

Giochi della Chimica 1992

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. La decomposizione termica di HI è del 2° ordine:



I dati cinetici ottenuti ad una data temperatura sono:

[HI] (mol/L)	3,48	1,74	0,870	0,435
t (min)	0	7	x	y

Qual è la coppia di valori corretti per i tempi x e y rispettivamente?

- A) 14; 21 B) 14; 28 C) 21; 35 D) 21; 49

1. Soluzione

La legge cinetica del 2° ordine è: $v = k [\text{HI}]^2$ che integrata diventa: $1/[\text{A}] - 1/[\text{A}_0] = kt$

da cui: $k = (1/t) (1/[\text{A}] - 1/[\text{A}_0])$. Sostituendo i dati si ottiene: $k = (1/7) (1/1,74 - 1/3,48) = 0,041$

Il tempo vale: $t = (1/k)(1/[\text{A}] - 1/[\text{A}_0])$

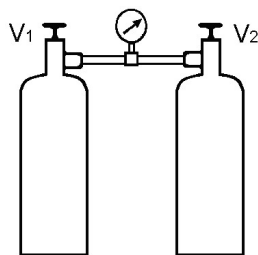
Per $[\text{A}] = 0,87$ si ottiene: $t = (1/0,041)(1/0,87 - 1/3,48) = 21 \text{ s}$

Per $[\text{A}] = 0,435$ si ottiene: $t = (1/0,041)(1/0,435 - 1/3,48) = 49 \text{ s}$

(Risposta D)

2. Il dispositivo in figura rappresenta una bombola di propano ($M = 44 \text{ u}$) ed una bombola di n-butano ($M = 58 \text{ u}$) contenenti la stessa massa dei due gas liquefatti. Quale, tra i seguenti valori della pressione, è indicato dal manometro quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio a 20°C , dopo l'apertura delle due valvole V_1 e V_2 ?

$P^{\circ} \text{C}_3\text{H}_8 = 832,3 \text{ kPa}$ a 20°C ; $P^{\circ} \text{C}_4\text{H}_{10} = 207,6 \text{ kPa}$ a 20°C



- A) 832,3 kPa B) 207,6 kPa C) 1040 kPa D) 563,0 kPa

2. Soluzione

Quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio, le due bombole contengono due miscele identiche dei due gas.

I due gas hanno la stessa massa m . Le moli di propano sono: $n_p = m/44$; Le moli di butano sono: $n_b = m/58$.

Il rapporto in moli è: $n_p/n_b = 58/44 = 1,32$ cioè: 1,32:1. Supponiamo che queste siano anche le moli assolute.

$n_p = 1,32 \text{ mol}$; $n_b = 1,0 \text{ mol}$; moli totali = 2,32 mol.

Le frazioni molari sono: $x_p = 1,32/2,32 = 0,57$; $x_b = 1,0/2,32 = 0,43$.

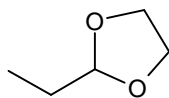
La pressione parziale del propano è data dalla relazione: $p_p = x_p P_p$ $p_p = 0,57 \cdot 832,3 = 474 \text{ kPa}$

La pressione parziale del butano è: $p_b = x_b P_b$ $p_b = 0,43 \cdot 207,6 = 89 \text{ kPa}$.

La pressione totale è: $p_p + p_b = 474 + 89 = 563 \text{ kPa}$.

(Risposta D)

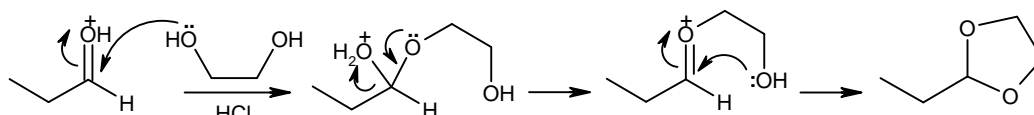
3. Da quale delle seguenti coppie di reagenti si ottiene il composto:



- A) propanone + 1,2-diidrossietano $\xrightarrow{\text{HCl}(g)}$ B) propanale + 1,2-diidrossietano $\xrightarrow{\text{HCl}(g)}$
- C) etanale + 1,2-diidrossipropano $\xrightarrow{\text{HCl}(g)}$ D) 1-propanolo + $\xrightarrow{\text{HCl}(g)}$

3. Soluzione

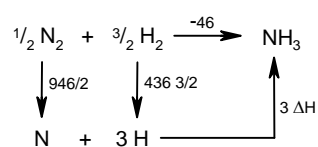
La molecola proposta è un acetale (doppio etere) che si ottiene dalla reazione tra un'aldeide e un diolo. Il primo attacco del diolo forma un semiacetale che perde acqua e subisce il secondo attacco dal diolo. (Risposta B)



4. L'entalpia molare standard di formazione dell'ammoniaca NH_3 è -46 kJ mol^{-1} . Le entalpie standard di dissociazione di H_2 e di N_2 sono rispettivamente 436 kJ mol^{-1} e 946 kJ mol^{-1} .
Quale dei seguenti valori esprime l'energia di legame N-H nell'ammoniaca?

- A) 246 kJ mol^{-1}
B) 391 kJ mol^{-1}
C) 767 kJ mol^{-1}
D) 1173 kJ mol^{-1}

4. Soluzione



Dato che l'entalpia è una funzione di stato, il bilancio in un ciclo chiuso deve essere zero. Quindi, percorrendo il ciclo in senso antiorario a partire da NH_3 si ottiene:

$$+46 + \frac{1}{2} 946 + \frac{3}{2} 436 + 3 \Delta\text{H} = 0$$

$$3 \Delta\text{H} = -46 - \frac{1}{2} 946 - \frac{3}{2} 436 = -1173 \text{ kJ/mol} \quad \Delta\text{H} = -391 \text{ kJ/mol. (Risposta B)}$$

5. Quali sostanze sono solidi molecolari?

$\text{I}_2(\text{s})$	$\text{KCl}(\text{s})$	$\text{Fe}(\text{s})$	$\text{P}_4(\text{s})$	$\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$
1	2	3	4	5

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

5. Soluzione

Un solido molecolare è formato da molecole discrete.

KCl (ionico), Fe (metallico), Li_2O (ionico) non possiedono molecole discrete dato che i legami ionico e metallico si estendono a tutto il cristallo. Mentre I_2 e P_4 sono costituiti di molecole di 2 e 4 atomi. (Risposta D)

6. In un recipiente di 750 mL riempito di ossigeno alla pressione di 10,1 atm si fa avvenire la combustione completa di 1,28 g di naftalene C_{10}H_8 ($M = 128 \text{ u}$). Qual è il valore della pressione, dopo la combustione, misurata alla stessa temperatura iniziale di 27°C ?

- A) 10,0 atm B) 9,44 atm C) 6,16 atm D) 10,7 atm

6. Soluzione

Le moli di C_{10}H_8 sono: $1,28/128 = 0,01 \text{ mol}$. Moli di O_2 : $n = PV/RT = (10,1 \cdot 0,75)/(0,0821 \cdot 300) = 0,308 \text{ mol}$

La reazione è: $\text{C}_{10}\text{H}_8 + 12 \text{O}_2 \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

moli iniziali 0,01 0,308 0

moli finali 0 0,188 0,1 moli finali gassose: $0,188 + 0,1 = 0,288 \text{ mol}$

Le moli di O_2 rimaste sono: $0,308 - (12 \cdot 0,01) = 0,188 \text{ mol}$.

La pressione finale è: $P = nRT/V = (0,288 \cdot 0,0821 \cdot 300)/0,75 = 9,45 \text{ atm}$. (Risposta B)

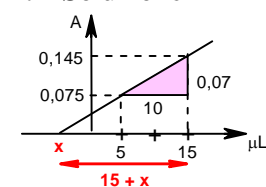
7. La concentrazione di un campione incognito della sostanza X viene determinata spettrofotometricamente mediante il metodo delle aggiunte standard. I volumi V dello standard 0,100 M aggiunti a 1,00 mL del campione e le rispettive assorbanze A sono riportate in tabella:

V	5,0 μL	10 μL	15 μL
A	0,075	0,110	0,145

Qual è la concentrazione del campione?

- A) $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
B) $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
C) $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$
D) $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

7. Soluzione



Riportando i dati sul grafico, si vede che l'assorbanza sarebbe zero se potessimo togliere dalla soluzione l'equivalente di x microlitri della soluzione aggiunta.

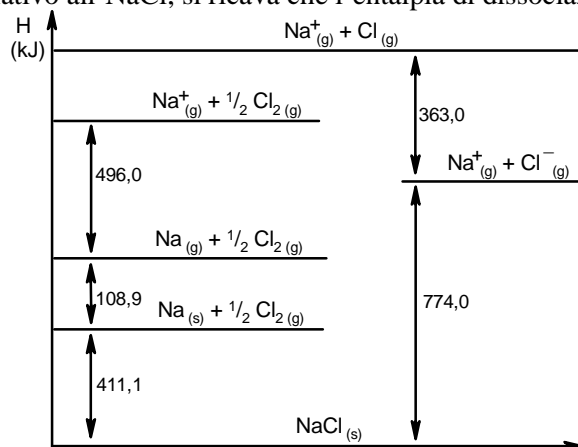
I due triangoli rettangoli sono simili, il rapporto tra i cateti è uguale, quindi:

$$(15+x) : 0,145 = 10 : 0,07 \quad \text{si ottiene} \quad 15 + x = 20,7 \quad \text{da cui} \quad x = 5,7 \mu\text{L}.$$

In 1,0 mL di soluzione erano contenuti $5,7 \mu\text{L}$ 0,1 M della sostanza X.

Le moli sono: $n = M V = 0,1 \cdot 5,7 \cdot 10^{-3} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/mL (mol/L)}$. (Risposta B)

8. Dal ciclo di Born-Haber relativo all'NaCl, si ricava che l'entalpia di dissociazione di $\text{Cl}_2(\text{g})$ in kJ mol^{-1} , è:



- A) 60,5
B) 121
C) 242
D) -121

8. Soluzione

L'entalpia è una funzione di stato, il ΔH in una trasformazione ciclica è zero, quindi (partendo da $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$):
 $-363,0 - 774,0 + 441,1 + 108,9 + 496,0 + \Delta H_x = 0$ dove ΔH_x è riferito alla reazione: $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}$
 da cui: $\Delta H_x = +363,0 + 774,0 - 441,1 - 108,9 - 496,0 = 121 \text{ kJ/mol}$.

La reazione richiesta ($\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$) è il doppio di questa, quindi: $\Delta H_{\text{diss}} = 2 \Delta H_x = 242 \text{ kJ/mol}$. (Risposta C)

9. E' possibile avere la coesistenza delle tre fasi in equilibrio (solida, liquida e aeriforme) di una stessa sostanza:

- A) a qualsiasi pressione e temperatura
B) a qualsiasi pressione, purché sia fissata la temperatura
C) a qualsiasi temperatura, purché sia fissata la pressione
D) per un solo valore della temperatura e della pressione

9. Soluzione

Le tre fasi di una sostanza coesistono solo al punto triplo, quindi per un solo valore di P e T. (Risposta D)

10. Volumi uguali di due acidi monoprotici deboli HX e HY sono titolati rispettivamente con un volume V_1 e $V_2 = 2 V_1$ di una base forte monoprotica. Quale delle seguenti affermazioni risulta vera?

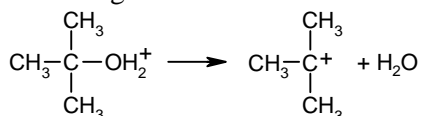
- A) il pH al punto di equivalenza è uguale in entrambe le titolazioni
B) la massa di HY è il doppio della massa di HX
C) $K_a(\text{HY}) = 2 K_a(\text{HX})$
D) $[\text{HY}] = 2 [\text{HX}]$

10. Soluzione

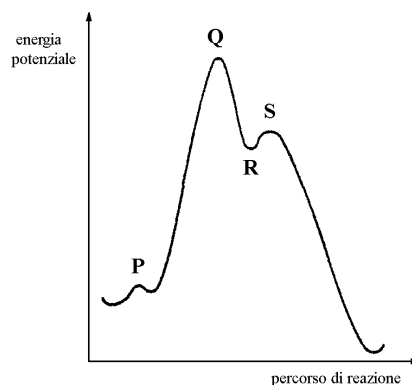
Le titolazioni tra una base forte e un acido debole sono reazioni quantitative. Se il secondo acido ha richiesto un volume doppio di base, significa che conteneva il doppio di moli. Dato che i volumi di acido erano uguali, il secondo acido aveva concentrazione doppia: $[\text{HY}] = 2 [\text{HX}]$. (Risposta D)

11. Il seguente grafico rappresenta il profilo energetico della reazione di formazione del bromuro di t-butile $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ da $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ e HBr conc.

Quale dei punti della curva rappresenta l'energia potenziale dello stato di transizione relativo al seguente stadio:



- A) P B) Q C) R D) S



11. Soluzione

Il punto P rappresenta lo stato di transizione della protonazione dell'alcol. Il punto Q è quello cercato, rappresenta lo stato di transizione della reazione indicata: la perdita di acqua dell'alcol protonato che forma il carbocatione terziario (in R). Infine il punto S rappresenta lo stato di transizione dell'ingresso di Cl^- . (Risposta B)

12. L'entalpia del legame C=O è $\Delta H = -741 \text{ kJ mol}^{-1}$. L'entalpia per la dissociazione di $\text{CO}_2(\text{g})$:

$$\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 2 \text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = 1604 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Quindi, l'entalpia di risonanza di $\text{CO}_2(\text{g})$ è:

- A) 122 kJ mol^{-1}
 B) -122 kJ mol^{-1}
 C) 863 kJ mol^{-1}
 D) -863 kJ mol^{-1}

12. Soluzione

Il calore liberato nella formazione di CO_2 è quello di formazione dei due legami C=O più quello di risonanza.

$$\Delta H_{\text{for}}(\text{CO}_2) = 2 \Delta H_{\text{legame}}(\text{C}=\text{O}) + \Delta H_{\text{ris}} \quad \text{da cui:} \quad \Delta H_{\text{ris}} = \Delta H_{\text{for}}(\text{CO}_2) - 2 \Delta H_{\text{legame}}(\text{C}=\text{O})$$

$$\Delta H_{\text{ris}} = -1604 - 2(-741) = -1604 + 1482 = -122 \text{ kJ/mol.}$$

(Risposta B)

13. Quale dei seguenti composti ha la maggiore solubilità in acqua, a 25°C , espressa in mol L^{-1} ?

- A) BaSO_4 ($K_{\text{ps}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$)
 B) ZnS ($K_{\text{ps}} = 2,9 \cdot 10^{-25}$)
 C) PbI_2 ($K_{\text{ps}} = 9,8 \cdot 10^{-9}$)
 D) AgBr ($K_{\text{ps}} = 5,4 \cdot 10^{-13}$)

13. Soluzione

Nei sali con catione e anione in rapporto 1:1, il più solubile è quello con la K_{ps} maggiore, quindi BaSO_4 .

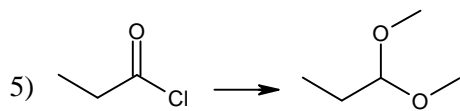
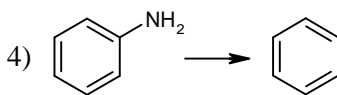
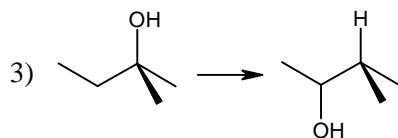
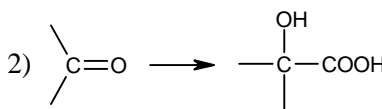
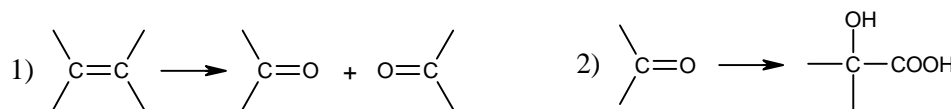
La reazione è: $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2$ da cui: $s = K_{\text{ps}}^{1/2} = (1,1 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Per PbI_2 si ha: $\text{PbI}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$ $K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$ da cui: $s = (K_{\text{ps}}/4)^{1/3}$

sostituendo: $s = (9,8 \cdot 10^{-9}/4)^{1/3} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. E' questo il sale più solubile.

(Risposta C)

14. Quali delle seguenti trasformazioni di gruppi funzionali sono possibili attraverso opportune sequenze sintetiche?



A) 1, 2, 4

B) 1, 2, 3

C) 1, 2, 3 e 5

D) 1, 2, 3, 4 e 5

14. Soluzione

Tutte e 5 le reazioni sono facilmente realizzabili. La prima reazione si ottiene con l'ozonolisi.

La seconda reazione si realizza trattando il chetone con cianuro per formare la cianidrina e poi idrolizzando il nitrile per ottenere l'alfa-idrossiacido.

La terza reazione si ottiene disidratando l'alcol per formare l'alchene più sostituito e poi formando l'alcol anti Markovnikov con una idroborazione-ossidazione.

La quarta reazione si ottiene trattando l'anilina con NaNO_2/HCl per formare il sale di diazonio e poi trattando quest'ultimo con acido ipofosforoso per sostituire N_2 con H^- .

La quinta reazione si ottiene riducendo il cloruro acilico ad aldeide e poi trasformando questa in acetale con metanolo.

(Risposta D)

15. A 298 K la variazione di energia libera standard della generica reazione:



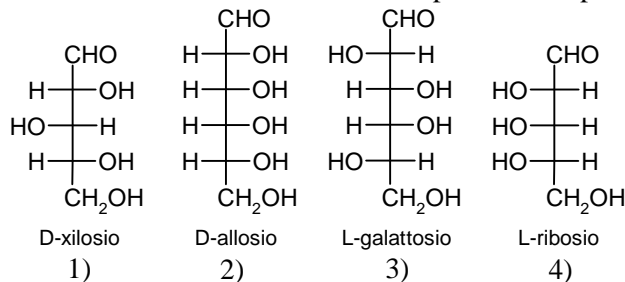
Alla stessa temperatura la costante di equilibrio della reazione risulta:

- A) $K < 0$
 B) $K = 0$
 C) $0 < K < 1$
 D) $K > 1$

15. Soluzione

Se $\Delta G^\circ > 0$, la reazione, in condizioni standard, è sfavorita e avrà una $K_{eq} < 1$. Infatti, dalla relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ per $\Delta G^\circ > 0$ si ottiene: $-RT \ln K > 0$ da cui: $\ln K < 0$ quindi: $0 < K < 1$. (Risposta C)

16. Quali monosaccaridi per riduzione con NaBH_4 danno un composto solo e privo di attività ottica?



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

16. Soluzione

Tutti e quattro gli zuccheri danno un solo composto per riduzione con NaBH_4 : un polialcol che ha in testa e in coda il gruppo CH_2OH . Dato che la disposizione degli OH è simmetrica in tutte e quattro le catene, i quattro polialcoli che si formano sono simmetrici e quindi sono tutti otticamente inattivi. (Risposta D)

17. Se l'elettrone dell'atomo di idrogeno decade dallo stato con numero quantico principale $n = 3$ a quello con $n = 2$, qual è la lunghezza d'onda della radiazione emessa?

La costante di Plank è $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s; l'energia di ionizzazione dell'idrogeno è $E_i = 2,178 \cdot 10^{-18}$ J/atomo.

- A) 282 nm
 B) 656 nm
 C) 184 nm
 D) 720 nm

17. Soluzione

Nell'atomo di idrogeno l'energia dell'elettrone nei singoli livelli è data da: $E = -E^\circ/n^2$, ($E^\circ = E$ di ionizzazione)

Quindi l'energia per i livelli con $n = 2$ e $n = 3$ è: $E_2 = -E^\circ/4$; $E_3 = -E^\circ/9$.

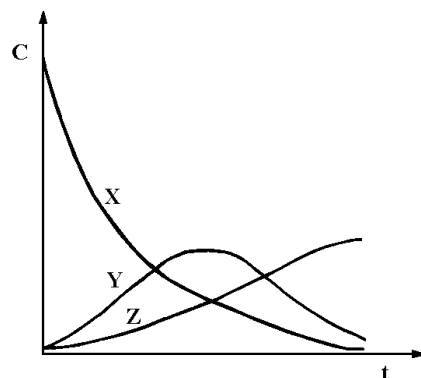
L'energia emessa per la transizione $3 \rightarrow 2$ vale: $\Delta E_{3/2} = E_3 - E_2 = E^\circ(-1/9 + 1/4) = 0,139 E^\circ$

$\Delta E = 0,139 \cdot 2,178 \cdot 10^{-18} = 0,303 \cdot 10^{-18}$ J. Dalla legge di Plank: $E = h\nu$ che diventa: $E = hc/\lambda$ si ricava: $\lambda = hc/E$ Sostituendo: $\lambda = (6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8) / (0,303 \cdot 10^{-18}) = 656 \cdot 10^{-9}$ m. (Risposta B)

18. Il diagramma in figura riporta la variazione, nel tempo, delle concentrazioni delle specie X, Y e Z che partecipano ad una reazione.

A quale delle seguenti trasformazioni è riferito il diagramma?

- A) $X + Y \rightarrow Z$
 B) $X \rightarrow Y + Z$
 C) $X \rightarrow Y \rightarrow Z$
 D) $X \begin{cases} \rightarrow Y \\ \rightarrow Z \end{cases}$



18. Soluzione

All'inizio della reazione è presente solo X. Mentre X diminuisce, Y aumenta fino ad un valore massimo, poi diminuisce nel tempo. Il prodotto Z si è formato più lentamente, ma continua ad aumentare al diminuire di Y. Alla fine troviamo quasi solo Z. Le reazioni sono quindi due in serie: $X \rightarrow Y \rightarrow Z$. (Risposta C)

19. Ad 1 L di soluzione acquosa contenente IO_3^- (aq) e Br^- (aq), entrambi alla concentrazione $1,0 \cdot 10^{-2}$ M, vengono aggiunte $1,5 \cdot 10^{-2}$ moli di AgNO_3 (s). Quale, tra le seguenti, è la concentrazione di Br^- (aq) dopo l'aggiunta del nitrato d'argento? $K_{ps}(\text{AgIO}_3) = 3,1 \cdot 10^{-8}$; $K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,4 \cdot 10^{-13}$

- A) $8,7 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹
 B) $8,8 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹
 C) $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹
 D) $1,1 \cdot 10^{-10}$ mol L⁻¹

19. Soluzione

Delle $1,5 \cdot 10^{-2}$ moli di Ag^+ introdotte, $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol di Ag^+ precipitano con $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol di Br^- .

Restano $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol di Ag^+ che fanno precipitare $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol di IO_3^- .

Dato che le moli di IO_3^- erano $1,0 \cdot 10^{-2}$, ne restano $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol. Queste decidono la concentrazione $[\text{Ag}^+]$.

Dalla: $[\text{Ag}^+][\text{IO}_3^-] = K_{ps}$ si ottiene: $[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{IO}_3^-] = 3,1 \cdot 10^{-8}/0,5 \cdot 10^{-2} = 6,2 \cdot 10^{-6}$ M.

Questo $[\text{Ag}^+]$ fa precipitare ulteriormente il Br^- .

Dalla: $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{ps}$ si ottiene: $[\text{Br}^-] = K_{ps}/[\text{Ag}^+] = 5,4 \cdot 10^{-13}/6,2 \cdot 10^{-6} = 8,7 \cdot 10^{-8}$ M. (Risposta A)

20. Qual è il pH della soluzione ottenuta mescolando 50 mL di H_3PO_4 (aq) 0,1 M con 75 mL di KOH (aq) 0,1 M? Per H_3PO_4 : $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 3,6 \cdot 10^{-13}$

- A) 2,1
 B) 7,2
 C) 9,8
 D) 5,8

20. Soluzione

75 mL di KOH 0,1 M neutralizzano un equivalente e mezzo dell'acido (50 mL + 25 mL).

Resta mezzo equivalente di acido biprotico H_2PO_4^- ($\text{p}K_a$ 7,2) e mezzo equivalente di acido monoprotico HPO_4^{2-} .

Questi formano una soluzione tampone: $\text{pH} = \text{p}K_a - \log \text{acido/base} = 7,2 - \log 1 = 7,2$. (Risposta B)

21. In una soluzione acquosa di un elettrolita A^+B^- , il numero di trasporto di B^- è 0,60.

Relativamente all'elettrolisi della soluzione, quale delle seguenti affermazioni è vera?

- A) il passaggio di 96500 C provoca l'ossidazione di 0,6 mol di B^-
 B) la conduttanza equivalente limite di B^- è 1,5 volte maggiore di quella di A^+
 C) con una corrente di 2 A si riducono 2 mol di A^+
 D) la conduttanza equivalente limite di A^+ è 1,5 volte maggiore di quella di B^-

21. Soluzione

La corrente elettrica che attraversa l'elettrodo è costituita solo da elettroni e fluisce in una sola direzione.

La corrente che attraversa la soluzione è formata da ioni negativi che scorrono in una direzione e ioni positivi che scorrono in direzione opposta. La somma delle due correnti I^+ e I^- è la corrente totale ($I^+ + I^- = I_{\text{tot}}$) ed equivale alla corrente elettrica che scorre nell'elettrodo. Solo in casi particolari i due ioni, positivo e negativo, trasportano la stessa corrente (50% del totale ciascuno). Lo ione con maggiore mobilità trasporta più corrente e per fissare questo concetto si definisce il numero di trasporto t come la frazione della corrente totale trasportata dai due ioni:

$t^+ = I^+/I_{\text{tot}}$ e $t^- = I^-/I_{\text{tot}}$ dato che: $I^+ + I^- = I_{\text{tot}}$ vale: $t^+ + t^- = 1$

Per esempio, nell'elettrolisi di CuSO_4 (aq), al catodo Cu^{2+} si riduce in quantità stechiometrica rispetto alla corrente che arriva dall'elettrodo ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + 2 e^-$), ma la sua corrente ionica è solo una frazione del totale (nell'es. 0,40) per cui la concentrazione di Cu^{2+} nei pressi del catodo diminuisce. La corrente totale ha anche il contributo della corrente ionica negativa (nell'es. 0,60) data dagli anioni SO_4^{2-} che migrano verso l'anodo dove si formano i cationi Cu^{2+} ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$) che qui hanno una concentrazione maggiore perchè solo una frazione di quelli prodotti (0,40) si sta allontanando.

Nel nostro caso se $t^- = 0,60$ allora $t^+ = 0,40$ questa diversità dipende dalla maggiore mobilità ionica di B^- e quindi dalla sua maggiore conduttanza equivalente limite Λ_0 : $0,60/0,40 = 1,5$ volte maggiore. (Risposta B)

22. Quale dei seguenti acidi in soluzione acquosa di concentrazione 0,10 M è titolabile sia come monoprotico sia come diprotico?

Acido	K_{a1}	K_{a2}
H_2X	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
H_2Y	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
H_2Z	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
H_2W	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$

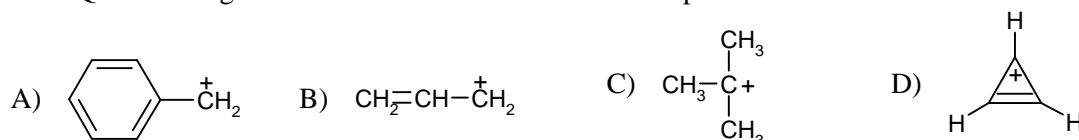
- A) H_2X B) H_2Y C) H_2Z D) H_2W

22. Soluzione

La titolazione di una specie si può dire conclusa (99%) due unità di pH oltre il suo pK_a . La titolazione della specie successiva inizia (1%) due unità di pH prima del suo pK_a . Quindi, per titolare separatamente i due H^+ di un acido diprotico, è necessario che tra i suoi due pK_a ci siano almeno 4 unità di pH. I primi due acidi non soddisfano questo requisito, controlliamo gli altri due. Per H_2Z : $pK_{a1} = -\log K_{a1} = 2,89$ e $pK_{a2} = 6,1$ $\Delta pK_a = 3,2$ (al limite) Per H_2W : $pK_{a1} = 7,7$ e $pK_{a2} = 11,8$ $\Delta pK_a = 4,1$ (ok).

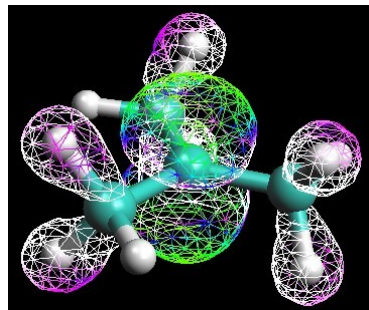
Il secondo pK_a di H_2W , però, è troppo alto. La sua titolazione sarebbe completa solo a pH 13,8, un valore non raggiungibile partendo da una soluzione diluita dell'acido. (Risposta C)

23. Quale dei seguenti carbocationi NON è stabilizzato per risonanza?



23. Soluzione

Il carbocatione benzilico (A) può delocalizzare per risonanza la carica + nell'anello perchè questa è in posizione alfa rispetto al primo doppio legame dell'anello. Il carbocatione allilico (B) è stabilizzato per risonanza dato che la carica + è in posizione alfa rispetto al doppio legame. Anche il carbocatione ciclopropenilico (D) è stabilizzato per risonanza, anche qui la carica + è in posizione alfa al doppio legame.



Il carbocatione terzbutilico, invece, non ha doppi legami e non è stabilizzato per risonanza, ma è comunque stabilizzato da un diverso tipo di risonanza chiamato iperconiugazione nel quale gli elettroni non giungono sull'orbitale 2p vuoto positivo provenendo da orbitali π , ma giungono da orbitali sp^3 con i quali la sovrapposizione è meno efficace, ma si ripete tre volte dato che ci sono tre sostituenti. Qui si vede l'orbitale LUMO del carbocatione terzbutilico, l'orbitale vuoto che ospita la carica positiva. Si nota che non è formato solo dall'orbitale 2p del carbonio centrale, ma ha un contributo dai sei orbitali sp^3 dei legami CH, due per ogni sostituente (molecola realizzata con ArgusLab). (Risposta C)

24. La massa reale di un isotopo è inferiore alla somma delle masse dei suoi protoni, neutroni ed elettroni. A quali delle seguenti cause è dovuto tale "difetto di massa"?

- A) i valori delle masse delle singole particelle sono poco accurati
 B) i valori delle masse delle singole particelle sono valori medi
 C) la formazione del nucleo comporta emissione di particelle
 D) la formazione del nucleo comporta trasformazione di massa in energia di legame

24. Soluzione

L'energia di legame tra nucleoni nel nucleo è molto forte al punto che produce una significativa perdita di massa secondo l'equazione di Einstein: $E = mc^2$. (Risposta D)

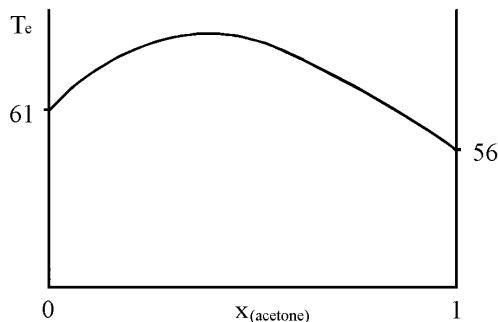
25. 15 L di elio, misurati a 0 °C e 1 atm, sono riscaldati in un recipiente chiuso da 18 °C a 25 °C. La quantità di calore assorbita dal gas in tale processo è:

- A) 13,9 J B) 58,4 J C) 68,8 J D) 97,3 J

25. Soluzione

Per una molecola monoatomica la capacità termica a volume costante vale: $c_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 8,314 = 12,47 \text{ J/mol K}$
 Le moli di elio sono: $n = PV/RT = (1 \cdot 15)/(0,0821 \cdot 273) = 0,669 \text{ mol}$. Il salto termico è $\Delta T = 25 - 18 = 7 \text{ K}$
 Il calore necessario per scaldare l'elio è: $Q = n c_v \Delta T = 0,669 \cdot 12,47 \cdot 7 = 58,4 \text{ J}$. (Risposta B)

26. Nel grafico sono riportate le temperature di ebollizione delle soluzioni di acetone (A) e triclorometano (T) in funzione della composizione della frazione molare. Quale delle seguenti affermazioni è vera?



- A) le soluzioni di A e T presentano deviazioni positive dalla legge di Raoult
 B) le soluzioni di A e T presentano deviazioni negative dalla legge di Raoult
 C) da qualsiasi soluzione di A e T si può ottenere A puro per distillazione frazionata
 D) da qualsiasi soluzione di A e T si può ottenere T puro per distillazione frazionata

26. Soluzione

La miscela, per valori intermedi di composizione, ha temperature di ebollizione maggiori di quelle dei due componenti puri. Questo significa che i legami tra le molecole delle sue sostanze sono più forti di quelli esistenti tra le molecole delle sostanze pure. Questo ha come conseguenza l'abbassamento della tensione di vapore della miscela (deviazione negativa dalla legge di Raoult: $p_A = x_A P_A$) e l'innalzamento della T di ebollizione. (Risposta B)

27. Qual è l'ordine con cui si depositano i metalli durante l'elettrolisi, a 25 °C, di una soluzione acquosa contenente i seguenti cationi se la ddp applicata viene aumentata gradualmente?

$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

- A) 1) Cu^{2+} 2) Ni^{2+} 3) Co^{2+} 4) Zn^{2+}
 B) 1) Zn^{2+} 2) Co^{2+} 3) Ni^{2+} 4) Cu^{2+}
 C) 1) Zn^{2+} 2) Ni^{2+} 3) Co^{2+} 4) Cu^{2+}
 D) 1) Cu^{2+} 2) Co^{2+} 3) Ni^{2+} 4) Zn^{2+}

27. Soluzione

I 4 potenziali sono:

$$E_{\text{Ni}} = -0,25 + (0,059/2) \log 5 \cdot 10^{-3} = -0,32 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + (0,059/2) \log 5 \cdot 10^{-1} = -0,77 \text{ V}$$

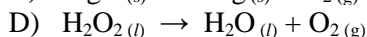
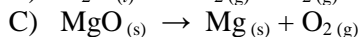
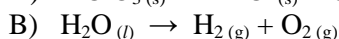
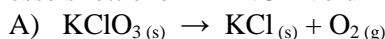
$$E_{\text{Cu}} = +0,34 + (0,059/2) \log 5 \cdot 10^{-3} = +0,27 \text{ V}$$

$$E_{\text{Co}} = -0,28 + (0,059/2) \log 5 \cdot 10^{-1} = -0,29 \text{ V}$$

I metalli si riducono più facilmente se il loro potenziale di riduzione è alto, quindi il primo a ridursi è:

Cu ($E = +0,27 \text{ V}$), poi viene Co ($E = -0,29 \text{ V}$), poi Ni ($E = -0,32 \text{ V}$), infine Zn ($E = -0,77 \text{ V}$). (Risposta D)

28. Se 10 g di ciascun reagente si decompongono secondo le reazioni sotto riportate (da bilanciare), da quale di esse si ottiene il MINOR volume di O_2 , misurato nelle stesse condizioni di T e di P?



28. Soluzione

La minor quantità di O_2 si ottiene dalle molecole più pesanti che in 10 g contengono meno moli.

Le due molecole più pesanti sono KClO_3 e MgO .

Per ottenere una mole di O_2 servono 2/3 di mole di KClO_3 , mentre servono 2 mol di MgO .

La massa molare di KClO_3 è: $39,1 + 35,45 + 48 = 122,5 \text{ g/mol}$.

I 2/3 sono: 81,7 g.

La massa molare di MgO è: $24,3 + 16 = 40,3 \text{ g/mol}$.

Due moli sono: 80,6 g.

Le moli di O_2 ottenute da 10 g di MgO sono: $10/80,6 = 0,124 \text{ mol}$.

Le moli di O_2 ottenute da 10 g di KClO_3 sono: $10/81,7 = 0,122 \text{ mol}$.

(Risposta A)

29. Il rapporto tra le aree dei picchi, ottenuti nella separazione gascromatografica di una miscela delle sostanze R, S e T è il seguente:

$$S_R : S_S : S_T = 100 : 400 : 200.$$

La successiva separazione gascromatografica, nelle stesse condizioni, di una miscela delle tre sostanze in uguale concentrazione dà il seguente rapporto di aree:

$$S'_R : S'_S : S'_T = 120 : 114 : 124.$$

Quali sono le percentuali delle tre sostanze nella miscela?

- A) % R = 14,3 % S = 57,1 % T = 28,6
 B) % R = 14,6 % S = 55,3 % T = 30,1
 C) % R = 14,0 % S = 58,9 % T = 27,1
 D) % R = 33,5 % S = 31,9 % T = 34,6

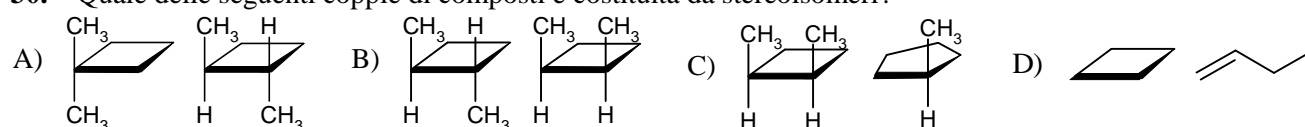
29. Soluzione

Le tre aree normalizzate diventano: $S_R = 100/120 = 0,833$; $S_S = 400/114 = 3,51$; $S_T = 200/124 = 1,61$;

La somma delle aree normalizzate corrisponde al 100%: $0,833 + 3,51 + 1,61 = 5,95$. Le percentuali sono:

%R = $0,833/5,95 = 14\%$; %S = $3,51/5,95 = 59\%$; %T = $1,61/5,95 = 27\%$. (Risposta C)

30. Quale delle seguenti coppie di composti è costituita da stereoisomeri?



30. Soluzione

Gli stereoisomeri sono formati dagli stessi atomi legati nello stesso ordine, ma diretti in modo diverso nello spazio. Le molecole della coppia A hanno i metili legati all'anello in posizioni diverse, sono isomeri di struttura.

Le molecole delle coppie C e D sono completamente diverse, sono isomeri di struttura.

Le molecole della coppia B hanno i due metili legati all'anello negli stessi punti, ma sono in trans nel primo caso, in cis nel secondo. Sono due stereoisomeri. (Risposta B)

31. Alla temperatura di 60 °C due sostanze gassose X e Y reagiscono formando il gas Z. Nella tabella seguente sono riportati i tempi occorrenti per ottenere la stessa pressione parziale di Z_(g) a partire da diverse pressioni parziali di X_(g) e Y_(g):

p_x (kPa)	p_y (kPa)	t (s)
30	30	100
60	30	25
30	60	100

Quale tra le seguenti è l'espressione corretta della velocità di reazione tra X_(g) e Y_(g)?

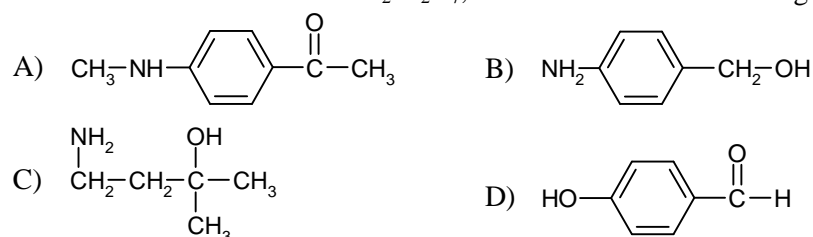
- A) $v = k p_x p_y$
 B) $v = k p_x^2 p_y$
 C) $v = k p_x^2$
 D) $v = k p_y^2$

31. Soluzione

Prendendo come riferimento il primo esperimento, si vede che raddoppiando la pressione di Y (con X costante) il tempo non cambia, quindi la velocità non cambia. La velocità non dipende da p_y (A, B, D errate).

Se, invece, raddoppia la pressione di X (con Y costante), il tempo per completare la reazione diventa $1/4$ quindi la velocità quadruplica. La velocità dipende dal quadrato di p_x : $v = k p_x^2$. (Risposta C)

32. Alla temperatura di circa 2 °C un composto X reagisce con $\text{NaNO}_{2(aq)}/\text{H}_3\text{O}^{+(aq)}$ formando un gas; inoltre X riduce una soluzione acida di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ma non il reattivo di Fehling. Qual è il composto X?



32. Soluzione

Nella molecola A l'ammina secondaria, con acido nitroso, dà una N-nitrosoammina senza formare gas (A errata). Nella molecola B l'ammina primaria aromatica, con acido nitroso, forma il sale di diazonio che, a 2 °C, è stabile e non perde N₂ (B errata), ma può essere fatto reagire in una reazione successiva nella quale si avrà perdita di N₂. Nella molecola C l'ammina primaria alifatica, con acido nitroso, forma il sale di diazonio che, a 2 °C, non è stabile e perde subito N₂ (C esatta per la prima parte). L'ammina primaria della molecola C in ambiente acido è protonata e non si ossida con bicromato, inoltre, non si ossida nemmeno l'OH terziario (C errata). La molecola D non reagisce con acido nitroso (D errata). Nessuna molecola risponde al problema. (Risposta X?)

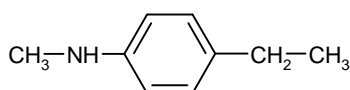
33. In un campione di emoglobina è stato trovato lo 0,368% in massa di ferro (A = 55,85 u). Ogni molecola di emoglobina contiene 4 atomi di Fe. Qual è la massa molecolare di questa proteina?

- A) 244000 u B) 61000 u C) 15000 u D) 2000 u

33. Soluzione

In 100 g di emoglobina, le moli di ferro sono: $0,368/55,85 = 6,59$ mmol. In 100 g di emoglobina le moli di proteina sono: $6,59/4 = 1,647$ mmol. La massa molecolare è: $100/1,647 \cdot 10^{-3} = 60700$ u. (Risposta B)

34. Una sequenza sintetica per la preparazione del composto



comporta le seguenti reazioni, a partire dal benzene:

1. acetilazione in presenza di AlCl₃
2. nitratura
3. riduzione con Sn/HCl (aq)
4. riduzione di Clemmensen
5. metilazione senza catalizzatore

L'ordine corretto con il quale tali reazioni devono essere eseguite è:

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

34. Soluzione

I sostituenti capaci di orientare in para l'ingresso nell'anello sono due: il gruppo amminico acetilato, e il gruppo etilico. Nel primo caso la sequenza sarebbe cominciata con nitratura (2) e riduzione con Sn/HCl (3), ma nessuna delle risposte comincia con 2, 3. Quindi sviluppiamo la seconda opzione introducendo per primo il gruppo etilico. La prima reazione è l'acilazione di Friedel Crafts con anidride acetica e AlCl₃ (1) che forma acetofenone.

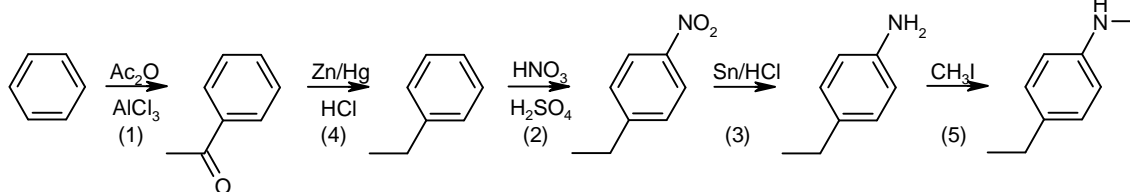
La riduzione di Clemmensen con Zn/Hg e HCl (4) riduce il chetone aromatico a idrocarburo.

La successiva nitratura è orientata in para (2).

La riduzione del nitrogruppo con Sn/HCl (3) forma l'ammina aromatica.

La metilazione di questa con CH₃I (5) forma il prodotto finale.

(Risposta A)



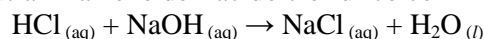
35. Qual è la giusta corrispondenza fra i tipi di molecole (classificati secondo la teoria VSEPR) e i tipi di orbitali ibridi (definiti secondo la teoria quanto-meccanica) riportati nella seguente tabella?

Molecola	1. AX ₃	2. AX ₅	3. AX ₆
Orbitali	a. sp ³ d	b. sp ³ d ²	c. sp ²
A)	1/a	2/c	3/b
B)	1/c	2/a	3/b
C)	1/b	2/a	3/c
D)	1/c	2/b	3/a

35. Soluzione

Si devono contare gli orbitali ibridi. In sp³d ci sono 5 orbitali, la molecola è AX₅: (2/a). In sp³d² ci sono 6 orbitali, la molecola è AX₆: (3/b). In sp² ci sono 3 orbitali, la molecola è AX₃: (1/c). (Risposta B)

36. La seguente equazione è la neutralizzazione dell'acido cloridrico con l'idrossido di sodio:



$$\Delta H = -57,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Quanta energia si sviluppa se 100 mL di $\text{HCl}_{(aq)}$ 2,00 M vengono aggiunti a 400 mL di $\text{NaOH}_{(aq)}$ 2,00 M?

- A) 5,70 kJ
- B) 11,4 kJ
- C) 57,0 kJ
- D) 144 kJ

36. Soluzione

Le moli di HCl (in difetto) sono: $n = M V = 2,0 \cdot 0,1 = 0,2$ mol. L'energia è: $57,0 \cdot 0,2 = 11,4$ kJ. (Risposta B)

37. Qual è la tensione di vapore di una miscela costituita da 1 mol di naftalene e 1 mol di iodio le cui tensioni di vapore alla temperatura T sono rispettivamente 0,41 mm Hg e 1,44 mm Hg?

- A) 0,925 mm Hg
- B) 1,03 mm Hg
- C) 1,44 mm Hg
- D) 1,85 mm Hg

37. Soluzione

La miscela, verosimilmente, è allo stato solido con particelle separate di naftalene e iodio e non costituisce una soluzione. Le due sostanze producono indipendentemente la propria tensione di vapore, quindi la tensione di vapore totale è data dalla somma delle due tensioni: $0,41 + 1,44 = 1,85$ mm Hg. (Risposta D)

38. Quale NON è una reazione di ossido-riduzione?

- A) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(s) \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- B) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3(l)$
- C) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3(aq) + \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHClCH}_3(l) + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- D) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}_{(l)} + \text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(aq) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}_{(l)}$

38. Soluzione

Nella reazione A l'acido ossalico (C^{3+}) per metà si riduce a CO, per metà si ossida a CO_2 .

Nella reazione B il cloro di Cl_2 (Cl^0) ossida i carboni del doppio legame riducendosi a Cl^- .

Nella reazione C il Cl^- sostituisce OH^- . Non è un'ossidazione.

Nella reazione D la benzaldeide per metà si riduce ad alcol, per metà si ossida ad acido carbossilico, si tratta di una dismutazione nota come reazione di Cannizzaro. (Risposta C)

39. Un'acqua minerale contiene 120 mg L^{-1} di ione calcio ($A = 40$ u) e 12 mg L^{-1} di ione magnesio ($A = 24$ u). Quale, tra i seguenti valori, esprime la durezza dell'acqua in gradi francesi?

- A) 132
- B) 13,2
- C) 35,0
- D) 350

39. Soluzione

I gradi francesi misurano la quantità complessiva di Ca^{2+} e Mg^{2+} in una soluzione considerandoli tutti come Ca^{2+} . Un grado francese °F corrisponde a 10 mg/L di CaCO_3 .

Le moli di Ca^{2+} sono: $120/40 = 3$ mmol. Le moli di Mg^{2+} sono: $12/24 = 0,5$ mmol. Le moli totali sono 3,5 mmol.

La massa molare di CaCO_3 è: $40 + 12 + 48 = 100$ g/mol. La massa di CaCO_3 è: $100 \cdot 3,5 = 350$ mg/L.

Quindi 35 ($10 \text{ mg/L} = 35$ °F). (Risposta C)

40. Quale Gruppo della Tavola periodica è costituito di elementi con punto di fusione generalmente elevato, alcuni dei quali hanno più stati di ossidazione e sono reperibili in natura allo stato non combinato?

- A) I A (1)
- B) VIII B (8, 9, 10)
- C) II B (12)
- D) VII A (17)

45. Il tempo di dimezzamento di una reazione del 1° ordine è 50 s a 300 K e 10 s a 500 K. L'energia di attivazione della reazione è circa:

- A) 2,4 kJ
B) 4,3 kJ
C) 10 kJ
D) 25 kJ

45. Soluzione

La legge cinetica del 1° ordine è: $\ln(A_0/A) = kt$ da cui: $k = \ln(A_0/A) / t$

Dopo un tempo di dimezzamento: $(A_0/A) = 2$ Quindi: $k = \ln 2 / t_{1/2}$.

A 300 K si ha: $k_{300} = \ln 2 / 50 = 0,0139$. A 500 K si ha: $k_{500} = \ln 2 / 10 = 0,0693$.

Dall'equazione di Arrhenius: $k = A e^{-(E/RT)}$ si ottiene: $A = k e^{(E/RT)}$ da cui: $\ln A = \ln k + (E/RT)$

$$\ln A = \ln k_{300} + (E/R \cdot 300) = \ln k_{500} + (E/R \cdot 500)$$

Sostituendo i dati: $\ln 0,0139 + (E/8,314 \cdot 300) = \ln 0,0693 + (E/8,314 \cdot 500)$

$$-4,279 + (E/2494) = -2,669 + (E/4157) \quad 4,009 \cdot 10^{-4} \cdot E - 2,406 \cdot 10^{-4} \cdot E = 1,61$$

da cui: $E = 1,61 / 1,603 \cdot 10^{-4} \quad E = 10^4 \text{ J} \quad$ quindi: $E = 10 \text{ kJ.} \quad$ (Risposta C)

46. La dissociazione del complesso $M(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ è:



La pressione osmotica a 25 °C di una soluzione contenente 33,7 mg del complesso in 50,0 mL di soluzione è di $2,50 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. L'elemento M è:

- A) Cr
B) Co
C) Cu
D) Mo

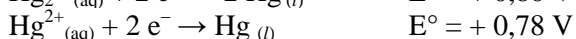
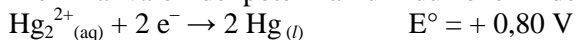
46. Soluzione

La pressione vale: $P = 2,5 \cdot 10^4 / 1,013 \cdot 10^5 = 0,247 \text{ atm}$. La pressione osmotica obbedisce alla legge dei gas, quindi: $n = PV/RT \quad n = (0,247 \cdot 50) / (0,0821 \cdot 298) = 0,5044 \text{ mol}$ (in 50 L).

Le moli di complesso sono 1/4 cioè: $0,5044/4 = 0,126 \text{ mol}$. La MM del complesso è: $33,7/0,126 = 267,3 \text{ g/mol}$.

La MM di $(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ è: $17 \cdot 6 + 35,45 \cdot 3 = 208,3$. La MM di M è: $267,3 - 208,3 = 59 \text{ g/mol}$ (Co). (Risposta B)

47. Dai valori dei potenziali di riduzione E° delle seguenti semireazioni:

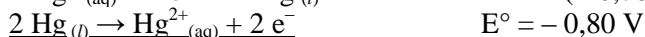
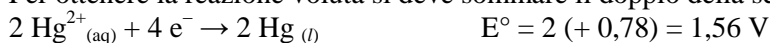


si può ricavare il valore del potenziale E° della semireazione: $2 \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$

- A) 0,76 V B) 0,82 V C) 0,020 V D) -0,76 V

47. Soluzione

Per ottenere la reazione voluta si deve sommare il doppio della seconda reazione all'inverso della prima:



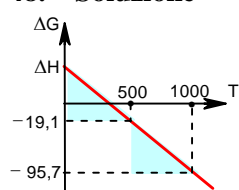
(Risposta A)

48. Il valore della costante di equilibrio K della reazione $A \rightarrow B$ è $1,00 \cdot 10^2$ a 500 K e $1,00 \cdot 10^5$ a 1000 K.

Qual è il valore del ΔH della reazione?

- A) -57,4 kJ B) 57,4 kJ C) -24,9 kJ D) 24,9 kJ

48. Soluzione



Dalla relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ si ottiene il ΔG° alle due temperature.

$$\Delta G^\circ_{500} = -8,314 \cdot 500 \ln(1,0 \cdot 10^2) = -19,14 \text{ kJ/mol.}$$

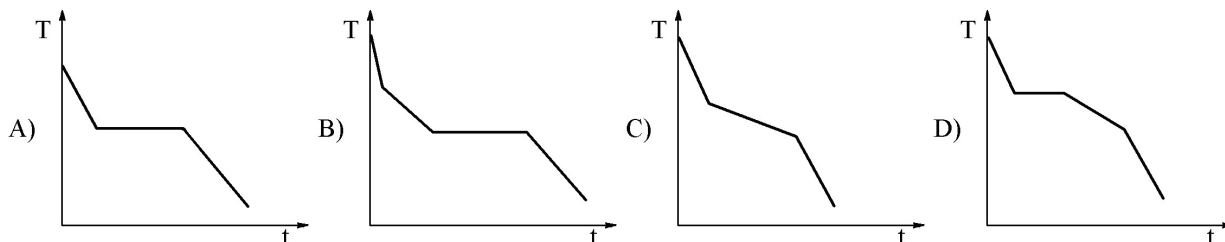
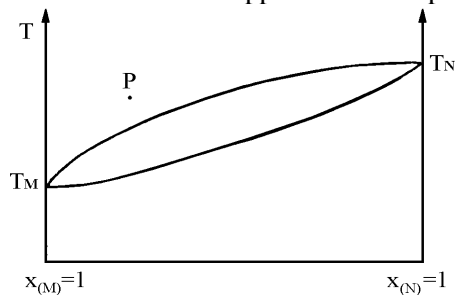
$$\Delta G^\circ_{1000} = -8,314 \cdot 1000 \ln(1,0 \cdot 10^5) = -95,72 \text{ kJ/mol}$$

Nel piano $\Delta G/T$ la relazione: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ rappresenta una retta (rossa).

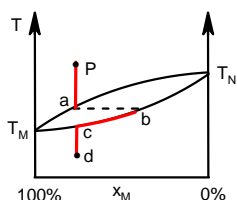
La sua intersezione sull'asse y è il ΔH cercato. Lo stesso aumento di ΔG che c'è tra 1000 e 500 K si verifica anche tra 500 e 0 K. $\Delta G^\circ_{500} - \Delta G^\circ_{1000} = -19,14 + 95,72 = 76,58 \text{ kJ.}$

$\Delta G^\circ_0 - \Delta G^\circ_{500} = 76,58$ da cui $\Delta H = \Delta G^\circ_0 = 76,58 + \Delta G^\circ_{500} = 76,58 - 19,14 = 57,44 \text{ kJ/mol.}$ (Risposta B)

54. La figura mostra il diagramma di equilibrio solido-liquido di un sistema a due componenti M ed N. Quale delle seguenti curve si ottiene raffreddando la soluzione rappresentata dal punto P del diagramma?

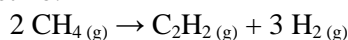


54. Soluzione



Raffreddando la miscela gassosa P, arrivati alla temperatura del punto *a*, inizia a condensare un liquido di composizione *b*. Mentre la condensazione della miscela continua, la temperatura si abbassa lentamente fino a quella della miscela *c*. In questo punto tutta la miscela è allo stato liquido e la temperatura può scendere velocemente fino al valore finale del punto *d*. L'andamento della temperatura è quello del grafico C. (Risposta C)

55. Per la trasformazione del metano in etino:



la costante di equilibrio a 298 K è $K_p = 10^{-54,3}$.

Ritenendo che la variazione di entalpia della reazione ($\Delta H^\circ = 376,7 \text{ kJ}$) non vari con la temperatura, a quale temperatura il valore di K diventa uguale a 1?

- A) 160 K
B) 370 K
C) 460 K
D) 1660 K

55. Soluzione

Si può ricavare ΔG° a 298 K dalla relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ $\Delta G^\circ = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-54,3}) = 309,8 \text{ kJ/mol}$

Dalla relazione: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ si ottiene: $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = (376,7 - 309,8)/298 = 224,5 \text{ J/mol K}$

Il valore di K diventa uguale a 1 quando $\Delta G^\circ = 0$ cioè quando: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$

da cui: $T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ$ $T = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ = 376700/224,5 = 1678 \text{ K}$.

(Risposta D)

56. Quali delle seguenti celle galvaniche forniscono un uguale valore della f.e.m.?

- $\text{Cu}_{(s)} / \text{Cu}^{2+}_{(aq)} 0,010 \text{ M} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} 0,10 \text{ M} / \text{Cu}_{(s)}$
- $\text{Pb}_{(s)} / \text{Pb}^{2+}_{(aq)} 0,050 \text{ M} // \text{Pb}^{2+}_{(aq)} 0,50 \text{ M} / \text{Pb}_{(s)}$
- $\text{Ni}_{(s)} / \text{Ni}^{2+}_{(aq)} 0,10 \text{ M} // \text{Ni}^{2+}_{(aq)} 1,0 \text{ M} / \text{Ni}_{(s)}$
- $\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} 0,010 \text{ M} // \text{Zn}^{2+}_{(aq)} 0,10 \text{ M} / \text{Zn}_{(s)}$

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

56. Soluzione

Nelle pile a concentrazione il potenziale é: $\Delta E = E_{\text{concentrato}} - E_{\text{diluito}}$

$$\Delta E = E^\circ + (0,059/2) \log [M^{2+}]_{\text{conc}} - E^\circ + (0,059/2) \log [M^{2+}]_{\text{dil}} \quad \Delta E = (0,059/2) \log ([M^{2+}]_{\text{conc}}/[M^{2+}]_{\text{dil}})$$

In tutti i 4 casi il rapporto $([M^{2+}]_{\text{conc}}/[M^{2+}]_{\text{dil}}) = 10$, quindi: $\Delta E = (0,059/2) \log 10 = 0,0295 \text{ V}$. (Risposta D)

57. Quale delle seguenti tecniche strumentali NON può essere utilizzata per determinare la concentrazione del benzene in una soluzione di esano?

- A) gas-cromatografia
- B) HPLC
- C) spettroscopia nel visibile
- D) spettroscopia nell'UV

57. Soluzione

Il benzene non assorbe nel visibile, ma nell'UV (transizione $\pi \rightarrow \pi^*$) intorno ai 250 nm. (Risposta C)

58. Quale dei seguenti composti azotati NON è utilizzabile come fertilizzante?

- A) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- B) $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$
- C) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
- D) $\text{Ca}(\text{CN})_2$

58. Soluzione

Nei fertilizzanti si trovano combinati azoto, potassio e fosforo. In $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ è presente lo ione ammonio che apporta azoto ammoniacale. Nel $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ (propano nitrile) l'idrolisi del nitrile può liberare ammoniacca.

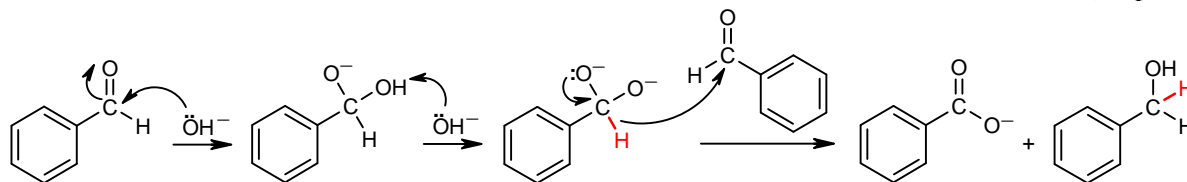
In $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (urea) l'idrolisi dei legami ammidici libera ammoniacca. In $\text{Ca}(\text{CN})_2$ (cianuro di potassio) non si libera ammoniacca, ma c'è lo ione cianuro altamente velenoso. (Risposta D)

59. Quale dei seguenti tipi di reazione prevede uno stadio in cui si ha il trasferimento dello ione idruro?

- A) condensazione aldolica
- B) formazione di un acetale
- C) sostituzione dell'alogeno di un alogenuro alifatico
- D) dismutazione di un'aldeide

59. Soluzione

In ambiente molto basico, le aldeidi senza idrogeni in alfa (come la benzaldeide) non danno addizione aldolica, ma dismutano formando una specie più ossidata (acido benzoico) e una più ridotta (alcol benzilico). La reazione avviene per trasferimento di uno ione idruro da un'aldeide idratata e doppiamente negativa, che si ossida, ad un'altra che si riduce. La reazione è nota come reazione di Cannizzaro. (Risposta D)



60. Qual è la concentrazione di una soluzione di HF in cui l'acido è ionizzato per il 5%? ($K_a(\text{HF}) = 7,2 \cdot 10^{-4}$)

- A) 0,25
- B) 0,50
- C) 0,75
- D) 1,00

60. Soluzione

La reazione è: $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$

conc. iniziale C 0 0

conc. finale $(1-\alpha)C$ αC αC

$C = K(1-\alpha)/\alpha^2$ sostituendo: $C = 7,2 \cdot 10^{-4} (1-0,05)/0,05^2$ $C = 0,27 \text{ M}$.

$$K = (\alpha C \cdot \alpha C)/(1-\alpha)C$$

$$K = \alpha^2 C/(1-\alpha) \quad \text{da cui:}$$

(Risposta A)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato