

## Giochi della Chimica 2004

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Indicare l'affermazione ERRATA:

- A) in generale un metallo si corrode più difficilmente quanto più alto è il suo potenziale di riduzione
- B) ci sono metalli che si corrodono meno di altri caratterizzati da potenziali di riduzione maggiori
- C) una delle cause principali che impediscono la corrosione di un metallo ad opera dell'ossigeno è la presenza nel metallo di impurezze anche minime di altri metalli più nobili
- D) per proteggere i metalli dalla corrosione si possono ricoprire con altri metalli più nobili o con metalli meno nobili con tendenza alla passivazione

#### 1. Soluzione

Il potenziale di riduzione di un metallo indica la sua tendenza a ridursi e quindi indica quanto è difficile che si ossidi. Per proteggere i metalli dalla corrosione si possono ricoprire con altri metalli più nobili o con metalli meno nobili che però formino in superficie una pellicola di ossido protettivo (passivazione). Se, invece, il metallo contiene impurezze di un altro metallo più nobile, questo non gli impedirà di ossidarsi in superficie. (Risposta C)

2. Una sostanza avente massa molare 58,45 e densità 2,17 g/mL cristallizza nel sistema cubico.

Lo spigolo della cella elementare è 0,563 nm. Il reticolo è:

- A) cubico semplice
- B) cubico a corpo centrato
- C) cubico a facce centrate
- D) cubico a estremità centrate

#### 2. Soluzione

La densità vale:  $d = m/v = \text{massa}_{\text{interna al cubo}}/\text{volume}_{\text{del cubo}} = m/l^3$  da cui  $m = d \cdot l^3 = 2,17 \cdot (0,563 \cdot 10^{-7})^3$   
 $m = 3,872 \cdot 10^{-22}$  g e quindi la massa molare è:  $g \cdot N = 3,872 \cdot 10^{-22} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 233$  g/mol.

Gli atomi contenuti nel cubo elementare sono:  $233/58,45 = 4$  atomi, quindi il reticolo è cubico faccio centrato.

Infatti questo ha 8 atomi sui vertici, ma solo  $1/8$  di ogni atomo è interno al cubo, quindi  $8/8 = 1$  atomo interno.

Vi sono poi 6 atomi al centro delle facce, ma solo  $1/2$  di ogni atomo è interno al cubo, quindi  $6/2 = 3$  atomi interni.

In totale la struttura cubico faccio centrata ha 4 atomi (1+3) interni al cubo della cella elementare. (Risposta C)

3. Se da 1,4496 g del sale metallico  $MCl_3$  puro si ottengono 1,9765 g di AgCl. La formula del sale può essere:

- A)  $MoCl_3$
- B)  $CrCl_3$
- C)  $BiCl_3$
- D)  $LaCl_3$

#### 3. Soluzione

Le moli di AgCl sono:  $1,9765/(107,87 + 35,45) = 13,79$  mmol. Le moli di  $MCl_3$  sono  $1/3$ :  $13,79/3 = 4,597$  mmol

La massa molare di  $MCl_3$  è:  $1,4496/0,004597 = 315,34$ . La massa molare di M si trova sottraendo i tre atomi di cloro:  $315,34 - (3 \cdot 35,45) = 208,98$  g/mol (Bi), quindi il sale è  $BiCl_3$ . (Risposta C)

4. Indicare, tra le seguenti, le molecole polari:

- A)  $BrCl, SF_6$
- B)  $SF_6$
- C)  $SO_2, SF_6$
- D)  $BrCl, SO_2$

#### 4. Soluzione

$SF_6$  è ottaedrica, simmetrica e quindi non polare.  $BrCl$  è polare e così  $SO_2$  (angolata a  $120^\circ$ ). (Risposta D)

5 In un contenitore chiuso è presente l'equilibrio a  $25^\circ C$ :



Volendo aumentare la quantità di  $CaCO_3$  prodotto, l'azione più efficace è:

- A) triplicare la quantità di  $CaO_{(s)}$
- B) raddoppiare la  $P_{tot}$  del sistema
- C) aumentare la temperatura a  $50^\circ C$
- D) dimezzare la quantità di  $CaCO_{3(s)}$  presente

#### 5. Soluzione

Dato che la reazione è esotermica, aumentare la temperatura la spinge a sinistra. Aumentare la  $P_{tot}$ , invece, la spinge a destra dato che la sola specie gassosa è  $CO_2$ . (Risposta B)

6 Una reazione chimica ha  $\Delta H^\circ = -100$  kJ. Il suo lavoro utile, in valore assoluto:

- A) è sempre  $< 100$  kJ                      B) è  $= 100$  kJ  
C) è sempre  $> 100$  kJ                      D) può anche essere  $> 100$  kJ

### 6. Soluzione

L'energia che è libera di trasformarsi in lavoro è:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . Il lavoro utile è:  $-\Delta G^\circ = 100$  kJ +  $T\Delta S^\circ$

Se  $\Delta S^\circ$  è negativo,  $-\Delta G^\circ$  è minore di 100 kJ.

Se  $\Delta S^\circ$  è positivo,  $-\Delta G^\circ$  è maggiore di 100 kJ.

(Risposta D)

7. Indicare la sequenza in cui la temperatura di ebollizione delle seguenti sostanze è crescente.



- A)  $\text{CH}_3\text{OH}$     $\text{CH}_4$     $\text{HCHO}$     $\text{CH}_3\text{CH}_3$   
B)  $\text{CH}_3\text{CH}_3$     $\text{HCHO}$     $\text{CH}_3\text{OH}$     $\text{CH}_4$   
C)  $\text{HCHO}$     $\text{CH}_4$     $\text{CH}_3\text{CH}_3$     $\text{CH}_3\text{OH}$   
D)  $\text{CH}_4$     $\text{CH}_3\text{CH}_3$     $\text{HCHO}$     $\text{CH}_3\text{OH}$

### 7. Soluzione

La molecola più basso bollente è quella apolare più leggera,  $\text{CH}_4$ . Questa è seguita da etano, apolare ma più pesante, poi viene formaldeide, polare ( $\text{C}=\text{O}$ ), infine viene metanolo polare e con legami idrogeno. (Risposta D)

8. Se il tempo di semivita del Ra è di 1733 anni, perché una mol di atomi di questo elemento si disintegri tutta tranne 10 atomi occorrono:

- A) 94900 anni                      B) 131000 anni                      C) 270000 anni                      D) 115000 anni

### 8. Soluzione

Il decadimento radioattivo segue la cinetica del primo ordine:  $\ln(A_0/A) = kt$  da cui:  $k = \ln(A_0/A) / t$

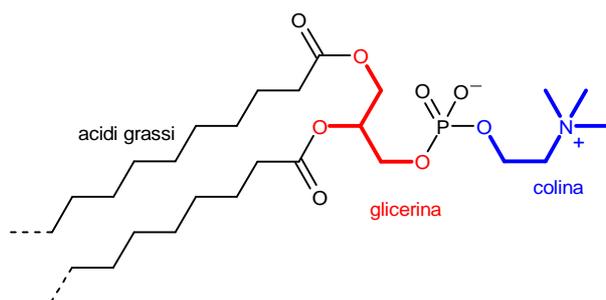
Dopo un tempo di dimezzamento si ha:  $A_0/A = 2$  sostituendo si ha:  $k = \ln 2 / 1733$  quindi:  $k = 4 \cdot 10^{-4}$ .

Dalla  $\ln(A_0/A) = kt$  si ottiene:  $t = \ln(A_0/A) / k = \ln(6,022 \cdot 10^{23} / 10) / 4 \cdot 10^{-4} = 131000$  anni. (Risposta B)

9. Per idrolisi di una mole di fostatidilcolina (un fosfolipide) si ottengono:

- A) 1 mol di glicerolo, 2 mol di acido grasso, 1 mol di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 mol di colina  
B) 1 mol di glicerolo, 1 mol di acido grasso, 1 mol di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 mol di colina  
C) 1 mol di gliceraldeide, 1 mol di acido grasso, 1 mol di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 mol di colina  
D) 1 mol di glicerolo, 1 mol di acido grasso, 2 mol di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 mol di colina

### 9. Soluzione



La fosfatidil colina è un fosfolipide derivato di un trigliceride, quindi è formato da una molecola di glicerina (un trialcol) esterificata sugli OH nelle posizioni 1 e 2 con due acidi grassi, mentre il terzo gruppo OH è esterificato con un acido fosforico il quale a sua volta è esterificato con una molecola di colina. Essendo questa un sale di ammonio quaternario ha una carica positiva sull'azoto, mentre l'acido fosforico ha una carica negativa su un ossigeno. Queste due cariche rendono polare questa estremità della molecola che sul lato opposto ha le due code apolari degli

acidi grassi. Questo dà ai fosfolipidi la caratteristica struttura simile ai saponi (testa polare, coda apolare) che consente loro di formare il doppio strato di fosfolipidi delle membrane cellulari. (Risposta A)

10. In seguito alla reazione completa di 1 mole di atomi di zinco con 1 mole di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , effettuata ad 1 atm e  $27^\circ\text{C}$ , si sviluppano 142,3 kJ. Se si ammette che il lavoro scambiato sia solo di tipo meccanico, la variazione di energia interna del sistema è:

- A)  $-2628$  J                      B)  $-144,8$  kJ                      C)  $-2,49$  kJ                      D)  $+149$  kJ

### 10. Soluzione

La reazione è:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ . Si sviluppa una mole di  $\text{H}_2$  con un volume di:  $V = nRT/P$

$V = (1 \cdot 0,0821 \cdot 300) / 1 = 24,63$  L. Il lavoro compiuto è  $W = P \cdot \Delta V = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 24,63 \cdot 10^{-3} = 2,495$  kJ

$\Delta U = Q + W = -142,3 - 2,495 = -144,8$  kJ.

(Risposta B)

11. Mediante una bomba calorimetrica, si può determinare che il calore scambiato, a 298 K e a volume costante ( $Q_v$ ), per la combustione completa di una mole di toluene ( $C_7H_8$ ), è uguale a  $-16,95$  kJ. Calcolare il  $\Delta H^\circ$  di questa reazione a 298 K:

- A)  $-16,95 - 2 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$  kJ      B)  $-16,95 + 2 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$  kJ  
 C)  $-16,95 - 2 \cdot 8,31 \cdot 298$  kJ      D)  $-16,95 + 8,31 \cdot 298$  kJ

### 11. Soluzione

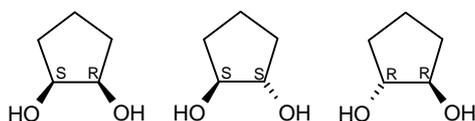
Nella bomba calorimetrica la reazione avviene a volume costante (senza lavoro di volume), mentre  $\Delta H$  è il calore scambiato a pressione costante che è aumentato dal calore dovuto al lavoro di volume subito:  $\Delta H = Q_v + Q_w$ .

La reazione è:  $C_7H_8 + 9 O_{2(g)} \rightarrow 7 CO_{2(g)} + 4 H_2O$  durante la reazione il volume si contrae perchè spariscono 2 moli gassose (a 298 K) ( $7 - 9 = -2$  mol). Il lavoro di volume subito è:  $W = P\Delta V = nRT = 2 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$  kJ  
 Quindi:  $\Delta H^\circ = -16,95 - 2 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$  kJ. (Risposta A)

12. Dell'1,2-ciclopentandiolo si può dire che:

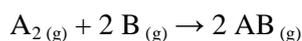
- A) avendo due centri stereogenici esiste in quattro forme stereoisomere  
 B) l'isomero cis è otticamente attivo  
 C) l'isomero cis è una molecola achirale non contenendo centri stereogenici  
 D) l'isomero trans può esistere in due enantiomeri

### 12. Soluzione



L'isomero cis (S,R) è achirale. Anche se contiene due centri stereogenici, questi sono simmetrici tra loro e la molecola è una forma meso.  
 L'isomero trans, invece, è chirale ed esiste in due enantiomeri (S,S) e (R,R). (Risposta D)

13. Per la reazione:



raddoppiando la pressione di  $A_2$  raddoppia la velocità, mentre raddoppiando la pressione di B la velocità diventa quadrupla. La reazione è quindi del:

- A) 1° ordine      B) 2° ordine      C) 3° ordine      D) 6° ordine

### 13. Soluzione

Dai dati del problema si ha:  $v = k [A_2] [B]^2$  quindi la reazione è del terzo ordine (1 + 2). (Risposta C)

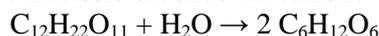
14. Gli epimeri sono:

- A) enantiomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro stereogenico  
 B) caratterizzati da un opposto valore del potere rotatorio specifico  
 C) stereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro stereogenico  
 D) composti che, pur contenendo più centri stereogenici, non ruotano il piano della luce polarizzata.

### 14. Soluzione

Gli epimeri sono stereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro stereogenico come glucosio e mannosio che sono epimeri sul C2 o glucosio e galattosio, epimeri sul C4. (Risposta C)

15. Il saccarosio si idrolizza a glucosio e fruttosio secondo la reazione:



che può essere considerata del 1° ordine poiché si lavora in soluzione diluita e l' $H_2O$  resta praticamente costante. Una determinata quantità di saccarosio (0,3 mol) in 1 L di HCl 0,1 M si idrolizza in 20 minuti per il 32%. La velocità iniziale della reazione è:

- A) nulla  
 B)  $1,92 \cdot 10^{-2} s^{-1}$   
 C)  $0,346 mol s^{-1} L^{-1}$   
 D)  $5,77 \cdot 10^{-3} mol L^{-1} min^{-1}$

### 15. Soluzione

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

Se il saccarosio in 20 minuti si degrada per il 32%, ne resta il 68% quindi:  $k = \ln(100/68) / 20 = 0,01928$ .

Quindi, all'inizio, la velocità è:  $v = k [\text{sacc}] = 0,01928 \cdot 0,3 = 5,78 \cdot 10^{-3} M/min$ . (Risposta D)

16. Indicare il valore della  $K_c$  per l'equilibrio:



alla temperatura T, sapendo che in un recipiente di 15,0 L una miscela all'equilibrio contiene: 4,8 g di  $\text{SO}_2$ , 6,0 g di  $\text{SO}_3$  e 1,2 g di  $\text{O}_2$ .

- A)  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$       B)  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$       C)  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$       D)  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

### 16. Soluzione

Le masse molari sono:  $\text{SO}_3$  (32 + 48 = 80 g/mol);  $\text{SO}_2$  (32 + 32 = 64 g/mol);  $\text{O}_2$  (32 g/mol).

Le moli sono:  $\text{SO}_3$  (6,0/80 = 0,075 mol);  $\text{SO}_2$  (4,8/64 = 0,075 mol);  $\text{O}_2$  (1,2/32 = 0,0375 mol).

La  $K_c$  vale:  $K_c = [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] / [\text{SO}_3]^2 = (0,075^2/15^2)(0,0375/15) / (0,075^2/15^2) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ . (Risposta B)

17. Due soluzioni acquose diluite, la prima di  $\text{KNO}_3$ , la seconda di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hanno a 1 atm lo stesso punto di ebollizione. Indicare per quale delle seguenti proprietà differiscono:

- A) T di congelamento  
 B) tensione di vapore, alla stessa T  
 C) concentrazione molale delle soluzioni  
 D) per nessuna delle proprietà elencate

### 17. Soluzione

Dato che  $\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m \cdot n^\circ_{\text{ioni}}$  si ha:  $m \cdot n^\circ_{\text{ioni}} = \Delta T_{\text{eb}} / K_{\text{eb}}$ . Se le due soluzioni bollono alla stessa T, hanno lo stesso  $\Delta T_{\text{eb}}$  inoltre essendo soluzioni acquose hanno lo stesso  $K_{\text{eb}}$ , quindi:  $m_1 \cdot n^\circ_1 = m_2 \cdot n^\circ_2$ .

Nella soluzione 1 il numero di ioni liberati per molecola è 2, mentre nella soluzione 2 si liberano 3 ioni.

Quindi:  $2 m_1 = 3 m_2$  cioè le concentrazioni molali non sono uguali, ma stanno come 3 : 2. (Risposta C)

Una soluzione bolle quando la sua tensione di vapore raggiunge la pressione atmosferica, quindi se due soluzioni bollono alla stessa T, hanno la stessa tensione di vapore.

Le due soluzioni congelano alla stessa T, infatti:  $\Delta T_{\text{cr}} = (m \cdot n^\circ) / K_{\text{cr}}$ .

18. Indicare il valore del pH di una soluzione di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,230 M, a 25 °C, sapendo che la  $K_a$  di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  è  $1,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  alla stessa T.

- A) 4,95      B) 9,05      C) 4,81      D) 7,02

### 18. Soluzione

La reazione è:  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAc} + \text{OH}^-$        $K_b = [\text{HAc}] [\text{OH}^-] / [\text{Ac}^-] = [\text{OH}^-]^2 / C$  da cui:  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$

$K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / 1,80 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{-10}$ .      Quindi:  $[\text{OH}^-] = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 0,23} = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 1,13 \cdot 10^{-5} = 4,95$ .       $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,95 = 9,05$ . (Risposta B)

19. Indicare il valore del pH di una soluzione acquosa di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,340 M a 25 °C, sapendo che  $\text{NH}_3$  ha  $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  alla stessa temperatura.

- A) 9,14      B) 4,86      C) 7,00      D) 8,5

### 19. Soluzione

La reazione è:  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$        $K_a = [\text{NH}_3] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+] = [\text{H}^+]^2 / C$  da cui:  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$

$K_a = K_w / K_b = 10^{-14} / 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,714 \cdot 10^{-10}$ .      Quindi:  $[\text{H}^+] = \sqrt{5,714 \cdot 10^{-10} \cdot 0,34} = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 1,39 \cdot 10^{-5} = 4,86$ . (Risposta B)

20. Sapendo che la  $K_{\text{ps}}$  di  $\text{PbSO}_4$  è  $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2$ , indicare nell'ordine la solubilità del sale e il volume di acqua necessario per sciogliere 12 g di  $\text{PbSO}_4$ .

- A)  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , 500 L  
 B)  $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , 0,24 L  
 C)  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , 50 L  
 D)  $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ , 50 L

### 20. Soluzione

La reazione è:  $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$        $K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s^2$  da cui:  $s = K_{\text{ps}}^{1/2} = (6,3 \cdot 10^{-7})^{1/2} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

La massa molare di  $\text{PbSO}_4$  è: 207 + 32 + 64 = 303 g/mol. Le moli di  $\text{PbSO}_4$  sono 12/303 = 39,6 mmol

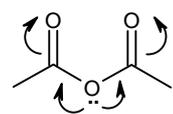
Dato che  $M = n/V$  si ottiene:  $V = n/M = 39,6 \cdot 10^{-3} / 7,9 \cdot 10^{-4} = 50 \text{ L}$ .

(Risposta C)

21. Un'anidride organica in acqua si scinde rapidamente e forma i due acidi dai quali deriva perché:

- A) l'acqua è più elettrofila degli acidi  
 B) l'acqua è più nucleofila degli acidi  
 C) l'acqua scinde i legami idrogeno presenti nell'anidride  
 D) gli acidi organici sono più ricchi di doppi legami rispetto all'anidride

### 21. Soluzione



L'anidride si scinde rapidamente in acqua perché è un derivato molto reattivo degli acidi carbossilici nel quale i carboni dei carbonili hanno una parziale carica positiva che è poco stabilizzata dalla risonanza con l'ossigeno che li lega perché questo deve distribuire i suoi elettroni un po' all'uno e un po' all'altro carbonile. La nucleofilicità dell'acqua non c'entra. Anche i tioesteri sono molto reattivi e l'acqua li idrolizza velocemente anche se è meno nucleofila del tioalcol. (Risposta X)

22. Il potere riducente delle aldeidi si può saggiare con il reattivo di Tollens che si basa:

- A) sulla riduzione dello ione argento ad argento metallico  
 B) sull'ossidazione dell'argento metallico a ione argento  
 C) sulla riduzione dello ione ammonio ad ammoniaca  
 D) sull'ossidazione ad acido carbossilico con anidride cromica

### 22. Soluzione

Nel reattivo di Tollens,  $\text{Ag}^+$  (in  $\text{NH}_3$ ) ossida l'aldeide ad acido carbossilico formando  $\text{Ag}$  metallico. (Risposta A)

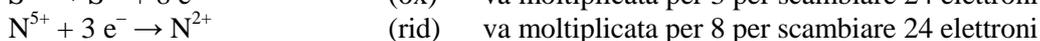
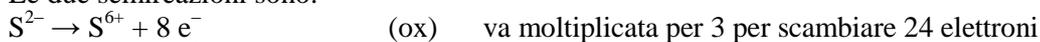
23. Indicare la serie di coefficienti stechiometrici che permette di bilanciare la seguente reazione:



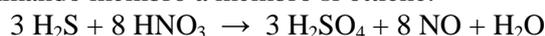
- A) 1, 4, 1, 4, 2  
 B) 3, 8, 3, 8, 4  
 C) 2, 8, 2, 8, 4  
 D) 5, 8, 5, 8, 4

### 23. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 3 e per 8 e sommando membro a membro si ottiene:



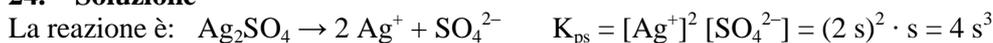
Completando il bilanciamento si ottiene:



24. Indicare la  $K_{ps}$  di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sapendo che la sua solubilità in acqua a  $25^\circ\text{C}$  è di  $8,0 \text{ g L}^{-1}$ .

- A)  $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
 B)  $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
 C)  $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$   
 D)  $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}^2$

### 24. Soluzione



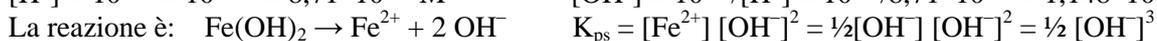
La massa molare di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  è:  $2 \cdot 107,87 + 32 + 64 = 311,7 \text{ g/mol}$ . Le moli di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sono:  $8,0/311,7 = 0,0257 \text{ mol}$

$$K_{ps} = 4s^3 = 4 \cdot 0,0257^3 = 6,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}^3 \quad (\text{Risposta C})$$

25. Indicare la  $K_{ps}$  di  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a  $25^\circ\text{C}$ , sapendo che il pH di una sua soluzione satura vale 9,06 a  $25^\circ\text{C}$ .

- A)  $7,60 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3$     B)  $7,60 \cdot 10^{-16} \text{ M}^2$     C)  $7,60 \cdot 10^{-16} \text{ M}$     D)  $7,60 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3$

### 25. Soluzione



$$K_{ps} = \frac{1}{2} \cdot (1,148 \cdot 10^{-5})^3 = 7,57 \cdot 10^{-16} \text{ M}^3 \quad (\text{Risposta A})$$

(Agli esercizi 24 e 25 si poteva rispondere solo osservando le unità di misura)

26. Per l'acido iodidrico HI, alla pressione di 1 atm, l'entropia molare di vaporizzazione è di  $89,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e l'entalpia molare di vaporizzazione è di  $21,16 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Indicare la temperatura di ebollizione alla stessa pressione:

- A)  $5,2 \text{ }^\circ\text{C}$   
 B)  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 C)  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$   
 D)  $-12 \text{ }^\circ\text{C}$

### 26. Soluzione

All'ebollizione il sistema è in equilibrio, quindi:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$  da cui:  $T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ$

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 21160 / 89 = 237,8 \text{ K} \quad \text{quindi: } 273 - 237,8 = -35 \text{ }^\circ\text{C}.$$

(Risposta C)

27. Indicare il valore del potenziale del semielemento formato da  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  e da una soluzione satura di  $\text{PbSO}_4$  e  $2 \text{ M}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (accumulatore per auto), sapendo che  $K_{ps}(\text{PbSO}_4) = 2,04 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$  e che  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$ :

- A)  $+0,362$   
 B)  $+0,181$   
 C)  $-0,362$   
 D)  $-0,181$

### 27. Soluzione

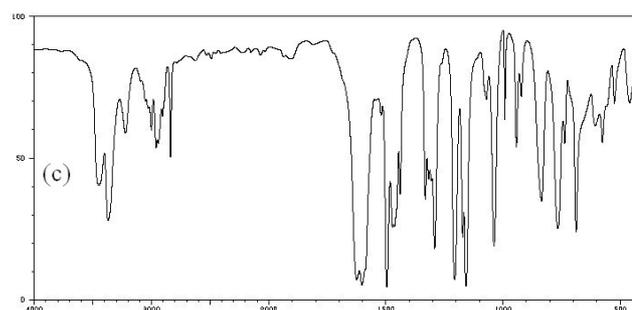
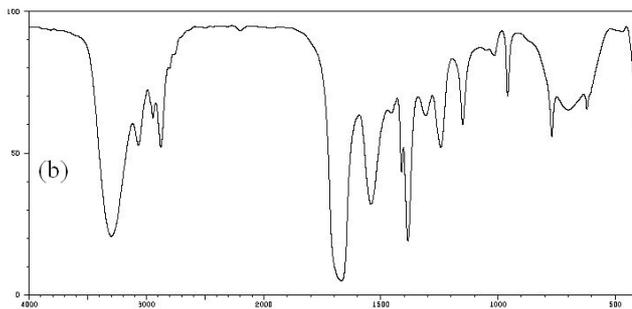
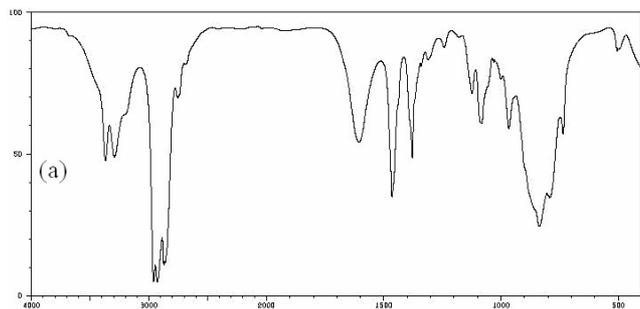
La dissociazione è:  $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  da cui:  $[\text{Pb}^{2+}] = K_{ps} / [\text{SO}_4^{2-}] = 2,04 \cdot 10^{-8} / 2$

$[\text{Pb}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ . La semireazione di riduzione è:  $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Pb}$   $E = E^\circ + (0,059/2) \log [\text{Pb}^{2+}]$

$$E = -0,126 + (0,059/2) \log 1,02 \cdot 10^{-8} = -0,362 \text{ V}.$$

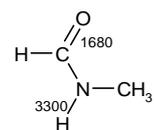
(Risposta C)

28. Sapendo che lo stiramento del legame N-H,  $3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ , nelle ammine primarie presenta due bande, mentre nelle ammine secondarie presenta una sola banda, attribuire gli spettri IR (a), (b), (c), ai composti *n*-butilammina (nBA), N-metilformamide (MF), e 3-metossifenilammina (MPA).



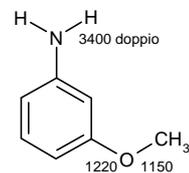
- A) a = nBA, b = MPA, c = MF  
 B) a = MPA, b = MF, c = nBA  
 C) a = MF, b = nBA, c = MPA  
 D) a = nBA, b = MF, c = MPA

### 28. Soluzione



Il grafico (b) mostra lo stretching del legame N-H a  $3300 \text{ cm}^{-1}$  formato da un singolo picco, quindi si tratta di metilformamide che possiede un solo legame N-H.

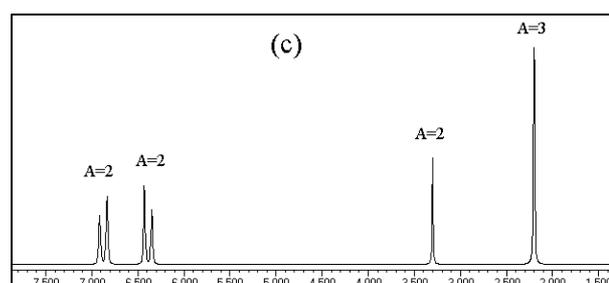
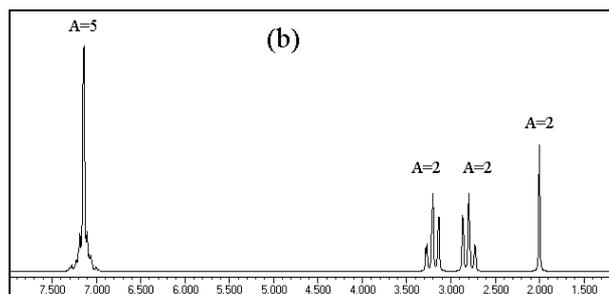
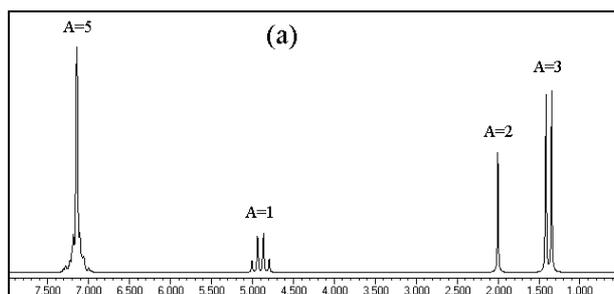
Nello stesso grafico si vede a  $1680 \text{ cm}^{-1}$  il segnale del carbonile C=O.



I due spettri (a) e (c) hanno il segnale a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  sdoppiato, quindi hanno il gruppo -NH<sub>2</sub> nel quale i due legami N-H danno due stiramenti: asimmetrico e simmetrico. Lo spettro (a) è facilmente attribuibile alla 1-butilammina perchè ha un profilo molto più semplice, mentre lo spettro (c) appartiene alla 3-metossianilina nel quale sono ben visibili a  $1220$  e  $1150 \text{ cm}^{-1}$  i due segnali dei due stiramenti C-O.

(Risposta D)

29. Attribuire gli spettri  $^1\text{H NMR}$  ai tre composti: 2-fenilettilamina (2-FEA), 1-fenilettilamina (1-FEA) e 4-metilfenilamina (paratoluidina; 4-MFA)

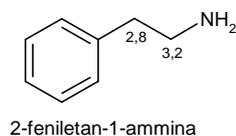


- A) a = 2-FEA, b = 1-FEA, c = 4-MFA  
 B) a = 1-FEA, b = 2-FEA, c = 4-MFA  
 C) a = 4-MFA, b = 1-FEA, c = 2-FEA  
 D) a = 1-FEA, b = 4-MFA, c = 2-FEA

### 29. Soluzione

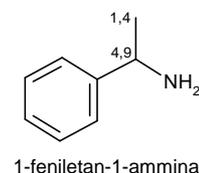


Lo spettro più facile da individuare è (c) che mostra, nella zona dei protoni aromatici, due doppietti di area 2 (6,4 e 6,9 ppm) tipici di un anello benzenico para-disostituito (ognuno dei due idrogeni in orto al gruppo amminico (6,4 ppm) è vicino ad un idrogeno in orto al metile (6,9 ppm) e i picchi si sdoppiano a vicenda). Nello spettro, poi, si vede il singoletto del  $\text{CH}_3$  a 2,2 ppm ( $0,9_{\text{H su C primario}} + 1,5_{\text{H su C benzilico}} = 2,4$  ppm). La molecola è 4-metilfenilina.



Gli spettri (a) e (b) mostrano un multipletto di area 5 nella zona dei protoni aromatici, quindi si tratta di due molecole con anelli benzenici monosostituiti.

Lo spettro (b) è attribuibile alla 2-feniletan-1-ammina perchè presenta due tripletti di area 2 attribuibili a due  $\text{CH}_2$  adiacenti (2,8 e 3,2 ppm).



Lo spettro (a) è attribuibile alla 1-feniletan-1-ammina perchè presenta un doppietto di area 3 attribuibile ad un  $\text{CH}_3$  (1,4 ppm). Essendo un doppietto, è adiacente ad un  $\text{CH}$  (4,9 ppm) trasformato in un quadrupletto dai tre idrogeni vicini del  $\text{CH}_3$ . (Risposta B)

30. Un campione incognito può contenere una miscela di  $\text{K}_3\text{PO}_4$  e  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  o uno solo di tali sali allo stato puro. Una quantità definita del campione, titolata con  $\text{HCl}$  acquoso, richiede 100 mL di  $\text{HCl}$ , in presenza di metilarancio, e 35 mL in presenza di fenolftaleina, quindi il campione contiene:

- A)  $\text{K}_3\text{PO}_4$   
 B)  $\text{K}_2\text{HPO}_4$   
 C) molte impurezze  
 D)  $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$

### 30. Soluzione

Possono avvenire due reazioni:  $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$

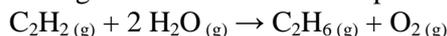
La prima reazione ha  $K_a = 3,6 \cdot 10^{-13}$  ( $\text{p}K_a = 12,44$ ): la seconda reazione ha  $K_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$  ( $\text{p}K_a = 7,2$ ).

La titolazione con indicatore fenolftaleina (vira a pH 8,5) si arresta dopo la prima reazione, se l'indicatore è metilarancio (vira a pH 4) avvengono entrambe le reazioni.

Se nel campione ci fosse solo  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , le due reazioni consumerebbero la stessa quantità di  $\text{HCl}$ : 35 + 35 mL.

Dato che con metilarancio si consumano 100 mL (35 + 65) è presente anche  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . (Risposta D)

31. Indicare la temperatura alla quale la seguente reazione diviene spontanea.



Composto	$\Delta H^\circ_{\text{form}}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	227	201
H <sub>2</sub> O(g)	-241	189
O <sub>2</sub> (g)	0	206
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-85	230

- A) è spontanea a qualsiasi temperatura  
 B) 493 K  
 C) 1587 K  
 D) non può mai essere spontanea

### 31. Soluzione

Per la legge di Hess:  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{fO}_2} + \Delta H^\circ_{\text{fC}_2\text{H}_6} - 2 \Delta H^\circ_{\text{fH}_2\text{O}} - \Delta H^\circ_{\text{fC}_2\text{H}_2} = 0 - 85 + 2 \cdot 241 - 227 = 170$  kJ/mol

$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{O}_2} + S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} - 2 S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2} = 206 + 230 - 2 \cdot 189 - 201 = -143$  J/mol

La reazione non può mai essere spontanea perchè ha  $\Delta H$  sfavorevole ( $> 0$ ) e  $\Delta S$  sfavorevole ( $< 0$ ), infatti:

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 170000 + 143 T > 0$  per qualsiasi T. (Risposta D)

32. La capacità ossidante di una coppia redox è misurata:

- A) dalla concentrazione della coppia  
 B) dal potenziale elettrochimico della coppia  
 C) dalla quantità di elettroni ceduti  
 D) dal numero di elettroni scambiati per ogni mole di ossidante

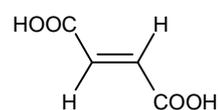
### 32. Soluzione

La capacità ossidante di una coppia redox è misurata dal potenziale elettrochimico della coppia, infatti, più  $E^\circ$  è alto, maggiore è la sua tendenza a ridursi e quindi, maggiore la capacità ossidante. (Risposta B)

33. Indicare tra i seguenti il solo acido organico:

- A) acido ortofosforico    B) acido perclorico    C) acido fumarico    D) acido permanganico

### 33. Soluzione



Gli acidi ortofosforico, perclorico e permanganico sono ossoacidi del fosforo, del cloro e del manganese, quindi non sono organici. L'acido fumarico, invece, è uno degli intermedi del ciclo di Krebs, il suo nome IUPAC è acido cis-butendioico. (Risposta C)

34. Uno studente ha preparato una soluzione di acido formico 0,10 M, e ha misurato il pH della soluzione con un piaccmetro digitale, trovando un valore di 2,38 (a 25 °C). Indicare la  $K_a$  dell'acido formico a questa temperatura e la percentuale di acido ionizzato a tale temperatura:

- A)  $4,2 \cdot 10^{-3}$  2,4 %    B)  $1,8 \cdot 10^{-4}$  4,2 %    C)  $1,8 \cdot 10^{-5}$  4,2 %    D)  $1,8 \cdot 10^{-6}$  4,2 %

### 34. Soluzione

$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,38} = 4,17 \cdot 10^{-3}$  M. Per un acido debole vale:  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$  da cui:  $K_a = [\text{H}^+]^2/C$   
 $K_a = (4,17 \cdot 10^{-3})^2/0,1 = 1,74 \cdot 10^{-4}$ . (Risposta B)

35. Durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di NaCl al catodo avviene la seguente reazione:

- A)  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$   
 B)  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$   
 C)  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$   
 D)  $4 \text{OH}^- - 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

### 35. Soluzione

Al catodo avvengono le riduzioni (c, r consonanti). Il sodio  $\text{Na}^+$  non si può ridurre perchè ci sono altre specie più facilmente riducibili (con potenziale  $E^\circ$  maggiore).

A pH neutro, la specie più facilmente riducibile è l' $\text{H}^+$  dell'acqua che diventa  $\text{H}_2$ . (Risposta C)

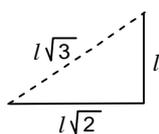
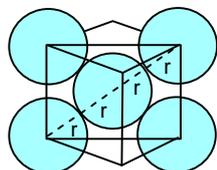
36. Indicare la frazione di spazio occupata dalle sfere in una cella elementare cubica a corpo centrato (il volume di una sfera di raggio  $r$  è dato da  $\frac{4}{3} \pi r^3$ ):

- A) 0,78                      B) 0,68                      C) 0,34                      D) 0,86

### 36. Soluzione

In una cella elementare cubica a corpo centrato vi sono 8 atomi sui vertici ognuno dei quali è condiviso da 8 cubi, quindi  $\frac{1}{8}$  di questi atomi è interno al cubo: in totale 1 atomo sui vertici è interno al cubo ( $\frac{8}{8}$ ).

Inoltre vi è un atomo al centro del cubo, quindi gli atomi interni al cubo sono in tutto 2.



Gli atomi sono impaccati in modo da toccarsi lungo la diagonale interna del cubo. Questa realizza un triangolo rettangolo con il lato del cubo ( $l$ ) e la diagonale di una faccia ( $l\sqrt{2}$ ), quindi vale  $l\sqrt{3}$ . Sulla diagonale vi sono tre atomi che vi appoggiano 4 raggi, quindi vale la relazione:  $4r = l\sqrt{3}$   
Il volume dei due atomi interni al cubo è:  $2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 8,378 r^3$ .

Il lato del cubo vale:  $l = 4r/\sqrt{3}$ . Il volume del cubo è:  $V = l^3 = (4/\sqrt{3})^3 r^3 = 12,317 r^3$ .

La frazione di volume occupata dai due atomi è:  $8,378/12,317 = 0,68$ .

(Risposta B)

37. Il polimorfismo è la proprietà di una sostanza di cristallizzare in:

- A) infinite forme geometriche  
B) più forme geometriche diverse  
C) forme geometriche diverse, con lo stesso grado di simmetria  
D) forme geometriche che ammettono molti piani di simmetria

### 37. Soluzione

Polimorfismo significa molte forme. Alcune sostanze possono cristallizzare formando celle elementari diverse, a seconda delle condizioni di temperatura e pressione a cui avviene la cristallizzazione.

(Risposta B)

38. Se a 50 mL di una soluzione acquosa di acido solforico 0,5 M si aggiungono 75 mL di acido solforico 0,25 M, si ottiene una soluzione di acido avente una concentrazione molare pari a:

- A) 0,044 M                      B) 0,44 M                      C) 0,035 M                      D) 0,35 M

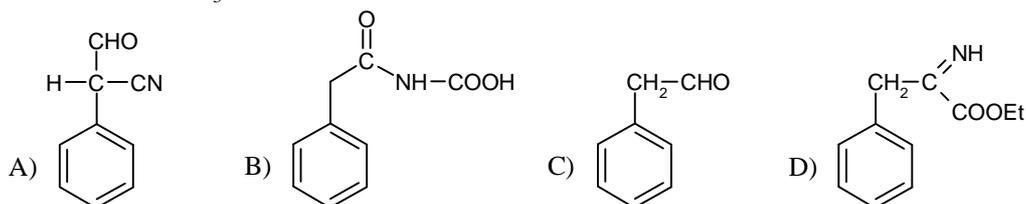
### 38. Soluzione

Le moli nella prima soluzione sono:  $n = M \cdot V = 0,5 \cdot 50 = 25$  mmol. Nella seconda:  $n = 0,25 \cdot 75 = 18,75$  mmol  
Le moli complessive sono:  $25 + 18,75 = 43,75$  mmol. Il volume totale è:  $50 + 75 = 125$  mL.

La concentrazione finale è:  $M = n/V = 43,74/125 = 0,35$  M.

(Risposta D)

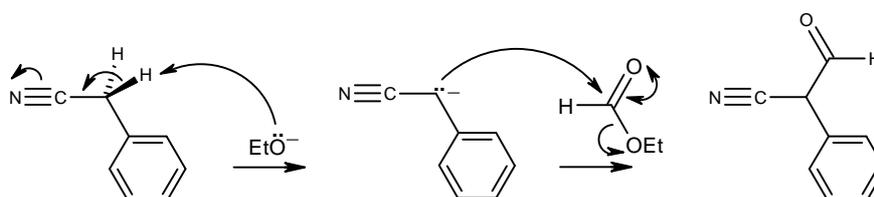
39. Il prodotto di una reazione tra fenilacetone nitrile e formiato di etile in presenza di etossido di sodio in etanolo, e successivo trattamento con  $H_3O^+$  è:



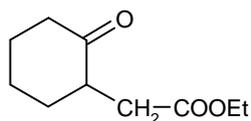
### 39. Soluzione

La reazione è una condensazione di Claisen mista tra un nitrile con idrogeni in alfa, ma poco reattivo sul carbonio del nitrile e l'estere dell'acido formico molto reattivo sul carbonile, ma senza idrogeni in alfa (quindi non enolizzabile). Dopo l'attacco del carbanione all'estere dell'acido formico si forma un semiacetale che espelle l'alcol, etanolo, formando l'aldeide.

(Risposta A)



40. Indicare le caratteristiche del seguente composto:



- (1) libera  $\text{CH}_4$  con  $\text{CH}_3\text{MgI}$   
 (2) con  $\text{LiAlH}_4$  dà un diolo  
 (3) con  $\text{NaBH}_4$  dà un diolo  
 (4) reagisce con  $\text{NH}_2\text{OH}$   
 (5) reagisce con  $\text{Br}_2, \text{H}^+$

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

#### 40. Soluzione

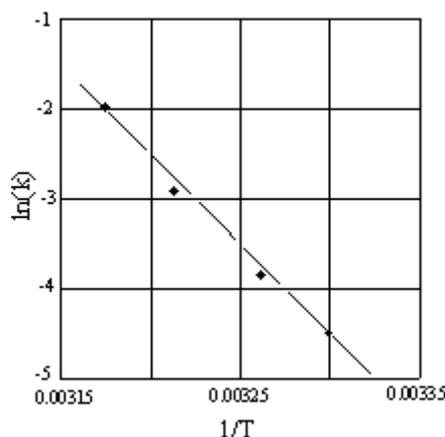
Questo composto non dà la reazione 1 nè la 3. La reazione 1 non avviene perchè non ci sono idrogeni acidi nella molecola e il reattivo di Grignard attacca velocemente il chetone formando il corrispondente alcol terziario.

La reazione 3 non avviene perchè  $\text{NaBH}_4$  riduce solo il chetone formando un alcol, ma non riduce l'estere.

La reazione 2 è corretta e produce un diolo perchè  $\text{LiAlH}_4$  riduce sia il chetone che l'estere ad alcoli.

La reazione 4 trasforma il chetone in un'ossima. La reazione 5 alogena in alfa il chetone. (Risposta B)

41. Individuare l'energia di attivazione della reazione che dà il seguente grafico  $\ln(k)$  contro  $1/T$ .



- A) fra 16 e 19  $\text{kJ mol}^{-1}$   
 B) fra 23 e 26  $\text{kJ mol}^{-1}$   
 C) fra 160 e 185  $\text{kJ mol}^{-1}$   
 D) fra 230 e 2690  $\text{kJ mol}^{-1}$

#### 41. Soluzione

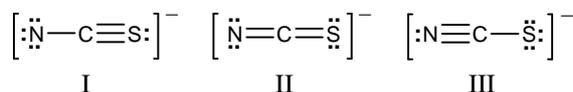
La retta del grafico è:  $\ln k = m(1/T) + q$ . Le coordinate del primo e dell'ultimo punto sono: (0,00317; -2) e (0,00330; -4,5). La pendenza  $m$  vale:  $m = \Delta y / \Delta x = \Delta \ln k / \Delta(1/T) = -0,00013 / 2,5 = -19230$ .

L'equazione del grafico può essere riscritta così:  $e^{\ln k} = e^{m/T} e^q$  da cui:  $k = e^q \cdot e^{m/T}$

L'equazione di Arrhenius è:  $k = A e^{-E_a/RT}$ . Dal confronto tra le due equazioni si ha:  $m/T = -E_a/RT$

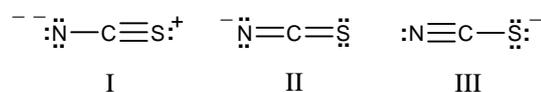
da cui:  $E_a = -mR = 19230 \cdot 8,31 = 160 \text{ kJ/mol}$ . (Risposta C)

42. Date le strutture di Lewis dello ione tiocianato, indicare la più vicina a quella reale.



- A) la prima  
 B) la seconda  
 C) la terza  
 D) la seconda e la terza a pari merito

#### 42. Soluzione



La prima struttura è la meno stabile sia per l'eccessiva separazione di carica, sia per la presenza del triplo legame  $\text{C}\equiv\text{S}$ .

Nelle altre due strutture vi è la stessa separazione di carica.

Anche se il doppio legame  $\text{C}=\text{S}$  è debole e il triplo legame  $\text{C}\equiv\text{N}$  è più forte (i due atomi C ed N usano entrambi orbitali 2p che danno una migliore sovrapposizione) la carica negativa è distribuita in modo simmetrico e lo ione tiocianato è nucleofilo sia con N che con S.

Le due forme di risonanza, quindi, hanno circa lo stesso peso.

(Risposta D?)

43. Una soluzione satura contiene  $\text{AgCl}_{(s)}$  ( $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ) e  $\text{AgBr}_{(s)}$  ( $K_{ps} = 3,5 \cdot 10^{-13}$ ). Indicare la sola concentrazione corretta degli ioni presenti in tale soluzione.

- A)  $[\text{Cl}^-] = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   
 B)  $[\text{Br}^-] = 5,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$   
 C)  $[\text{Ag}^+] = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   
 D)  $[\text{Cl}^-] = 2,95 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

#### 43. Soluzione

Le due reazioni sono:  $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$   $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$   $\text{AgBr} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$   $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$   
 Ponendo  $[\text{Cl}^-] = x$  e  $[\text{Br}^-] = y$ , si ha:  $[\text{Ag}^+] = x+y$ , quindi le due espressioni delle  $K_{ps}$  diventano:  
 $(x+y)x = 1,2 \cdot 10^{-10}$  e  $(x+y)y = 3,5 \cdot 10^{-13}$  se  $y \ll x$  si ottiene:  
 $x^2 = 1,2 \cdot 10^{-10}$  e  $xy = 3,5 \cdot 10^{-13}$   
 Da cui:  $x = [\text{Cl}^-] = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  e  $y = [\text{Br}^-] = 3,5 \cdot 10^{-13}/x = 3,5 \cdot 10^{-13}/1,09 \cdot 10^{-5} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$   
 Inoltre  $x+y = [\text{Ag}^+] \approx x = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Solo la risposta A è corretta. (Risposta A)

44. Prevedere l'ordine di eluizione dei seguenti analiti in HPLC con una colonna in fase inversa.  
 tetracloruro di carbonio, etere dietilico, nitrometano.

- A) nitrometano, etere dietilico, tetracloruro di carbonio  
 B) tetracloruro di carbonio, etere dietilico, nitrometano  
 C) nitrometano, tetracloruro di carbonio, etere dietilico  
 D) tetracloruro di carbonio, nitrometano, etere dietilico

#### 44. Soluzione

In una colonna HPLC in fase inversa escono per primi i composti più polari, mentre quelli più apolari sono i più trattenuti. Il più apolare e quindi il più trattenuto è  $\text{CCl}_4$ . (Risposta A)

45. Per ciascuno dei seguenti processi, stabilire, nell'ordine, se la variazione di entropia è positiva o negativa.

- (1)  $\text{CaCO}_3_{(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_2_{(g)}$   
 (2)  $\text{N}_2_{(g)} + 3 \text{H}_2_{(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_3_{(g)}$   
 (3)  $\text{N}_2_{(g)} + \text{O}_2_{(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)}$

- A) (1) -; (2) -; (3) -  
 B) (1) +; (2) -; (3) +  
 C) (1) +; (2) -; (3) impossibile da prevedere  
 D) (1) -; (2) +; (3) -

#### 45. Soluzione

Nel primo processo da un solido si forma un altro solido più in gas: l'entropia aumenta

Nel secondo processo da 4 molecole gassose se ne formano solo 2: l'entropia diminuisce

Nel terzo processo da 2 molecole gassose se ne formano ancora 2: il  $\Delta S$  non si può prevedere. (Risposta C)

46. Una roccia contiene 0,257 mg di piombo-206 per ogni milligrammo di uranio-238. Il periodo di semitrasformazione dell'uranio-238 in piombo-206 è di  $4,5 \cdot 10^9$  anni. Indicare l'età della roccia.

- A)  $1,5 \cdot 10^{10}$  anni    B)  $1,7 \cdot 10^9$  anni    C)  $1,2 \cdot 10^5$  anni    D)  $9,0 \cdot 10^{18}$  anni

#### 46. Soluzione

La massa di  $^{238}\text{U}$  che si è trasformata in  $^{206}\text{Pb}$  è:  $0,257 (238/206) = 0,297 \text{ mg}$ , quindi la massa di  $^{238}\text{U}$  che ora è di 1 mg, in origine era di 1,297 mg. 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  $k = \ln 2 / 4,5 \cdot 10^9 = 1,54 \cdot 10^{-10}$ .  
 $t = \ln(A_0/A)/k = \ln(1,297/1)/1,54 \cdot 10^{-10} = 1,7 \cdot 10^9$  anni. (Risposta B)

47. Indicare la lunghezza d'onda massima che ha l'energia sufficiente per fotodissociare la molecola di  $\text{O}_2$ , sapendo che l'energia di dissociazione di  $\text{O}_2$  è di  $495 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- A) 1,46 nm    B) 2,9 nm    C) 242 nm    D) 121 nm

#### 47. Soluzione

Dall'equazione di Planck  $E = h\nu = hc/\lambda$  si ottiene:  $\lambda = hc/E = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / (495000/6,023 \cdot 10^{23})$   
 $\lambda = 2,42 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 242 \text{ nm}$ . (Risposta C)

48. 10 L di O<sub>2</sub> nello stato standard vengono compressi isotermicamente fino a 5 atm. La variazione di energia libera è:

- A) -1631 J  
B) +1631 J  
C) diversa dalla variazione della funzione lavoro massimo  
D) dello stesso segno del  $\Delta S$

#### 49. Soluzione

La diminuzione di energia libera (libera di diventare lavoro) corrisponde al lavoro massimo ottenibile (C errata) Lungo l'isoterma il sistema mantiene la stessa energia interna quindi  $\Delta U = Q + W = 0$  quindi  $W = -Q$  cioè il lavoro subito ( $W$ ) è uguale al calore ceduto ( $-Q$ ) quindi  $Q < 0$ .

Il processo non è spontaneo, quindi  $\Delta G > 0$ , mentre l'entropia diminuisce ( $\Delta S = Q/T < 0$ ) (D errata).

Dato che  $\Delta G > 0$ , la sola risposta esatta è B.

(Risposta B)

Per esercizio calcoliamo  $\Delta G$ . Dall'espressione:  $G = H - TS$  si ottiene:  $G = U + PV - TS$ . Passando ai differenziali si ottiene:  $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$  Sull'isoterma:  $dT = 0$  e  $dU = 0$  inoltre:  $-TdS = -dQ$  che sull'isoterma vale:  $dW$  cioè:  $-PdV$  che si semplifica con  $+PdV$ . Quindi resta solo:  $dG = VdP$

Sostituendo  $V$  si ottiene  $dG = (nRT/P) dP$  che integrato diventa  $\Delta G = nRT \ln(P_2/P_1) = PV \ln(P_2/P_1)$

$\Delta G = 1,01325 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 5 = 1631 \text{ J}$ .

49. Gli alcheni, nei confronti dell'addizione elettrofila (ad es. addizione di Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl), sono:

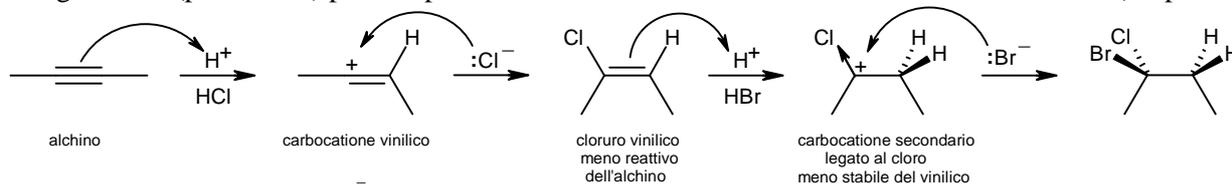
- A) più reattivi degli alchini che perciò non si possono mai bloccare ad alcheni nelle reazioni elettrofile  
B) più reattivi degli alchini che però si bloccano ad alcheni in alcune reazioni elettrofile  
C) meno reattivi degli alchini  
D) meno reattivi degli alchini che perciò si bloccano ad alcheni nelle reazioni elettrofile

#### 49. Soluzione

Nelle reazioni di addizione elettrofila gli alcheni formano, come intermedio, un carbocatione alchilico, mentre gli alchini formano un carbocatione vinilico, molto più instabile e quindi gli alchini sono meno reattivi degli alcheni.

La reazione, per esempio con HCl, forma inizialmente un cloruro vinilico che, anche se formalmente è un alchene, è reso meno reattivo dall'alogeno sostituito e quindi la reazione si ferma allo stadio di alchene se i reattivi sono presenti in quantità stechiometrica. L'alogeno vinilico, poi, può essere fatto reagire con un diverso acido alogenidrico (per es HBr) per completare la reazione.

(Risposta B)



50. Indica l'affermazione ERRATA riguardante gli elementi di transizione.

- A) sono tutti metalli con energia di atomizzazione relativamente elevata  
B) presentano elevati potenziali di ossidoriduzione e si sciolgono in acidi non ossidanti  
C) danno luogo a composti colorati e frequentemente paramagnetici  
D) hanno una particolare capacità di formare complessi con composti organici insaturi

#### 50. Soluzione

Alcuni metalli di transizione, come Cu, Ag e Au, hanno elevati potenziali di riduzione e si sciolgono solo in acidi ossidanti, mentre altri sono facilmente ossidabili come Fe e Zn e si sciolgono anche in acidi non ossidanti.

(Risposta B)

51. Individuare, tra le seguenti, la reazione con effetto termico e fattore probabilità entrambi favorevoli:

- A)  $\text{CaCO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g})$   
B)  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   
C)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$   
D)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{l}) + 8 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 5 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

#### 51. Soluzione

Le reazioni A e C sono fortemente endotermiche, quindi hanno un  $\Delta H$  sfavorevole.

Le reazioni B e D sono esotermiche quindi hanno un  $\Delta H$  favorevole.

La reazione B, però, ha un  $\Delta S$  sfavorevole (1,5 molecole ne formano 1).

La reazione D, invece, ha anche il  $\Delta S$  favorevole dato che 8 molecole gassose ne formano 11.

(Risposta D)

52. Indicare la serie che comprende solo basi forti:

- A)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$   $\text{O}^{2-}$   $\text{NH}_2^-$   $\text{CO}_3^{2-}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$   
 B)  $\text{OH}^-$   $\text{O}^{2-}$   $\text{NH}_2^-$   $\text{CO}_3^{2-}$   $\text{NO}_3^-$   
 C)  $\text{OH}^-$   $\text{O}^{2-}$   $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$   
 D)  $\text{OH}^-$   $\text{O}^{2-}$   $\text{NH}_2^-$   $\text{ClO}_4^-$   $\text{NO}_3^-$

**52. Soluzione**

Gli anioni di acidi forti ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) o di media forza ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) sono basi estremamente deboli o deboli.

Questo esclude le risposte A, B, D.

(Risposta C)

53. Secondo Bronsted e Lowry:

- A) in soluzione acquosa, gli acidi più forti di  $\text{H}_2\text{O}$  cedono protoni all'acqua ionizzandosi in modo quantitativo  
 B) in soluzione acquosa, gli acidi più forti di  $\text{H}_3\text{O}^+$  cedono protoni all'acqua ionizzandosi in modo quantitativo  
 C) gli acidi più deboli di  $\text{H}_2\text{O}$  si ionizzano solo al 50%  
 D) in soluzione acquosa le reazioni di trasferimento di protoni procedono nel senso che porta alla formazione dell'acido più debole e della base più forte

**53. Soluzione**

La reazione è:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$  quindi gli acidi HA più forti di  $\text{H}_3\text{O}^+$  cedono protoni all'acqua, si ionizzano in modo quantitativo e livellano la loro acidità perchè, con tutti, l'acido presente è  $\text{H}_3\text{O}^+$ . (Risposta B)

54. Trovare l'enunciato corretto del secondo principio della termodinamica:

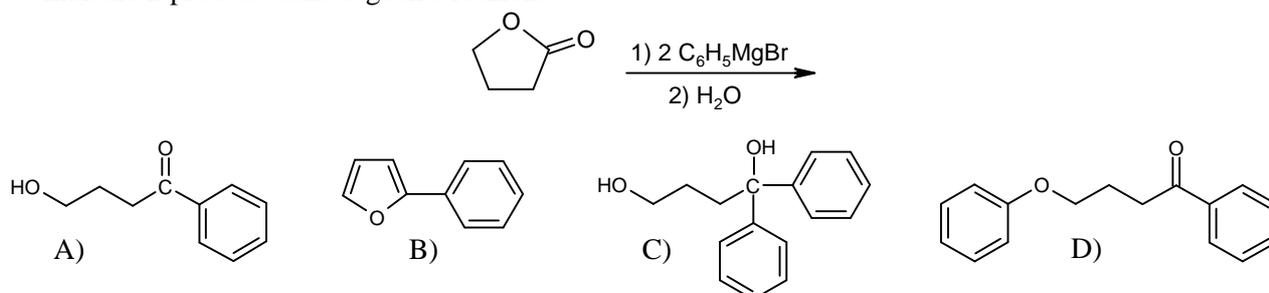
- A) in un sistema isolato possono avvenire solo trasformazioni che portano ad un aumento di entropia  
 B) in un sistema termodinamico possono avvenire solo trasformazioni per cui si ha  $dS \geq 0$   
 C) in un sistema isolato possono avvenire solo trasformazioni che non portano ad una diminuzione dell'entropia  
 D) l'entropia dell'universo è in continuo aumento per effetto delle trasformazioni irreversibili e reversibili all'equilibrio che in esso si svolgono

**54. Soluzione**

In un sistema isolato (come l'universo) possono avvenire solo trasformazioni con  $dS \geq 0$ , cioè che non portano ad una diminuzione dell'entropia.

(Risposta C)

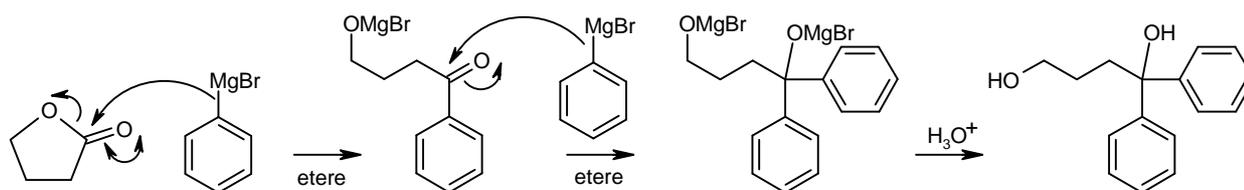
55. Indicare il prodotto della seguente reazione :



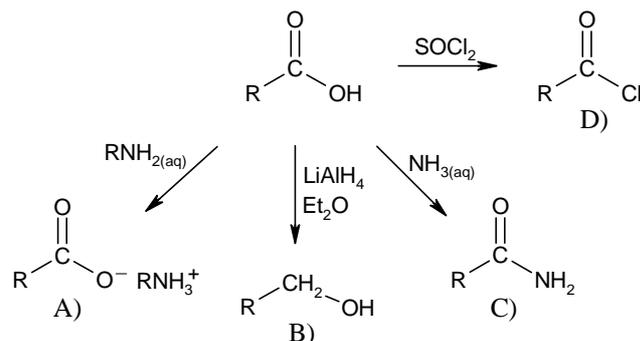
**55. Soluzione**

Una prima molecola di reattivo di Grignard attacca l'estere formando un alcossido e un chetone. Questo è più reattivo dell'estere di partenza e subito reagisce con una seconda molecola di Grignard formando un alcossido terziario. Il trattamento acido finale trasforma i due alcossidi in alcoli.

(Risposta C)



56. Indicare la reazione ERRATA di un acido carbossilico a 25 °C:



### 56. Soluzione

La reazione C tra un acido carbossilico e ammoniaca (un acido e una base) forma inizialmente il corrispondente sale d'ammonio (come è mostrato nella reazione A). Per avere l'ammide è necessario scaldare il sale ottenuto per eliminare acqua. (Risposta C)

57. Indicare l'affermazione esatta:

- A) l'acido fluoridrico è l'acido alogenidrico più forte in acqua
- B) l'acido fluoridrico è l'acido alogenidrico più forte in acqua per i forti legami a idrogeno che forma con tale solvente
- C) l'acido fluoridrico è l'acido alogenidrico più debole in acqua per le intense associazioni intermolecolari dovute ai legami a idrogeno
- D) l'acido fluoridrico in acqua è un acido più forte del cloridrico ma più debole dello iodidrico

### 57. Soluzione

L'acidità degli acidi alogenidrici diminuisce da HI fino ad HF anche se l'elettronegatività degli alogeni ha l'andamento opposto. Questo è dovuto alla maggiore stabilità della carica negativa su  $\text{I}^-$  perchè è distribuita su una superficie maggiore. Rispetto ad  $\text{H-I}$ , inoltre, il legame  $\text{H-F}$  è più forte a causa della maggiore compatibilità tra le dimensioni degli orbitali coinvolti (1s, 2p). La capacità di HF di formare forti legami idrogeno influenza soprattutto il suo punto di ebollizione, più alto del prevedibile in base alla sola massa molecolare. (Risposta C)

58. Molte basi che in acqua sono troppo deboli, possono essere titolate in acido acetico,

- A) esso deve però contenere piccole tracce di acqua che, specie con basi molto deboli garantiscono la costanza di pH al punto di equivalenza
- B) un acido che ha un coefficiente di espansione inferiore di quello dell'acqua.
- C) esso deve però essere particolarmente anidro, specie con basi molto deboli, per evitare che l'acqua competa con il solvente falsando il pH al punto di equivalenza
- D) esso deve però contenere piccole tracce di acqua che, specie con basi molto deboli, devono superare il 6%

### 58. Soluzione

Se la base B è troppo debole, la reazione in acqua:  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$  è troppo poco spostata a destra per essere misurata con una titolazione degli  $\text{OH}^-$  generati.

Se il solvente invece di  $\text{H}_2\text{O}$  è acido acetico (HAc) si ha:  $\text{B} + \text{HAc} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{Ac}^-$  la reazione è molto più spostata a destra perchè HAc è 10 miliardi di volte più acido dell'acqua e la quantità di  $\text{Ac}^-$  in eccesso è titolabile.

Se, però, nell'acido acetico vi sono tracce di acqua, si verifica anche la reazione:  $\text{H}_2\text{O} + \text{HAc} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$

Gli ioni  $\text{Ac}^-$  in eccesso generati dall'acqua alterano la titolazione. L'HAc deve essere anidro. (Risposta C)

59. Indicare l'unica affermazione ERRATA tra le quattro riferite alla preparazione, standardizzazione e conservazione di una soluzione acquosa standard di permanganato di potassio:

- A) la soluzione può essere preparata dal sale che si ritrova in commercio a sufficiente purezza per permettere la preparazione della soluzione
- B) la rimozione di tracce di diossido di manganese aumenta la durata della soluzione standard che comunque va rinnovata dopo qualche settimana
- C) la soluzione può essere filtrata su carta da filtro per allontanare eventuali tracce di diossido presente
- D) la soluzione standard deve essere conservata al buio.

**59. Soluzione**

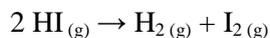
La stabilità di una soluzione di permanganato può essere compromessa dalla reazione di ossidazione dell'acqua che, però, anche se favorita, è molto lenta:

$$4 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{MnO}_2(\text{s}) + 3 \text{O}_2 + 4 \text{OH}^-$$

Questa reazione, da evitare, è catalizzata da luce, calore, dagli acidi, dalle basi, da  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{MnO}_2$ .

Il  $\text{MnO}_2$  è sempre presente come impurezza nel permanganato e va eliminato dalla soluzione con una filtrazione prima che questa venga standardizzata. La filtrazione, però, non può essere fatta su carta da filtro perchè  $\text{MnO}_4^-$  ossida i gruppi alcolici della cellulosa formando nuovo  $\text{MnO}_2$ . (Risposta C)

**60.** L'HI reagisce secondo l'equazione:



e a 443 °C la velocità di reazione aumenta con la concentrazione di HI, come mostrato in tabella:

Dati sperimentali	1	2	3
[HI] mol L <sup>-1</sup>	0,0050	0,010	0,020
Velocità mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	7,5 · 10 <sup>-4</sup>	3,0 · 10 <sup>-3</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup>

L'ordine di reazione e la costante di velocità sono rispettivamente:

- A) 2,5 e 1,2 · 10<sup>-4</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>
- B) 2 e 50 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>
- C) 1 e 30 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>
- D) 2 e 30 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

**60. Soluzione**

Tra il primo e il secondo esperimento la concentrazione [HI] raddoppia (0,010/0,005 = 2) mentre la velocità quadruplica (30/7,5 = 4).

Lo stesso accade tra il secondo e il terzo esperimento (per [HI]: 0,02/0,01 = 2) (per v: 12/3 = 4).

La legge cinetica, quindi, è  $v = k [\text{HI}]^2$ . da cui:  $k = v/[\text{HI}]^2 = 3 \cdot 10^{-3}/0,01^2 = 30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . (Risposta D)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato