

Il potenziale del ferro scende mentre aumenta il rapporto  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ :  $E = 0,77 - 0,059 \log[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ ,

Il potenziale dello stagno sale mentre aumenta il rapporto  $[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ :  $E = 0,15 + (0,059/2) \log[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ ,

Al punto di equivalenza i due rapporti  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$  sono uguali.

Quindi  $E_{\text{Fe}}$  scende di una quantità doppia ( $0,059 \times$ ) rispetto alla salita di  $E_{\text{Sn}}$  [ $(0,059 \times)/2$ ]:  $\Delta E_{\text{Fe}} = 2\Delta E_{\text{Sn}}$

Inoltre:  $\Delta E_{\text{Fe}} + \Delta E_{\text{Sn}} = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ V}$  quindi:  $3\Delta E_{\text{Sn}} = 0,62$   $\Delta E_{\text{Sn}} = 0,62/3 = 0,2066 \text{ V}$

Il potenziale finale è:  $E^{\circ}_{\text{Sn}} + \Delta E_{\text{Sn}} = 0,15 + 0,2066 = 0,356 \text{ V}$ . (Risposta C)

18. Gli enzimi coinvolti nel processo di digestione dell'uomo non possono spezzare:

- A) il legame alfa-glucosidico dei polisaccaridi  
 B) il legame peptidico delle proteine  
 C) il legame beta-glucosidico dei polisaccaridi  
 D) il legame beta-fruttosidico del saccarosio

### 18. Soluzione

Nessuno di noi è in grado di mangiare e digerire il legno. Questo dipende dal fatto che il legame beta-glicosidico dei polisaccaridi, come la cellulosa, non viene tagliato dai nostri enzimi digestivi che contengono invece alfa-amilasi cioè enzimi che sanno tagliare il legame alfa-glicosidico di polisaccaridi come l'amido. (Risposta C)

19. Due recipienti uguali contengono rispettivamente 34 g di  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$  (MM = 34 u) e 34 g di  $\text{NH}_3_{(\text{g})}$  (MM = 17 u) alla stessa temperatura. Quale delle seguenti affermazioni relative ai due gas NON è vera?

- A) la pressione di  $\text{NH}_3$  è il doppio della pressione di  $\text{H}_2\text{S}$   
 B) la densità di  $\text{NH}_3$  è uguale alla densità di  $\text{H}_2\text{S}$   
 C) le velocità medie molecolari dei due gas sono diverse  
 D) i volumi molari dei due gas sono uguali

### 19. Soluzione

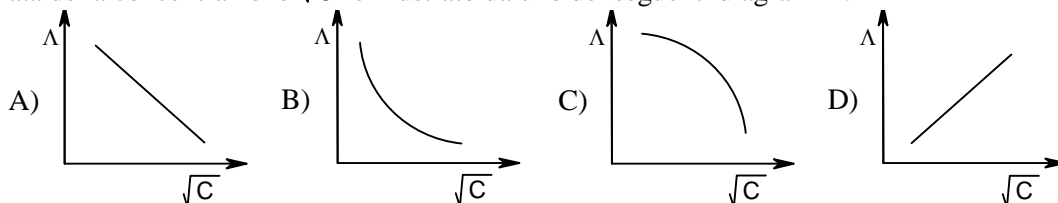
Nel primo recipiente c'è una mole di  $\text{H}_2\text{S}$  (34/34), nel secondo vi sono due moli di  $\text{NH}_3$  (34/17). Dato che volume e temperatura sono uguali, la pressione è proporzionale alle moli:  $P = n(RT/V)$ , quindi:  $P_{\text{NH}_3} = 2P_{\text{H}_2\text{S}}$  (A ok).

I due recipienti contengono la stessa massa in un volume uguale quindi hanno uguale densità:  $d = 34/V$  (B ok).

La velocità media delle molecole è inversamente proporzionale alla radice quadrata della loro massa dato che hanno la stessa energia cinetica (stessa T).  $E = \frac{1}{2}mv^2$   $v = (2E/m)^{1/2}$   $v_{\text{NH}_3} = 1,4 v_{\text{H}_2\text{S}}$  (C ok).

Nello stesso volume abbiamo una mole di  $\text{H}_2\text{S}$  e due moli di  $\text{NH}_3$ , i volumi molari non sono uguali. (Risposta D)

20. Per gli elettroliti forti, in soluzioni diluite, l'andamento della conduttanza equivalente  $\Lambda$  in funzione della radice quadrata della concentrazione  $\sqrt{C}$  è illustrato da uno dei seguenti diagrammi.



### 20. Soluzione

La conduttanza equivalente  $\Lambda$  è la conduttanza di un equivalente di elettrolita misurata in una cella con elettrodi distanti 1 cm e con una superficie di 1 cm<sup>2</sup>.  $\Lambda = \gamma/C$  dove  $\gamma$  è la conduttanza e  $C$  è la concentrazione in eq/cm<sup>3</sup>.

La relazione diventa:  $C\Lambda = \gamma$  che nel piano cartesiano rappresenta un'iperbole ( $xy = k$ ).

Se, al posto di  $C$  si vuole mettere in grafico la radice di  $C$ , l'equazione diventa  $x^2y = k$  che ha ancora andamento iperbolico, ma più accentuato. (Risposta B)

21. In seguito ad un'espansione isoterma reversibile, a 400 K, il volume di un gas con comportamento ideale assume un valore doppio di quello iniziale. La variazione di energia libera associata al processo è:

- A)  $-2305 \text{ J mol}^{-1}$   
 B)  $+2305 \text{ J mol}^{-1}$   
 C)  $-549,0 \text{ J mol}^{-1}$   
 D)  $+549,0 \text{ J mol}^{-1}$

### 21. Soluzione

Lungo l'isoterma l'energia interna è costante ( $\Delta U = 0$ ), quindi:  $\Delta U = Q_{\text{assorbito}} - P\Delta V = 0$  quindi:  $Q = P\Delta V$ .

Lungo l'isoterma l'entalpia è costante ( $\Delta H = 0$ ), infatti:  $H = U + PV$   $\Delta H = \Delta U + \Delta PV = 0 + 0$

Lungo l'isoterma,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  diventa:  $\Delta G = -T\Delta S$  cioè:  $\Delta G = -Q$  quindi:  $\Delta G = -P\Delta V$

Dato che la pressione non è costante, bisogna integrare l'espressione:  $dG = -PdV$

Per una mole, questa espressione diventa:  $dG = -RT dV/V$  che integrata diventa:  $\Delta G = -RT \ln(V_2/V_1)$ .

Sostituendo i dati si ottiene:  $\Delta G = -8,314 \cdot 400 \ln 2 = 2305 \text{ J/mol}$ . (Risposta A)

22. Quale affermazione relativa alle seguenti specie non è vera?



- A) il raggio ionico diminuisce da sinistra verso destra  
 B) sono isoelettroniche  
 C) possono funzionare da basi di Lewis  
 D) l'energia necessaria per espellere un elettrone cresce da sinistra verso destra

### 22. Soluzione

Queste specie sono isoelettroniche ed hanno la configurazione del gas nobile Ne (B ok).

Il loro raggio ionico diminuisce da sinistra a destra con l'aumentare della carica positiva (A ok).

Le basi di Lewis hanno doppietti di elettroni disponibili per legare specie povere di elettroni, acidi di Lewis.

Qui i primi tre ioni sono negativi e sono basi di Lewis, mentre  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  sono acidi di Lewis (C errata).

L'energia necessaria per strappare un elettrone aumenta con l'aumentare della carica positiva (D ok). (Risposta C).

23. Di quale, fra i seguenti composti, è termodinamicamente possibile la formazione a partire dagli elementi?

- A)  $\text{NO}_{(g)}$   
 B)  $\text{HI}_{(g)}$   
 C)  $\text{ICl}_{(g)}$   
 D)  $\text{C}_2\text{H}_4_{(g)}$

### 23. Soluzione

L'energia di formazione è negativa solo se si forma una specie stabile a partire da elementi meno stabili.

$\text{NO}$  è un radicale (instabile) che si forma da  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , il primo dei quali ha un triplo legame molto stabile (A errata).

$\text{HI}$  è un acido forte (instabile) che si forma da  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ , il primo dei quali ha un legame molto stabile (B errata).

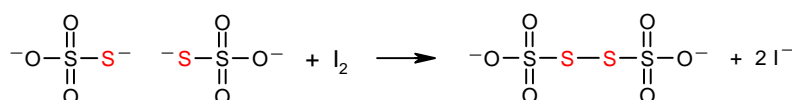
$\text{C}_2\text{H}_4$  etilene è una specie reattiva che si forma da  $\text{H}_2$  e  $\text{C}$ , il primo dei quali ha un legame molto stabile (D errata).

$\text{ICl}$  ha un legame polare che è più forte dei legami apolari delle specie di partenza  $\text{I}_2$  e  $\text{Cl}_2$ . (Risposta C)

24.  $10,0 \text{ cm}^3$  di soluzione di  $\text{NaXO}_3_{(aq)}$   $0,10 \text{ M}$  sono acidificati e trattati con un eccesso di  $\text{KI}_{(aq)}$ . Lo iodio che si forma viene titolato con  $60,0 \text{ cm}^3$  di una soluzione  $0,10 \text{ M}$  di tiosolfato sodico  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{(aq)}$ . A quale delle seguenti specie viene ridotto l'anione  $\text{XO}_3^-$ ?

- A)  $\text{XO}^-$   
 B)  $\text{XO}_2^-$   
 C)  $\text{XO}_2$   
 D)  $\text{X}^-$

### 24. Soluzione



Le moli di tiosolfato sono:  $n = M V$

$$n = 0,1 \cdot 60 = 6 \text{ mmol.}$$

Le moli di  $\text{I}_2$  reagiscono in rapporto 1:2 col tiosolfato, quindi abbiamo 3 mmol di  $\text{I}_2$ .

Le 3 mmol di  $\text{I}_2$  hanno donato ad  $\text{NaXO}_3$   $3 \cdot 2e^- = 6 \text{ mmol}$  di elettroni.

Le moli di  $\text{NaXO}_3$  sono:  $n = M V = 0,1 \cdot 10 = 1 \text{ mmol}$ , quindi ogni  $\text{NaXO}_3$  ha consumato 6 elettroni.

La semireazione di riduzione di  $\text{NaXO}_3$  è quindi:  $\text{X}^{5+} + 6e^- \rightarrow \text{X}^-$  (Risposta D)

25. Fra le condizioni indicate, quali sono tutte favorevoli ad una  $S_N2$ ?
- A) solvente aprotico, alogenuro terziario, nucleofilo debole, scarso ingombro sterico  
 B) solvente protico, alogenuro primario, nucleofilo forte, forte ingombro sterico  
 C) solvente aprotico, alogenuro primario, nucleofilo forte, scarso ingombro sterico  
 D) solvente protico, alogenuro primario, nucleofilo forte, scarso ingombro sterico

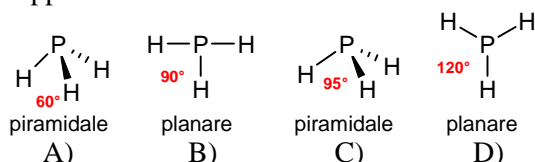
### 25. Soluzione

Le reazioni  $S_N2$  sono favorite dalla presenza di nucleofili forti (A errata).

I nucleofili sono più forti in un solvente aprotico che non li frena con legami idrogeno (B e D errate).

Le reazioni  $S_N2$  procedono più facilmente su carboni non ingombri, quindi su alogenuri primari. (Risposta C)

26. Quale delle seguenti strutture rappresenta la molecola dell'idruro di fosforo  $PH_3(g)$ ?



### 26. Soluzione

Il fosforo ha 5 elettroni di valenza come l'azoto quindi  $PH_3$  è piramidale come  $NH_3$  (B e D errate)

In  $NH_3$  l'angolo di legame H-N-H è circa di  $107^\circ$ , leggermente più chiuso dei  $109^\circ$  di un tetraedro regolare a causa del maggiore ingombro dell'orbitale  $sp^3$  di non legame.

In  $PH_3$  l'angolo H-P-H è più chiuso che in  $NH_3$  per le maggiori dimensioni dell'orbitale  $sp^3$  di non legame, ma non può essere inferiore ai  $90^\circ$  che ci sarebbero se il fosforo usasse orbitali  $p$  puri invece di ibridi  $sp^3$ . (Risposta C)

27. Quale affermazione sul  $\Delta H$  è corretta?

- A) il  $\Delta H$  di combustione è sempre positivo  
 B) il  $\Delta H$  di neutralizzazione di un acido e una base è sempre negativo  
 C) il  $\Delta H$  di soluzione di un composto in acqua può essere positivo o negativo  
 D) il  $\Delta H$  di evaporazione di un liquido può essere negativo o positivo

### 27. Soluzione

Le combustioni sono esotermiche, quindi hanno  $\Delta H < 0$  (A errata)

Nella reazione tra un acido e una base forti si forma acqua e si libera calore ( $\Delta H < 0$ ), ma se l'acido e la base sono molto deboli la reazione può essere endotermica ( $\Delta H > 0$ ) e procede solo spinta dal  $\Delta S$  (B errata).

Alcuni composti si sciolgono in acqua liberando calore, mentre altri lo assorbono e la soluzione si raffredda, questo dipende dal bilancio dei nuovi legami intermolecolari in soluzione rispetto a quelli precedenti (C corretta).

Il  $\Delta H$  di evaporazione di un liquido è sempre positivo perchè le molecole di liquido devono acquistare energia cinetica. Anche i liquidi meno stabili come  $He_{(liq)}$  quando evaporano assorbono calore (D errata). (Risposta C)

28. Per determinare la molarità di una soluzione di metilammina  $CH_3NH_2$  circa 0,01 M ( $K_b = 4,4 \cdot 10^{-4}$ ) si può effettuare una titolazione con:

- A)  $CH_3COOH_{(aq)}$  0,01 M e indicatore metilarancio ( $pK_a = 4,1$ )  
 B)  $HCl_{(aq)}$  0,01 M e indicatore fenoltaleina ( $pK_a = 9,7$ )  
 C)  $HCl_{(aq)}$  0,01 M e indicatore blu di bromotimolo ( $pK_a = 7,1$ )  
 D)  $Na_2CO_3_{(aq)}$  0,01 M e indicatore rosso metile ( $pK_a = 5,0$ )

### 28. Soluzione

Per titolare una base debole si deve usare un acido forte come HCl che a metà titolazione forma una soluzione tampone e alla fine della titolazione permette di scendere di pH in modo ben leggibile (A e D errate).

La  $K_a$  della metilammina è:  $K_a = K_w/K_b$   $K_a = 10^{-14}/4,4 \cdot 10^{-4} = 2,27 \cdot 10^{-11}$  quindi  $pK_a = -\log K_a = 10,6$   
 A metà titolazione si forma il tampone  $CH_3NH_3/CH_3NH_4^+$  a pH 10,6.

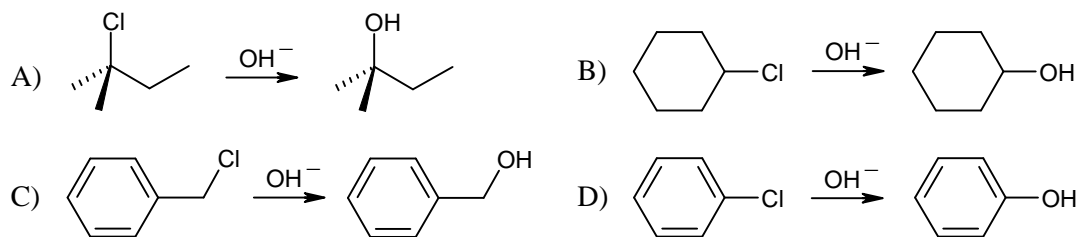
Per arrivare al 99% della titolazione bisogna scendere col pH di due unità sotto il  $pK_a$  quindi a pH 8,6.

Il viraggio con l'indicatore fenoltaleina avviene circa una unità di pH oltre il suo  $pK_a$ , quindi a pH 8,7.

La fenoltaleina, quindi, permette di concludere la titolazione perchè si è titolato il 99% della base. (Risposta B)

Usando blu di bromotimolo la titolazione si fermerebbe a pH 6,1 e si commetterebbe un errore per eccesso.

29. Quale di queste reazioni avviene con rese più alte?

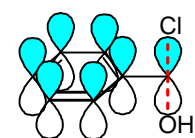


### 29. Soluzione

La reazione A non può avvenire perchè le reazioni SN2 non avvengono su carboni impediti come i terziari.

La reazione B è lenta perchè può avvenire solo se il cloro si trova in posizione assiale, quella meno stabile.

La reazione D non avviene a temperatura ambiente, ma richiede oltre 300 °C (fusione alcalina).



La reazione C è la sola che avviene velocemente (200 volte più veloce che su un carbonio 1°).

Qui il cloro si trova non solo su un carbonio primario poco ingombrato, ma è anche in posizione benilica. La reazione è accelerata perchè lo stato di transizione (mostrato qui a lato) è costituito da un orbitale 2p puro che ospita entrambi i gruppi, quello entrante OH<sup>-</sup> e quello uscente Cl<sup>-</sup>, ed è stabilizzato dalla risonanza col sistema di orbitali p greco dell'anello. (Risposta C)

30. Se il raggio atomico di un elemento è 106 pm, quale delle seguenti coppie di valori può essere attribuita, rispettivamente, al raggio di un suo catione e di un suo anione?

- A) 142 pm; 168 pm  
 B) 180 pm; 45 pm  
 C) 68 pm; 85 pm  
 D) 44 pm; 212 pm

### 30. Soluzione

I cationi, a causa dell'eccesso di carica positiva del nucleo, attirano più vicino a sé gli elettroni e quindi il loro raggio è minore di quello atomico. In questo caso il raggio deve essere minore di 106 pm (A e B errate)

Gli anioni, a causa del difetto di carica positiva del nucleo, non riescono ad attirare gli elettroni così vicino a sé e il loro raggio è maggiore di quello atomico. In questo caso il raggio deve essere maggiore di 106 pm (C errata).

I soli valori accettabili sono 44 pm e 212 pm. (Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato