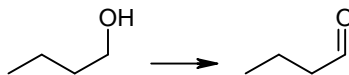


Giochi della Chimica 2012

Problemi risolti – Fase Nazionale – Classe C

1. Indicare il reattivo necessario per la reazione:



- A) PBr_3 B) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}^+$ C) CrO_3 , piridina D) NaBH_4

1. Soluzione

La reazione è l'ossidazione controllata di un alcol primario ad aldeide. Usando bicromato, l'alcol si ossiderebbe ad acido carbossilico. La reazione va fatta a -78°C con il complesso $\text{CrO}_3/\text{piridina}$. (Risposta C)

2. A proposito della reazione di equilibrio $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$, che non è all'equilibrio, si consideri il

rapporto $Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ e si indichi l'affermazione corretta.

- A) se Q è maggiore del valore della costante K_{eq} , la velocità della reazione da destra verso sinistra è maggiore della velocità della reazione nel senso opposto
 B) se Q è maggiore del valore della costante K_{eq} , la velocità della reazione da sinistra verso destra è maggiore della velocità della reazione nel senso opposto
 C) un aumento di pressione accelera il raggiungimento dell'equilibrio
 D) l'influenza della temperatura sulla posizione di equilibrio non segue il principio di Le Chatelier

2. Soluzione

Se $Q > K$ significa che vi è troppo HI, quindi la reazione deve spostarsi verso sinistra. (Risposta A)

3. Se si fa passare una corrente di 0,452 A in una cella elettrolitica contenente CaCl_2 fuso per 1,5 h, agli elettrodi si formano:

- A) Ca 0,507 g e Cl_2 0,896 g
 B) Ca 0,107 g e Cl_2 0,396 g
 C) Ca 0,302 g e Cl_2 0,196 g
 D) Ca 2,507 g e Cl_2 7,896 g

3. Soluzione

Un Ampere è un Coulomb al secondo: $A = C/s$, quindi i Coulomb sono: $C = A s = 0,452 \cdot 1,5 \cdot 3600 = 2441 \text{ C}$.
 Le moli di elettroni sono: $n = C/F = 2441/96485 = 25,3 \text{ mmol}$. Il calcio e il cloro richiedono due moli di elettroni per le reazioni $[\text{Ca}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ca}]$ e $[2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-]$ quindi le moli di Ca e Cl_2 sono $25,3/2 = 12,65 \text{ mmol}$.
 La massa di Ca è $12,65 \cdot 40,08 = 507 \text{ mg}$. La massa di Cl_2 è $12,65 \cdot 2 \cdot 35,45 = 896 \text{ mg}$. (Risposta A)

4. Indicare l'affermazione ERRATA a proposito delle spettroscopie IR e Raman.

- A) entrambe danno informazioni sulle vibrazioni molecolari
 B) molecole con simmetria molto bassa o senza simmetria possono avere spettri IR e Raman molto diversi
 C) per molecole con centro di simmetria le due spettroscopie sono complementari
 D) per la *regola della mutua esclusione* in molecole con il centro di simmetria le transizioni vibrazionali che sono permesse in IR sono proibite in Raman e viceversa

4. Soluzione

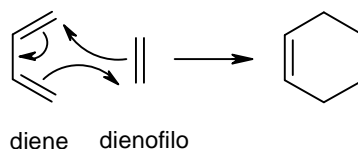
Nella spettroscopia IR (di assorbimento) sono proibiti i segnali di stretching che non fanno cambiare il momento dipolare della molecola come lo stretching simmetrico dei legami simmetrici C=O della CO_2 .

Nella spettroscopia Raman (di emissione) questa proibizione cade per cui lo spettro di molecole simmetriche è molto diverso nelle due spettroscopie. L'affermazione B dice il contrario. (Risposta B)

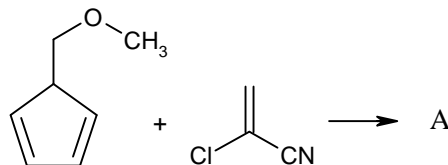
I segnali IR più intensi sono quelli dei legami molto polari come C=O che, oscillando, cambiano il dipolo molecolare assorbendo luce IR della stessa frequenza (ν_1).

I segnali Raman più intensi sono quelli con elettroni molto polarizzabili come C=C coniugati che assorbono luce laser nel visibile (ν_0) ed emettono una frequenza inferiore ($\nu_0 - \nu_1$) perchè restano eccitati vibrazionalmente.

5. La reazione di Diels-Alder è stata descritta per la prima volta nel 1928. Comporta l'aggiunzione di un diene a un dienofilo, secondo lo schema seguente:



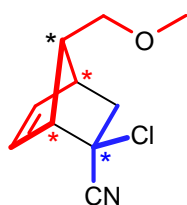
Si consideri il prodotto A della seguente reazione.



Indicare il numero di centri stereogenici da esso posseduti.

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

5. Soluzione



Disegniamo la molecola A che si forma quando il diene attacca il dienofilo. Il centro stereogenico iniziale (asterisco nero sulla punta del ciclopentadiene) si conserva. Si formano tre nuovi centri stereogenici, due nei punti di attacco tra le due molecole (asterisco rosso) (l'attacco può avvenire da sotto o da sopra il piano molecolare), e uno sul dienofilo (asterisco blu) che può presentarsi alla reazione con il CN sotto, endo, o sopra, eso.

In totale la molecola A ha 4 centri stereogenici.

(Risposta C)

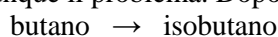
6. In un recipiente di $1,00 \text{ dm}^3$ si stabilisce l'equilibrio butano/isobutano con $[\text{butano}] = 0,500 \text{ mol dm}^{-3}$ e $[\text{isobutano}] = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$. Si aggiungono poi $1,50 \text{ mol}$ di butano. Indicare le nuove concentrazioni molari di equilibrio dopo tale disturbo.

- A) $[\text{butano}] = 0,331 \text{ mol dm}^{-3}$ $[\text{isobutano}] = 2,33 \text{ mol dm}^{-3}$
 B) $[\text{butano}] = 0,170 \text{ mol dm}^{-3}$ $[\text{isobutano}] = 3,31 \text{ mol dm}^{-3}$
 C) $[\text{butano}] = 0,230 \text{ mol dm}^{-3}$ $[\text{isobutano}] = 4,31 \text{ mol dm}^{-3}$
 D) $[\text{butano}] = 0,930 \text{ mol dm}^{-3}$ $[\text{isobutano}] = 2,32 \text{ mol dm}^{-3}$

6. Soluzione

Calcoliamo la K_p di equilibrio della reazione. $K_p = \text{isob}/\text{but} = 1,25/0,5 = 2,5$. La K_p deve valere anche nel nuovo punto di equilibrio. La sola risposta dove la K_p è rispettata è la D: $2,32/0,93 = 2,495$.

Risolviamo comunque il problema. Dopo l'aggiunta avviene la reazione:



Moli iniziali	1,5+0,5	1,25
Moli finali	2-x	1,25+x

La K_p è ora: $K_p = (1,25 + x)/(2 - x) = 2,5$ $1,25 + x = 5 - 2,5 x$ $3,5 x = 3,75$ $x = 1,07 \text{ mol/L}$.

Nuove concentrazioni: butano = $2 - 1,07 = 0,93 \text{ mol/L}$; isobutano = $1,25 + 1,07 = 2,32 \text{ mol/L}$. (Risposta D)

7. Si ha una soluzione acquosa di HCN $0,6 \text{ M}$, a 25°C . Sapendo che, alla stessa T, $K_{a\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$, indicare la % di ionizzazione dell'acido.

- A) 0,0028% B) 0,28% C) 0,0086% D) i dati non sono sufficienti

7. Soluzione

La reazione di dissociazione è: $\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ $K_a = [\text{H}^+][\text{CN}^-]/[\text{HCN}] = [\text{CN}^-]^2/C$ $[\text{CN}^-] = (K_a C)^{1/2}$
 $[\text{CN}^-] = (4,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,6)^{1/2} = 1,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. La % di dissociazione è: $1,71 \cdot 10^{-5}/0,6 = 0,0028\%$. (Risposta A)

8. Indicare la formula chimica corrispondente al gesso.

- A) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ B) $\text{BaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ C) $\text{CaCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ D) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

8. Soluzione

Il gesso è $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

(Risposta D)

9. Individuare l'affermazione corretta riferita alla durezza dell'acqua.

- A) la durezza permanente è dovuta alla presenza degli ioni idrogenati
 B) nel metodo complessometrico per la sua determinazione viene usato EDTA come titolante
 C) per la sua determinazione è utilizzabile il metodo di Volhard
 D) è dovuta alla presenza di sali di bario, calcio e ferro

9. Soluzione

La durezza dell'acqua è dovuta alla presenza di ioni calcio e magnesio in soluzione che vengono determinati per titolazione con EDTA che con questi ioni forma un complesso stabile. A fine titolazione, l'assenza di ioni calcio e magnesio fa virare l'indicatore nero eriocromo T dal rosa al blu. (Risposta B)

10. La solubilità del carbonato di calcio, a 25 °C, è $9,3 \cdot 10^{-5}$ M, perciò la sua solubilità, a 25 °C, in una soluzione $5,00 \cdot 10^{-2}$ M di Na_2CO_3 è:

- A) $7,00 \cdot 10^{-2}$ M B) $3,4 \cdot 10^{-7}$ M C) $1,7 \cdot 10^{-7}$ M D) $8,5 \cdot 10^{-8}$ M

10. Soluzione

La reazione di dissoluzione è: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2 = (9,3 \cdot 10^{-5})^2 = 8,65 \cdot 10^{-9}$

Moli presenti in soluzione: ... x ($5 \cdot 10^{-2} + x$)

$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = x(5 \cdot 10^{-2} + x) = 8,65 \cdot 10^{-9}$ $x \approx 8,65 \cdot 10^{-9} / (5 \cdot 10^{-2}) = 1,73 \cdot 10^{-7}$ M. (Risposta C)

11. A un'acqua dura permanente viene aggiunta, a 25 °C, soda caustica per produrre una soluzione satura con pH = 12,41. Indicare la concentrazione di Mg^{2+} nella soluzione finale se la K_{ps} di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è $1,2 \cdot 10^{-11}$, a 25 °C.

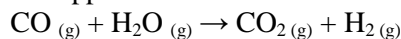
- A) $1,0 \cdot 10^{-8}$ M B) $2,1 \cdot 10^{-7}$ M C) $3,6 \cdot 10^{-8}$ M D) $1,8 \cdot 10^{-8}$ M

11. Soluzione

$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12,41 = 1,59$. $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-1,59} = 0,0257$ M

La reazione di dissoluzione è: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ $[\text{Mg}^{2+}] = K_{ps} / [\text{OH}^-]^2$
 $[\text{Mg}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-11} / 0,0257^2 = 1,82 \cdot 10^{-8}$ M. (Risposta D)

12. Nella produzione di idrogeno da metano e acqua, per la sintesi dell'ammoniaca, è necessario eliminare il monossido di carbonio che avvelenerebbe il catalizzatore. Ciò può essere effettuato facendo reagire il monossido con vapore d'acqua a 300 °C, in presenza di opportuni catalizzatori. La reazione è:



Per tale reazione calcolare la K di equilibrio a 25 °C e a 300 °C, assumendo ΔH° e ΔS° indipendenti da T.

$\Delta_f H^\circ \text{CO}_2 = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ \text{CO} = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O} = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$S^\circ \text{H}_2 = 131,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ \text{CO}_2 = 213,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ \text{CO} = 197,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ \text{H}_2\text{O} = 188,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

A) $K_{p(298)} = 36,0$ e $K_{p(573)} = 1,1 \cdot 10^5$

B) $K_{p(298)} = 2,1 \cdot 10^4$ e $K_{p(573)} = 31,0$

C) $K_{p(298)} = 3,1 \cdot 10^6$ e $K_{p(573)} = 39,7$

D) $K_{p(298)} = 1,1 \cdot 10^5$ e $K_{p(573)} = 36,0$

12. Soluzione

La K di equilibrio si ottiene dalla relazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. ΔG° si può ottenere dalla: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

ΔH° si ottiene dalla legge di Hess $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{prodotti} - \sum \Delta H_f^\circ \text{reagenti} = \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 - \Delta H_f^\circ \text{CO} - \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}$

$\Delta H^\circ = -393,5 + 110,5 + 241,8 = -41,2 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S^\circ = \sum S^\circ \text{prodotti} - \sum S^\circ \text{reagenti} = S^\circ \text{CO}_2 + S^\circ \text{H}_2 - S^\circ \text{CO} - S^\circ \text{H}_2\text{O} = 213,6 + 131,0 - 197,9 - 188,7 = -42 \text{ J/K mol}$

A 25 °C: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -41200 - 298(-42) = -28684 \text{ J/mol}$. $\ln K = -\Delta G^\circ / RT = 28684 / (8,31 \cdot 298)$

$\ln K = 11,583$ da cui: $K_{298} = 1,07 \cdot 10^5$.

A 300 °C: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -41200 - 573(-42) = -17134 \text{ J/mol}$. $\ln K = -\Delta G^\circ / RT = 17134 / (8,31 \cdot 573)$

$\ln K = 3,60$ da cui: $K_{573} = 36,5$. (Risposta D)

13. Un campione di gas ideale, a 25 °C e 1,00 atm, occupa un volume di $1,00 \text{ dm}^3$. Indicare il volume al quale si può costringere lo stesso campione comprimendolo isotericamente ad una pressione di 10 atm.

- A) 100 cm^3 B) 10 dm^3 C) $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$ D) 10 cm^3

13. Soluzione

Dalla legge dei gas $PV = nRT$ se n e T sono costanti, si ottiene: $PV = k$ cioè: $P_1V_1 = P_2V_2$

Da cui: $V_2 = P_1V_1/P_2 = (1 \cdot 1)/10 = 0,1 \text{ L} = 100 \text{ cm}^3$.

(Risposta A)

14. Indicare il valore dell'entropia standard di reazione, $\Delta_r S^\circ$, per la formazione di acqua in fase liquida a partire da H_2 e O_2 gassosi. ($S^\circ_{H_2} = 131,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ_{O_2} = 205,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ_{H_2O} = 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 25^\circ \text{C}$).

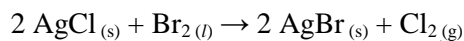
- A) $163,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 B) $-163,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 C) $-256,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 D) $256,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

14. Soluzione

La reazione che forma una molecola di acqua è: $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(liq)}$ (il ΔS deve essere negativo)

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{prodotti}} - \sum S^\circ_{\text{reagenti}} = S^\circ_{H_2O} - S^\circ_{H_2} - \frac{1}{2} S^\circ_{O_2} = 69,9 - 131,0 - (205,1/2) = -163,6 \text{ J/K mol.} \quad (\text{Risposta B})$$

15. In laboratorio si esegue la seguente reazione di scambio ionico:



Sapendo che, alla temperatura di lavoro, si ha: $\Delta_f G^\circ_{\text{AgCl}} = -109,79 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ_{\text{AgBr}} = -96,90 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcolare l'energia standard di Gibbs della reazione, $\Delta_r G^\circ$.

- A) $12,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
 B) $-25,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
 C) $-12,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
 D) $25,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

15. Soluzione

Per la legge di Hess: $\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reagenti}}$

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot \Delta G^\circ_{\text{AgBr}} - 2 \cdot \Delta G^\circ_{\text{AgCl}}$$

$$\Delta G^\circ = -96,90 \cdot 2 + 109,79 \cdot 2 = 25,78 \text{ kJ/mol.}$$

(Risposta D)

16. Il Mg si ottiene per elettrolisi del cloruro fuso a 750°C . Il Mg galleggia sulla massa del sale fuso e il cloro si sviluppa in alto. Indicare il voltaggio minimo che bisogna usare per ridurre il magnesio ione a magnesio metallico, in condizioni standard e alla temperatura di lavoro, sapendo che per la reazione, a 750°C il ΔH° e il ΔS° valgono $607,4 \text{ kJ}$ e $132,9 \text{ J/K}$ rispettivamente.

- A) $3,56 \text{ V}$
 B) $5,12 \text{ V}$
 C) $6,23 \text{ V}$
 D) $2,44 \text{ V}$

16. Soluzione

Il ΔG° della reazione vale: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 607400 - 1023 \cdot 132,9 = 471443 \text{ J}$. Dato che è una elettrolisi,

il ΔE si ottiene da: $\Delta G^\circ = -nF\Delta E$. $\Delta E = -\Delta G^\circ/nF$ $\Delta E = -471443/(2 \cdot 96485) = -2,44 \text{ V}$. (Risposta D)

17. In un diagramma di stato di una sostanza pura, il punto triplo indica:

- A) la minima pressione a cui può esistere la fase liquida della sostanza
 B) la minima pressione a cui può esistere la fase solida della sostanza
 C) la massima temperatura a cui può esistere la fase solida della sostanza
 D) la massima temperatura a cui può esistere la fase gassosa della sostanza

17. Soluzione

Il punto triplo indica la minima pressione a cui può esistere la fase liquida della sostanza.

(Risposta A)

18. Indicare il punto di congelamento dell'acqua contenuta in un bicchiere dal volume di 250 cm^3 se in essa vengono sciolti $7,50 \text{ g}$ di saccarosio, sapendo che la K_{cr} di H_2O vale $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.

- A) $0,340^\circ \text{C}$
 B) $-0,230^\circ \text{C}$
 C) $-0,160^\circ \text{C}$
 D) $0,190^\circ \text{C}$

18. Soluzione

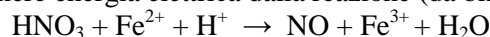
La massa molare del saccarosio $C_{12}(H_2O)_{11}$ è: $12 \cdot 12 + 11 \cdot 18 = 342 \text{ g/mol}$. Le moli sono: $7,5/342 = 0,0219 \text{ mol}$.

La molalità del saccarosio è $0,0219/0,250 = 0,0877 \text{ mol/kg}$. $\Delta T = K_{cr} m = 1,86 \cdot 0,0877 = 0,163^\circ \text{C}$.

Il punto di congelamento è $-0,163^\circ \text{C}$.

(Risposta C)

19. Un dispositivo è capace di ottenere energia elettrica dalla reazione (da bilanciare):

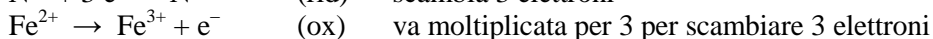
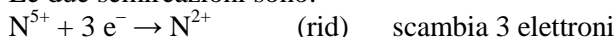


Se la sua f.e.m. vale 1,45 V, l'energia libera del processo, nelle condizioni di lavoro, è:

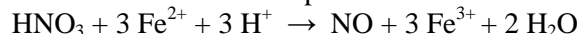
- A) 349 kJ mol⁻¹ (HNO₃) B) 279 kJ mol⁻¹ (HNO₃)
 C) 420 kJ mol⁻¹ (HNO₃) D) 139 kJ mol⁻¹ (HNO₃)

19. Soluzione

Le due semireazioni sono:



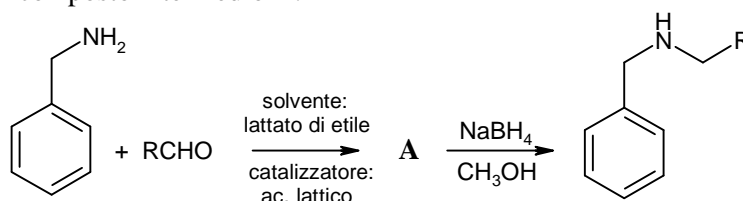
Moltiplicando per 3, sommando membro a membro e completando il bilanciamento si ottiene:



ΔE e ΔG° sono legati dalla relazione: $\Delta G^\circ = -nF\Delta E = -3 \cdot 96485 \cdot 1,45 = -420 \text{ kJ/mol}$

(Risposta C)

20. Indicare la natura del composto intermedio A.

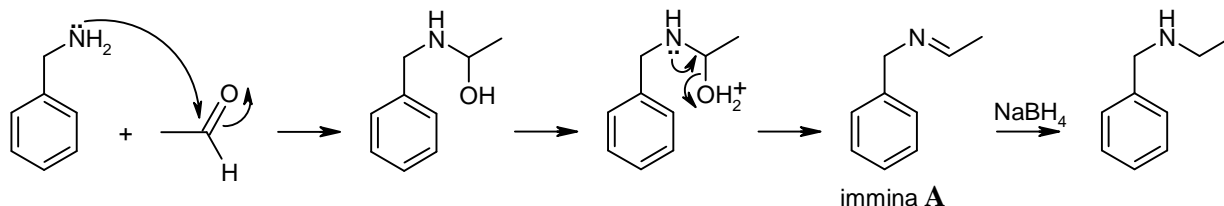


- A) immina o base di Schiff B) sale di ammonio C) ammina terziaria D) benzaldeide e RCH₂NH₂

20. Soluzione

La reazione è un'amminazione riduttiva che trasforma un'ammina primaria in secondaria facendola reagire con un'aldeide e poi riducendo l'immina intermedia A. Di solito si usa un riducente più blando di NaBH₄, per non ridurre l'aldeide ad alcol, come il sodio ciano-boroidruro Na(CN)BH₃.

(Risposta A)



21. Una soluzione di BaCl₂ (200 cm³; 4,00 · 10⁻³ M) viene aggiunta a 600 cm³ di una soluzione di K₂SO₄ (8,00 · 10⁻³ M). Immaginando i volumi additivi, determinare la concentrazione degli ioni Ba²⁺ e SO₄²⁻ nella soluzione risultante e indicare se si ha precipitazione di BaSO₄ (K_{ps} = 1,1 · 10⁻¹⁰).

- A) [Ba²⁺] = 1,0 · 10⁻² M; [SO₄²⁻] = 5,0 · 10⁻⁸ M, non si ha precipitazione
 B) [Ba²⁺] = 1,0 · 10⁻³ M; [SO₄²⁻] = 6,0 · 10⁻⁷ M, non si ha precipitazione
 C) [Ba²⁺] = 1,0 · 10⁻³ M; [SO₄²⁻] = 4,0 · 10⁻⁶ M, non si ha precipitazione
 D) [Ba²⁺] = 1,0 · 10⁻³ M; [SO₄²⁻] = 6,0 · 10⁻³ M, si ha precipitazione

21. Soluzione

Le moli di BaCl₂ sono: $n = M V = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,200 = 8 \cdot 10^{-4}$ mol. Alla fine [Ba²⁺] = $8 \cdot 10^{-4} / 0,8 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Le moli di K₂SO₄ sono: $n = M V = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 = 4,8 \cdot 10^{-3}$ mol. Alla fine [SO₄²⁻] = $4,8 \cdot 10^{-3} / 0,8 = 6,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L

[Ba²⁺][SO₄²⁻] = $6,0 \cdot 10^{-6} > K_{ps}$ quindi si ha precipitazione di una quantità x di sale.

(Risposta D)

22. L'energia intermolecolare dei legami nei cristalli molecolari:

- A) è inferiore a quella dei legami chimici covalenti
 B) è di poco maggiore di quella dei legami covalenti
 C) è uguale a quella dei cristalli ionici
 D) è nel range 200–500 kJ mol⁻¹

22. Soluzione

Le prime due affermazioni sono complementari, quindi una delle due deve essere vera. I legami tra molecole sono da 10 a 100 volte più deboli dei legami covalenti che costituiscono la molecola. Si tratta di legami come le forze di London, i legami dipolo-dipolo o i legami a idrogeno.

(Risposta A)

23. Indicare il valore del pH della soluzione ottenuta aggiungendo 51,0 g di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a 1,00 dm³ di una soluzione di CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C), avente pH 2,5. Si trascuri la variazione di volume e si consideri la temperatura di 25 °C.

- A) 6,5 B) 12,6 C) 8,9 D) 10,6

23. Soluzione

La massa molare del $\text{Ba}(\text{OH})_2$ è: $137,33 + 2 \cdot 17 = 171,33$ g/mol; Le sue moli sono: $51/171,33 = 0,2977$ mol. Le moli di OH^- sono il doppio: $0,2977 \cdot 2 = 0,595$ mol.

Per un acido debole vale: $[\text{H}^+]^2 = K_a C$ quindi $C = [\text{H}^+]^2/K_a = 10^{-2\text{pH}}/K_a = 10^{-5}/1,8 \cdot 10^{-5} = 0,556$ mol/L.

L' OH^- neutralizza tutto l'acido acetico e alla fine restano: $0,595 - 0,556 = 0,0395$ mol di OH^- .

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 0,0395 = 1,4$ quindi: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,4 = 12,6$.

(Risposta B)

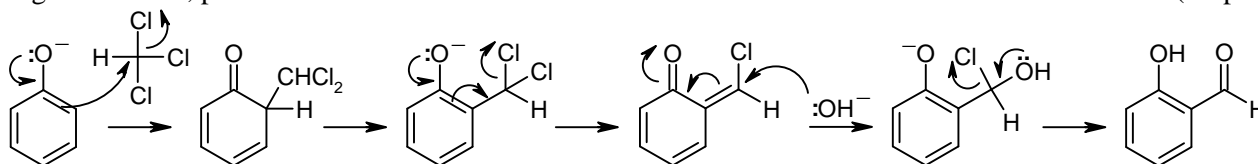
24. La reazione di Reimer-Tiemann prevede di trattare il fenolo con cloroformio in ambiente basico (OH^-) per ottenere:

- A) 2-idrossibenzaldeide (salicilaldeide)
B) 1,4-benzochinone
C) 1,2-diidrossibenzene (catecolo)
D) benzaldeide

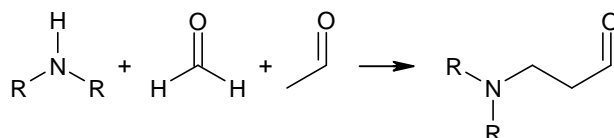
24. Soluzione

Anche senza conoscere la reazione di R-T, è facile dedurre cosa si può formare in queste condizioni.

In ambiente basico il fenolo diventa fenato, che è nucleofilo nelle posizioni orto e para dell'anello. L'attacco del fenato al cloroformio attraverso una $\text{S}_{\text{N}}2$ produce un addotto diclorurato che può perdere il secondo Cl^- e poi può reagire con OH^- , perdere il terzo Cl^- e formare un'aldeide. Si ottiene 2-idrossibenzaldeide. (Risposta A)



25. La reazione indicata di seguito (che porta alla formazione di un composto β -ammino carbonilico) prende il nome di:



- A) reazione di Knoevenagel B) reazione di Reformatsky
C) reazione di Mannich D) reazione di Darzens

25. Soluzione

Mannich (pessima domanda)

(Risposta C)

26. La costante di velocità della reazione di decomposizione dell'acido acetondicarbossilico vale $2,46 \cdot 10^{-6}$ a 273 K e $57,6 \cdot 10^{-5}$ a 313 K. Calcolare l'energia di attivazione e il fattore di frequenza A della reazione, ammettendo che per quest'ultimo sia valido un valore medio tra le due T.

- A) $E_a = 13,1$ kcal; $A = (4,05 \cdot 10^{12} + 4,11 \cdot 10^{12})/2 = 4,08 \cdot 10^{12}$
B) $E_a = 23,1$ kcal; $A = (8,05 \cdot 10^{12} + 8,11 \cdot 10^{12})/2 = 8,08 \cdot 10^{12}$
C) $E_a = 8,10$ kcal; $A = (2,05 \cdot 10^{12} + 2,11 \cdot 10^{12})/2 = 2,08 \cdot 10^{12}$
D) $E_a = 3,10$ kcal; $A = (16,05 \cdot 10^{12} + 16,11 \cdot 10^{12})/2 = 16,08 \cdot 10^{12}$

26. Soluzione

L'equazione di Arrhenius è: $k = A e^{-E/RT}$ da cui: $k/A = e^{-E/RT}$ quindi: $\ln(k/A) = -E/RT$ $E = -RT \ln(k/A)$

Se E e A sono indipendenti da T: $E = RT_1 \ln(k_1/A) = RT_2 \ln(k_2/A)$ $T_1 \ln k_1 - T_1 \ln A = T_2 \ln k_2 - T_2 \ln A$

$T_2 \ln A - T_1 \ln A = T_2 \ln k_2 - T_1 \ln k_1$ $\ln A = (T_2 \ln k_2 - T_1 \ln k_1)/(T_2 - T_1)$

$\ln A = [313 \ln(57,6 \cdot 10^{-5}) - 273 \ln(2,46 \cdot 10^{-6})]/(313 - 273) = (-2335 + 3526)/40$ $\ln A = 29,78$ $A = 8,53 \cdot 10^{12}$

$E = -RT \ln(k/A) = -8,314 \cdot 273 \ln(2,46 \cdot 10^{-6}/8,53 \cdot 10^{12}) = 96,8$ kJ = 23,1 kcal.

(Risposta B)

31. Se una soluzione acquosa di metanolo 2,45 M ha densità pari a $0,976 \text{ g cm}^{-3}$, la sua molalità è:

- A) 2,73 m
- B) 4,37 m
- C) 4,57 m
- D) 1,73 m

31. Soluzione

La massa molare del CH_3OH è: $12 + 4 + 16 = 32 \text{ g/mol}$. La sua massa è: $2,45 \cdot 32 = 78,4 \text{ g}$ su 976 g di soluzione. La massa di H_2O è: $976 - 78,4 = 898 \text{ g}$. La molalità è: $m = \text{moli/kg} = 2,45/0,898 = 2,73 \text{ m}$. (Risposta A)

32. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) più forte è un acido, più debole è la sua base coniugata
- B) il prodotto della K_a di un acido per la K_b della sua base coniugata vale K_w
- C) le basi coniugate degli acidi forti in acqua si comportano da ioni a carattere neutro
- D) la base coniugata di un acido debole è una base forte

32. Soluzione

L'ultima affermazione è errata. La base coniugata di un acido debole come l'acido acetico ($\text{p}K_a$ 4,7) è lo ione acetato ($\text{p}K_b$ $14 - 4,7 = 9,3$) una base molto debole. (Risposta D)

33. La K_a di HOI è $2,3 \cdot 10^{-11}$, quella di CH_3COOH e la K_b di NH_3 valgono entrambe $1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25°C . Indicare la sequenza di acidità per tre soluzioni di eguale concentrazione molare di CH_3COOH , NH_4Cl e HOI .

- A) $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{HOI}$
- B) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{HOI}$
- C) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HOI} > \text{NH}_4\text{Cl}$
- D) $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{HOI} > \text{CH}_3\text{COOH}$

33. Soluzione

$\text{p}K_a \text{ HOI} = -\log 2,3 \cdot 10^{-11} = 10,6$; $\text{p}K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,7$; $\text{p}K_b \text{ NH}_3 = 4,7$; $\text{p}K_a \text{ NH}_4^+ = 14 - 4,7 = 9,3$
La soluzione più acida (pH più basso) è quella dell'acido con $\text{p}K_a$ più basso.
La sequenza è: acido acetico (4,7), cloruro d'ammonio (9,3), acido ipiodoso (10,6). (Risposta B)

34. Indicare la predizione corretta della forza relativa dei seguenti ossoacidi:



- A) $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$
- B) $\text{HOBr} > \text{HOI} > \text{HOCl}$
- C) $\text{HOBr} > \text{HOCl} > \text{HOI}$
- D) $\text{HOI} > \text{HOCl} > \text{HOBr}$

34. Soluzione

Il gruppo OH più acido è quello legato all'atomo più elettronegativo: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. (Risposta A)

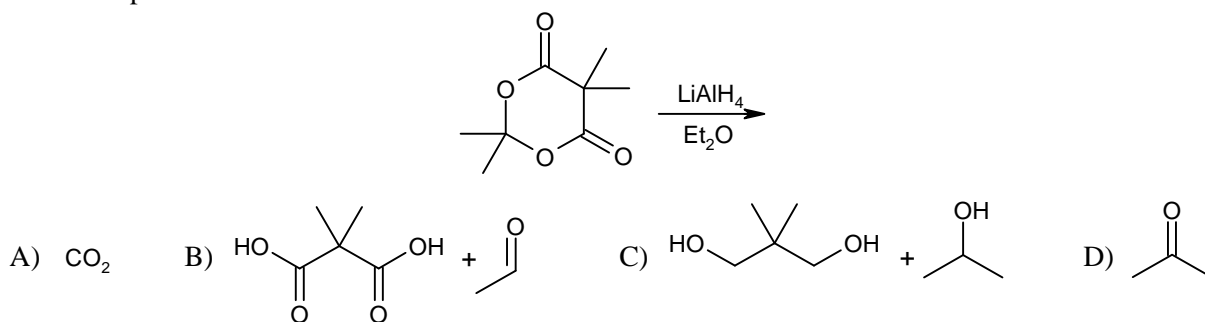
35. Una soluzione eterea per etere dietilico contiene un composto organico incognito (40 g in 300 g di etere). Sapendo che la tensione di vapore della soluzione è di 400 mm Hg a 20°C e che la tensione di vapore dell'etere è di 442 mm Hg, alla stessa temperatura, individuare la massa molecolare del composto.

- A) 94 u
- B) 47 u
- C) 191 u
- D) 188 u

35. Soluzione

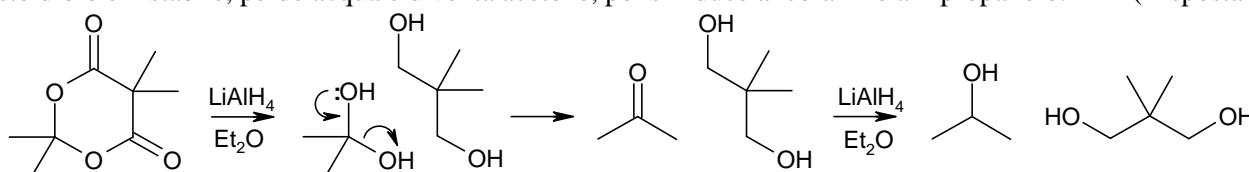
La massa molare dell'etere ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ è: $4 \cdot 12 + 10 + 16 = 74 \text{ g/mol}$; le moli di etere sono: $300/74 = 4,05 \text{ mol}$.
La tensione di vapore della soluzione p_E è data dalla relazione: $p_E = x_E P_E$ da cui si ricava la frazione molare:
 $x_E = p_E/P_E = 400/442 = 0,905$. Dove $x_E = \text{moli etere}/(\text{moli etere} + \text{moli s})$ $0,905 = 4,05/(4,05 + s)$
 $3,665 + 0,905 s = 4,05$ $0,905 s = 0,385$ da cui: $s = 0,425 \text{ mol}$ (moli di soluto).
La massa molare del soluto è: $MM = m/n = 40/0,485 = 94 \text{ g/mol}$. (Risposta A)

36. Indicare il prodotto della reazione:



36. Soluzione

LiAlH_4 è un riducente molto forte che deve essere usato in etere perchè reagirebbe con H_2O . Riduce gli esteri due volte: li riduce prima ad aldeidi e poi ad alcoli senza potersi fermare dopo la prima riduzione. In questa reazione, oltre al diolo che deriva dalla riduzione del diacido, si ottiene il diolo geminale che formava l'estere ciclico, ma questo diolo è instabile, perde acqua e diventa acetone, poi si riduce ancora fino a 2-propanolo. (Risposta C)



37. Per definizione l'atomo di un elemento:

- A) possiede tutte le proprietà chimiche e fisiche dell'elemento
- B) possiede tutte le proprietà chimiche e parte di quelle fisiche dell'elemento
- C) possiede tutte le proprietà fisiche e parte di quelle chimiche dell'elemento
- D) non possiede né le proprietà fisiche né quelle chimiche dell'elemento

37. Soluzione

Un atomo non possiede le proprietà fisiche dell'elemento che dipendono dall'interazione degli atomi tra loro. Quindi proprietà fisiche come la densità, la conducibilità, il colore, l'elasticità, lo stato di aggregazione non valgono per il singolo atomo.

Le proprietà chimiche, invece, restano le stesse perché, quando un elemento reagisce, lo fa un atomo alla volta. Quindi un singolo atomo può ossidarsi, precipitare o combinarsi con un altro atomo nello stesso modo di un elemento.

L'unica risposta che si avvicina a queste considerazioni è la B se almeno qualche proprietà fisica si conserva. Si conservano le proprietà fisiche in cui l'elemento agisce atomo per atomo come il decadimento radioattivo, o l'interazione con la luce allo stato gassoso. (Risposta B)(?D)

38. Il calcio ha una struttura cristallina cubica con densità di $1,55 \text{ g cm}^{-3}$. Indicare il tipo di reticolo cubico, sapendo che il lato della cella elementare è $5,555 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

- A) cubico a corpo centrato
- B) cubico semplice
- C) cubico a facce centrate
- D) non è possibile stabilirlo, è necessario conoscere anche la viscosità del sale

38. Soluzione

Nella struttura cubica semplice (1 atomo per vertice) ogni cella elementare contiene 1 atomo. ($8 \text{ vertici} \cdot 1/8 = 1$)

Nella struttura cubica corpo centrata ogni cella contiene 2 atomi (1 sui vertici e 1 al centro).

Nella struttura cubica faccia centrata ogni cella elementare contiene 4 atomi (1 sui vertici e $6/2 = 3$ sulle facce)

Dato che la densità è una grandezza intensiva, sappiamo che vale anche per la cella elementare.

Dalla densità $d = m/v$ si ricava la massa: $m = d \cdot v$. Il lato della cella è: $l = 5,555 \cdot 10^{-10} \cdot 100 = 5,555 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Il volume della cella elementare è: $V = l^3 = (5,555 \cdot 10^{-8})^3 = 1,714 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$.

La massa contenuta in una cella elementare è: $m = d \cdot v = 1,55 \cdot 1,714 \cdot 10^{-22} = 2,657 \cdot 10^{-22} \text{ g}$. La massa di una mole di celle è: $m \cdot N = 2,657 \cdot 10^{-22} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 160 \text{ g}$. Il numero di atomi di calcio è $160/40 = 4$ atomi.

Quindi la struttura è cubica faccia centrata dato che ogni cella contiene 4 atomi di calcio. (Risposta C)

39. Indicare la costante acida di un acido monoprotico se una sua soluzione acquosa 0,100 M ha pH 2,85.

- A) $5,42 \cdot 10^{-10}$
 B) $2,30 \cdot 10^{-4}$
 C) $1,85 \cdot 10^{-5}$
 D) $1,96 \cdot 10^{-5}$

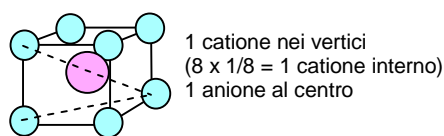
39. Soluzione

Per gli acidi deboli vale: $[H^+]^2 = K_a C$ da cui: $K_a = [H^+]^2/C = (10^{-2,85})^2/0,1 = 1,99 \cdot 10^{-5}$. (Risposta D)

40. La densità di CsI è $4,511 \text{ g cm}^{-3}$. Calcolare la distanza di legame ionico, sapendo che la cella elementare ha una struttura cubica a corpo centrato.

- A) $2,103 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$
 B) $2,500 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$
 C) $3,957 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
 D) $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

40. Soluzione



Il massimo affollamento nella struttura cubica a corpo centrato si verifica lungo la diagonale del cubo. Il triangolo rettangolo che ha per cateti il lato del cubo l e la diagonale della faccia $l\sqrt{2}$, ha per ipotenusa la diagonale del cubo che vale $l\sqrt{3}$. Lungo questa diagonale si allineano due cationi

(azzurri) e un anione (magenta) che appoggiano sulla diagonale 2 distanze nucleo-nucleo. Dalla densità $d = m/v$ ricaviamo il volume $v = m/d$. La massa interna alla cella cubica corpo centrato è di 1 molecola di CsI.

La massa molare di CsI è: $132,91 + 126,9 = 259,8 \text{ g/mol}$.

Una molecola di CsI pesa: $259,8/N = 259,8/6,022 \cdot 10^{23} = 4,314 \cdot 10^{-22} \text{ g}$.

Volume del cubo: $V = m/d = 4,314 \cdot 10^{-22}/4,511 = 9,564 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$. $l = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{9,564 \cdot 10^{-23}} = 4,573 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

Diagonale del cubo: $l\sqrt{3} = 4,573 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{3} = 7,92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Sulla diagonale si sono due distanze d di legame: $d = 7,92 \cdot 10^{-8}/2 = 3,96 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. (Risposta C)

41. Indicare il pH di una soluzione acquosa di NaCN (0,500 M) sapendo $K_a(\text{HCN}) = 6,20 \cdot 10^{-10}$ a 25°C .

- A) 2,55
 B) 7,34
 C) 11,4
 D) 9,10

41. Soluzione

Dalla relazione $K_a K_b = K_w$ si ricava: $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/6,20 \cdot 10^{-10} = 1,613 \cdot 10^{-5}$

La reazione che avviene è: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$ $K_b = [\text{HCN}][\text{OH}^-]/[\text{CN}^-] = [\text{OH}^-]^2/C$

$[\text{OH}^-] = (K_b C)^{1/2} = (1,613 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5)^{1/2} = 2,84 \cdot 10^{-3}$; $\text{pOH} = -\log 2,84 \cdot 10^{-3} = 2,55$. $\text{pH} = 11,4$. (Risposta C)

42. Il cromato di piombo è un sale i cui componenti sono entrambi in un terreno pericolosi per la salute umana. Per di più, lo ione cromato è particolarmente mobile. Immaginate che PbCrO_4 si sciolga con $\text{pH} = 6,00$ a 25°C .

Usando le costanti qui sotto, calcolare le concentrazioni all'equilibrio di Pb^{2+} , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a 25°C .

(i coefficienti di attività vengono assunti = 1).

$K_{ps}(\text{PbCrO}_4) = 2,82 \cdot 10^{-13}$ $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]/[\text{HCrO}_4^-] = 3,34 \cdot 10^{-7}$

$K_D = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 3,13 \cdot 10^{14}$

- A) $\text{Pb}^{2+} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{CrO}_4^{2-} = 1,46 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 3,22 \cdot 10^{-12} \text{ M}$
 B) $\text{Pb}^{2+} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{CrO}_4^{2-} = 1,16 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 3,11 \cdot 10^{-11} \text{ M}$
 C) $\text{Pb}^{2+} = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\text{CrO}_4^{2-} = 2,66 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2,21 \cdot 10^{-11} \text{ M}$
 D) $\text{Pb}^{2+} = 3,01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\text{CrO}_4^{2-} = 4,62 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 3,24 \cdot 10^{-11} \text{ M}$

42. Soluzione

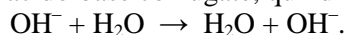
Un problema complesso come questo si può risolvere rapidamente solo procedendo alla rovescia. Dato che nelle risposte ci sono i dati di CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ che sono governati da K_D , basta verificare questi dati per individuare la risposta corretta. $K_D = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2$ $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_D [\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 3,13 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-12} [\text{CrO}_4^{2-}]^2$
 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 313$. Questa relazione è verificata solo con: $221 \cdot 10^{-11}/(2,66 \cdot 10^{-7})^2 = 313$. (Risposta C)

43. Secondo la teoria di Bronsted e Lowry, NaOH si comporta da base forte in acqua:

- A) perché contiene gruppi OH e in acqua si dissocia completamente liberandoli come ioni OH⁻
 B) i suoi ioni OH⁻, già presenti nel cristallo, una volta che l'idrossido è sciolto in acqua, strappano quantitativamente protoni all'acqua
 C) perché OH⁻ è la base coniugata dell'acido debole H₂O, quindi per definizione è forte
 D) perché in acqua gli ioni OH⁻ legano tutti gli ioni H⁺ liberi in acqua

43. Soluzione

La teoria di Bronsted e Lowry parla di coppie acido-base coniugate, quindi la reazione che si deve scrivere è:

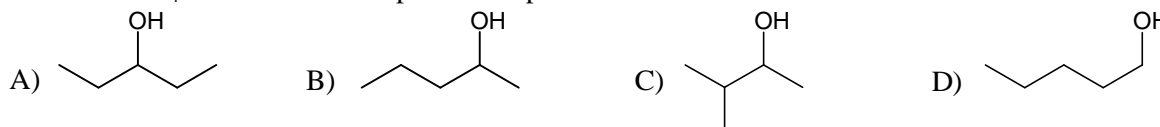


Questa reazione, però, non è quantitativa, cioè non è tutta spostata a destra ma è perfettamente in equilibrio.

La risposta B, tuttavia è la sola accettabile perché le altre tre sono del tutto errate.

(Risposta B)

44. Un composto organico X, otticamente inattivo, ha formula molecolare C₅H₁₂O. Per ossidazione controllata con CrO₃ in piridina forma un composto Y, di formula C₅H₁₀O, che non reagisce con il reattivo di Fehling e per riduzione con NaBH₄ ridà lo stesso composto X di partenza. Indicare la formula di X.

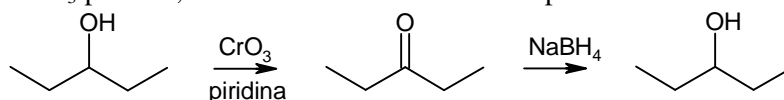


44. Soluzione

Il composto X è otticamente inattivo, quindi B e C vanno scartati perché esistono come coppie di enantiomeri.

Dato che il composto ossidato Y non reagisce con Fehling è un chetone è non un'aldeide, quindi D va scartato perché, ossidandosi con CrO₃/piridina, formerebbe un'aldeide. Il composto X è A.

(Risposta A)



45. Indicare il pH di una soluzione acquosa contenente acido lattico (CH₃CHOHCOOH) 0,12 M e lattato di sodio 0,10 M sapendo che la K_a dell'acido è 1,4 · 10⁻⁴.

- A) 10,33 B) 3,77 C) 2,45 D) 4,65

45. Soluzione

Dato che in soluzione è presente un acido debole e la sua base coniugata, abbiamo un sistema tampone per cui

$$\text{vale: } \text{pH} = \text{pK}_a - \log \text{HA/A}^- \quad \text{pH} = -\log 1,4 \cdot 10^{-4} - \log(0,12/0,10) = 3,85 - 0,079 = 3,77.$$

(Risposta B)

46. Un campione di polvere (1,599 g) contiene ossido di magnesio e carbonato di magnesio. Per determinare la composizione del campione, un chimico lo scalda fino a completo svolgimento di CO₂ da parte del carbonato e determina il peso finale del residuo composto da MgO puro (1,294 g). Le percentuali dell'ossido e del carbonato sono:

- A) MgO = 63,5 %; MgCO₃ = 36,5 % B) MgO = 46,5 %; MgCO₃ = 56,5 %
 C) MgO = 26,5 %; MgCO₃ = 73,5 % D) MgO = 36,5 %; MgCO₃ = 63,5 %

46. Soluzione

La massa di CO₂ è la differenza tra massa iniziale e finale: 1,599 - 1,294 = 0,305 g. MM_{CO₂} = 12 + 32 = 44 g/mol

Le moli di CO₂ (e di MgCO₃) sono 0,305/44 = 0,00693 mmol. MM_{MgCO₃} = 24,3 + 12 + 48 = 84,3 g/mol.

La massa di MgCO₃ è: 84,3 · 0,00693 = 0,584 g. La % di MgCO₃ è: 0,584/1,599 = 36,5%.

(Risposta A)

47. Indicare l'affermazione ERRATA. Ogni sostanza, in fase solida o liquida, libera particelle allo stato gassoso. Se la sostanza si trova in un recipiente chiuso, dopo un tempo adeguato, si stabilisce un equilibrio tra le particelle che passano dallo stato condensato allo stato gassoso e quelle che compiono il percorso opposto. La pressione del gas in equilibrio con il proprio liquido o solido:

- A) è detta pressione di vapore o tensione superficiale e dipende dalla natura chimica della sostanza, dall'estensione della superficie della sostanza e dal volume del recipiente
 B) è detta pressione o tensione di vapore e dipende dalla natura chimica della sostanza ma non dall'estensione della superficie della sostanza e dal volume del recipiente
 C) dipende dalla natura della sostanza e dalla T
 D) non dipende dalla quantità della sostanza

47. Soluzione

La prima risposta è quella errata, infatti confonde la tensione superficiale (forza di coesione tra le molecole della superficie) con la pressione del vapore in equilibrio con la fase condensata. (Risposta A)

48. In un esperimento si sciolgono 3,20 g di zolfo in 100 g di naftalina liquida. Sapendo che la soluzione ottenuta ha un punto di congelamento più basso di 0,860 °C rispetto a quello del solvente puro, calcolare la formula molecolare dello zolfo nella soluzione ($K_{cr} = 6,8 \text{ °C mol}^{-1} \text{ kg}$).

- A) S
- B) S₂
- C) S₈
- D) S₃

48. Soluzione

Dalla relazione dell'abbassamento crioscopico: $\Delta T = k m$ possiamo ricavare la concentrazione m in mol/kg. $m = \Delta T/k = 0,86/6,8 = 0,126 \text{ mol}(S_n)/\text{kg}$. In 1000g di naftalina vi sono 32 g di zolfo cioè una mole di atomi. Il numero di atomi di zolfo nella molecola S_n è: $1/0,126 = 7,9$. La molecola è S₈. (Risposta C)

49. Indicare la serie che riporta le sostanze in ordine di punto di ebollizione crescente.

- A) BaCl₂ < HF < H₂ < CO < Ne
- B) H₂ < Ne < CO < HF < BaCl₂
- C) Ne < H₂ < CO < HF < BaCl₂
- D) HF < CO < Ne < H₂ < BaCl₂

49. Soluzione

La molecola più altobollente è quella ionica: BaCl₂. Le molecole più basso bollenti sono quelle apolari a basso peso molecolare. Quindi l'ordine di T_{eb} crescente è dalla più leggera alla più pesante: H₂, Ne, CO. (Risposta B)

50. Due soluzioni di KI e di zucchero da tavola (saccarosio) di uguale concentrazione $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ hanno i valori delle pressioni osmotiche rispettivamente $4,65 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$ e $2,45 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$, alla stessa temperatura. Calcolare il coefficiente di van't Hoff per la soluzione di ioduro.

- A) 1,90
- B) 3,80
- C) $9,50 \cdot 10^{-1}$
- D) 3,40

50. Soluzione

La pressione osmotica segue la legge dei gas $PV = nRT$. Il numero di moli, in realtà, si riferisce alle particelle realmente presenti in soluzione e andrebbe scritto, per le sostanze che si dissociano, come: $i \cdot n$ dove i è il coefficiente di van't Hoff.

In questo caso, dato che concentrazione molare e temperatura sono uguali: $P_1 = i nRT$ e $P_2 = nRT$ si ha: $P_1 = i P_2$ da cui è possibile ricavare: $i = P_1/P_2 = 0,465/0,245 = 1,90$. (Risposta A)

51. Il benzene viene ottenuto, quasi esclusivamente, dal petrolio, con un processo (*reforming catalitico*) che trasforma in parte una miscela di idrocarburi alifatici in una miscela contenente anche benzene e toluene. Questi vengono quindi separati prima per dissoluzione in glicole dietilenico (HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OH), quindi per distillazione frazionata da esso. Ciò è possibile perché:

- A) il glicole dietilenico ha un elevato punto di ebollizione e scioglie gli idrocarburi alifatici e non gli aromatici
- B) il glicole dietilenico ha un elevato punto di ebollizione e scioglie gli idrocarburi aromatici ma non gli alifatici in quanto induce negli anelli aromatici una polarizzazione
- C) il glicole dietilenico ha un basso punto di ebollizione e forma legami a ponte di idrogeno con gli idrocarburi alifatici, più ricchi di idrogeno, sciogliendoli
- D) il benzene e il toluene si sciolgono in glicole perché formano un sale interno

51. Soluzione

Il glicole dietilenico ha un elevato di ebollizione, quindi è perfetto per la distillazione frazionata. Gli idrocarburi alifatici sono i più apolari e quindi si sciolgono molto poco nel glicole, mentre gli aromatici hanno nuvole elettroniche estese e polarizzabili e quindi sono più solubili nel glicole, moderatamente polare. (Risposta B)

52. Nel processo di *reforming catalitico*, il benzene, alla fine, viene recuperato per distillazione da una miscela con dietilenglicole che contiene, come impurezza, toluene. Se la tensione di vapore del benzene, del toluene e del glicole dietilenico sono, nell'ordine, 369 mm Hg, 149 mm Hg e $1,70 \cdot 10^{-1}$ mm Hg, a 65°C , calcolare la percentuale in massa di toluene nel distillato quando la pressione di vapore del liquido è di 368 mm Hg. Si trascuri la frazione molare del glicole perchè ha una tensione di vapore molto bassa.

- A) 0,6 %
 B) 9,4 %
 C) 3,0 %
 D) 0,2 %

52. Soluzione

La pressione parziale del benzene è: $p_B = x_B P_B$ La pressione totale è: $p_B + p_T = P$ quindi: $x_B P_B + x_T P_T = P$
 $x_B P_B + (1 - x_B) P_T = P$ $x_B P_B + P_T - x_B P_T = P$ $x_B (P_B - P_T) = P - P_T$ $x_B = (P - P_T) / (P_B - P_T)$
 $x_B = (368 - 149) / (369 - 149) = 219 / 220 = 99,55\%$ $x_T = 100 - 99,55 = 0,45\%$ (questa è la % in moli).

La % in massa è: $x_T \text{MM}_T / (x_T \text{MM}_T + x_B \text{MM}_B)$ dove $\text{MM}_T = 92 \text{ g/mol}$ e $\text{MM}_B = 78 \text{ g/mol}$
 $x_T = 0,45 \cdot 92 / (0,45 \cdot 92 + 99,55 \cdot 78) = 41,4 / (41,4 + 7765) = 0,53\%$ (Risposta A?)

53. Il seguente equilibrio, a 800°C ,



mostra una pressione di $\text{CO}_2 = 0,236 \text{ atm}$. Per esso si deducono le seguenti K_p e K_c alla stessa temperatura.

- A) $K_p = 2,00$ e $K_c = 2,68 \cdot 10^{-3}$
 B) $K_p = 2,36 \cdot 10^{-1}$ e $K_c = 2,68 \cdot 10^{-3}$
 C) $K_p = 2,68 \cdot 10^{-3}$ e $K_c = 2,36 \cdot 10^{-1}$
 D) $K_p = K_c = 2,36 \cdot 10^{-1}$

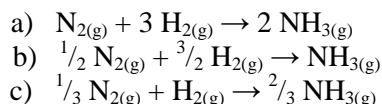
53. Soluzione

$K_p = p_{\text{CO}_2}$ quindi: $K_p = 0,236$ (A e C errate). Mentre $K_c = [\text{CO}_2]$ e deve essere diversa da K_p (D errata).

Dalla legge dei gas: $PV = nRT$ si ha: $[\text{CO}_2] = n/V = P/RT$ dove $T = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$

Quindi: $K_c = n/V = 0,236 / (0,0821 \cdot 1073) = 2,68 \cdot 10^{-3}$. (Risposta B)

54. Se si considera la reazione di formazione dell'ammoniaca da H_2 e N_2 , si possono scrivere le tre equazioni di equilibrio:



per le quali:

- A) si ricava la stessa costante di equilibrio essendo la reazione la stessa
 B) si ricavano tre costanti d'equilibrio: $K_a = K_b^2 = K_c^3$
 C) $K_a = K_b = K_c$ purché la T sia costante, infatti la costante di equilibrio dipende solo dalla T
 D) per calcolare la costante di equilibrio, non è necessario bilanciare l'equazione di reazione essendo l'equilibrio indipendente, la K_p è unica

54. Soluzione

Nella K , i coefficienti stechiometrici diventano gli esponenti delle concentrazioni: $K_b = \sqrt{K_a}$ e $K_c = \sqrt[3]{K_a}$

Quindi: $K_a = K_b^2 = K_c^3$. (Risposta B)

55. Una cella elettrochimica è formata da un elettrodo d'oro (5,00 g) immerso in una soluzione di un sale d'oro(III) avente $M = 1,50 \cdot 10^{-1}$ e da un elettrodo inerte immerso in una soluzione acquosa acida di perossido di idrogeno ($0,5 \text{ dm}^3$; $2,50 \text{ M}$). Indicare la quantità di elettricità totale che tale cella può erogare, considerando un rendimento dell'85%.

($E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,42 \text{ V}$; $E^\circ \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,78 \text{ V}$)

- A) $3,07 \cdot 10^5 \text{ C}$ B) $6,25 \cdot 10^3 \text{ C}$ C) $3,11 \cdot 10^2 \text{ C}$ D) $1,12 \cdot 10^3 \text{ C}$

55. Soluzione

Le moli di H_2O_2 sono: $n = M V = 2,5 \cdot 0,5 = 1,25 \text{ mol}$ (sono in largo eccesso)

Le moli di Au sono $5/197 = 0,02538 \text{ mol}$. Ogni atomo d'oro scambia 3 elettroni, quindi la pila può erogare

$3 \cdot 0,02538 \cdot 96485 = 7347 \text{ C}$ tenendo conto della resa: $0,85 \cdot 7347 = 6245 \text{ C}$ ($6,25 \cdot 10^3 \text{ C}$). (Risposta B)

56. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) l'entropia di un sistema si può interpretare come misura del disordine molecolare ed energetico del sistema
 B) per una stessa sostanza, nello stesso stato di aggregazione c'è più disordine a T più alta che a T più bassa
 C) per una stessa sostanza, nello stesso stato di aggregazione, a uguale T , c'è più disordine a P più bassa che a P più alta
 D) l'entropia molare delle sostanze non aumenta con l'aumentare della complessità delle loro molecole

56. Soluzione

La prima affermazione è senz'altro esatta.

L'affermazione B è esatta perché ad una T maggiore ci sono più livelli energetici disponibili. Oppure si può considerare la relazione: $\Delta S = n c_v \ln(T_2/T_1)$ per una trasformazione a V costante, se $T_2 > T_1$ $\Delta S > 0$.

L'affermazione C è esatta perché ad una P minore il volume è maggiore e quindi sono maggiori le possibili disposizioni delle molecole nello spazio. Oppure si può considerare la relazione: $\Delta S = n R \ln(P_1/P_2)$ per una trasformazione isoterma, se $P_2 > P_1$ $\Delta S < 0$.

L'affermazione D è errata. In una molecola più grande ci sono più gradi di libertà e quindi ci sono più stati possibili per il sistema, quindi l'entropia aumenta. (Risposta D)

57. In acqua, l'acido nitroso HNO_2 ha una K_a di $5,1 \cdot 10^{-4}$ a 25°C . Pertanto, in acqua, esso:

- A) si comporta da acido debole
 B) si comporta da acido forte
 C) si comporta da tampone perché in soluzione sono presenti l'acido indissociato e la sua base coniugata (NO_2^-)
 D) si comporta da ossidante

57. Soluzione

HNO_2 si comporta da acido debole dato che si dissociano solo 5 molecole ogni 10000. HNO_2 è solo un po' più forte dell'acido acetico. Anche se il confine tra acidi forti e deboli non è netto, per convenzione si considerano forti gli acidi che hanno $K_a > 1$ cioè $\text{p}K_a < 0$ (acidi dissociati più del 50%). (Risposta A)

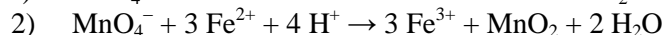
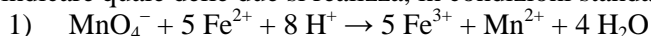
- 58. Individuare le specie tetraedriche tra le seguenti:** SO_4^{2-} , CHCl_3 , XeO_4 , XeF_4 , PCl_3 , XeO_6^{4-}
 A) SO_4^{2-} , CHCl_3 , XeO_4 , XeF_4 , XeO_6^{4-} B) SO_4^{2-} , CHCl_3 , XeO_4
 C) XeO_4 , XeF_4 , PCl_3 , XeO_6^{4-} D) SO_4^{2-} , CHCl_3 , XeF_4 , XeO_6^{4-}

58. Soluzione

Le molecole tetraedriche hanno 4 atomi legati attorno all'atomo centrale. E' evidente che XeO_6^{4-} non può rientrare in questa categoria, questo esclude le risposte A, C, D.

Anche XeF_4 non può essere tetraedrica perché Xe ha 8 elettroni, 4 li usa per legare i 4 atomi di fluoro, restano 4 elettroni che costituiscono due coppie di non legame. Le coppie totali da sistemare attorno a Xe sono 6 ($4 + 2$) quindi la disposizione è ottaedrica. Le coppie di non legame occupano le due posizioni assiali, i 4 atomi di fluoro si legano nelle 4 posizioni di base e la molecola è planare quadrata. Anche XeF_4 esclude le risposte A, C, D.

Le molecole tetraedriche sono le ben note SO_4^{2-} e CHCl_3 . Anche XeO_4 è tetraedrica: Xe usa tutti gli 8 elettroni per fare 4 doppi legami con i 4 ossigeni. I 4 doppi legami occupano le 4 posizioni di un tetraedro. (Risposta B)

59. La termodinamica mostra che è possibile determinare i valori di ΔG° , per reazioni redox spontanee e non, mediante l'equazione $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$. Questa equazione può anche essere usata per determinare, tra più reazioni redox, quella più favorita dal punto di vista termodinamico, in condizioni standard. Determinare i valori di ΔG° per le due seguenti reazioni e indicare quale delle due si realizza, in condizioni standard.

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,49 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,68 \text{ V}$.

- A) si realizza la 1) nella quale $\Delta G^\circ = -347 \text{ kJ mol}^{-1}$ (di MnO_4^-); nella 2) $\Delta G^\circ = -263 \text{ kJ mol}^{-1}$ (di MnO_4^-)
 B) si realizza la 1) nella quale $\Delta G^\circ = -157 \text{ kJ mol}^{-1}$ (di MnO_4^-); nella 2) $\Delta G^\circ = -63 \text{ kJ mol}^{-1}$ (di MnO_4^-)
 C) si svolgono entrambe, dipende solo dall'eccesso di Fe^{3+} presente
 D) si realizza la 2) nella quale $\Delta G^\circ = -157 \text{ kJ mol}^{-1}$ (di MnO_4^-); nella 1) $\Delta G^\circ = -123 \text{ kJ mol}^{-1}$ (di MnO_4^-)

59. Soluzione

Nella reazione 1: $\Delta E^\circ = 1,49 - 0,77 = 0,72 \text{ V}$; $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = 5 \cdot 96485 \cdot 0,72 = -347 \text{ kJ/mol}$

Nella reazione 2: $\Delta E^\circ = 1,68 - 0,77 = 0,91 \text{ V}$; $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = 3 \cdot 96485 \cdot 0,91 = -263 \text{ kJ/mol}$

La reazione 1 ha un ΔG° più negativo (-347 kJ/mol), quindi è favorita. (Risposta A)

60. Si consideri l'equazione cinetica generale di una generica reazione:



$$v_{\text{reaz}} = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma}$$

in essa i simboli significano:

- A) k costante cinetica di reazione o velocità specifica; α , β , γ tre valori ottenuti sperimentalmente che non hanno alcun rapporto con i coefficienti di reazione
- B) k costante cinetica di reazione o velocità specifica; α , β , γ coefficienti di reazione
- C) k costante di equilibrio della reazione a 25 °C; α , β , γ coefficienti di reazione
- D) k costante di equilibrio della reazione a 25 °C; α , β , γ tre valori ottenuti sperimentalmente che non hanno alcun rapporto con i coefficienti di reazione

60. Soluzione

k è la costante cinetica di reazione ed è diversa dalla costante di equilibrio (C e D errate)

α , β , γ sono tre valori ottenuti sperimentalmente.

(Risposta A)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato