

# Preparazione per i Giochi della Chimica

## Esercizi di Chimica Generale e Fisica

CCO Canada – Set di problemi #1 : Chimica Generale e Fisica (25 domande)

1. Nella reazione di bromurazione degli alcani a una certa temperatura, le costanti di velocità di sostituzione per gli atomi di idrogeno primari, secondari e terziari sono nel rapporto di 1:4:5. Per il 3-etilpentano, calcola il rapporto dei seguenti prodotti monosostituiti (assumendo che avvenga solo la monosostituzione): 1-bromo-3-etilpentano, 2-bromo-3-etilpentano, 3-bromo-3-etilpentano.

- a. 1:4:5  
b. 1:4096:5  
c. 5:4:1  
d. 6:16:5  
e. 9:24:5

2. AgCl precipita da una soluzione con concentrazioni iniziali di AgNO<sub>3</sub> pari a 0.01 M e KCl pari a 0.1 M, se:  
a) non viene aggiunta NH<sub>3</sub>; b) è presente 0.01 M di NH<sub>3</sub> nella soluzione;  
c) è presente una soluzione 2 M di NH<sub>3</sub>?

$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.78 \cdot 10^{-10}$  Per  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $\beta_1 = 2.09 \cdot 10^3$ ,  $\beta_2 = 1.62 \cdot 10^7$ .

- a. no, no, no  
b. sì, no, no  
c. sì, no, sì  
d. sì, sì, no  
e. sì, sì, sì

3. Quale forma è dominante nella soluzione 0.01 M di Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in presenza di NaBr (0.01 M)? Si assuma che non avvenga idrolisi.

Per  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ :  $\log\beta_1 = 2.23$ ;  $\log\beta_2 = 2.80$ ;  $\log\beta_3 = 3.60$ ;  $\log\beta_4 = 3.70$ .

- a. Cd<sup>2+</sup>  
b.  $[\text{CdBr}]^+$   
c.  $[\text{CdBr}_2]$   
d.  $[\text{CdBr}_3]^-$   
e.  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$

4. Gli amminoacidi e altri composti otticamente attivi nella loro forma enantiomerica pura possono racemizzare nel tempo. Determina i segni di  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  (in quest'ordine) per questo processo.

- a. = 0, > 0, < 0  
b. = 0, = 0, = 0  
c. < 0, > 0, < 0  
d. < 0, < 0, > 0  
e. > 0, > 0, = 0

5. Determina l'entalpia standard di isomerizzazione del ciclopropano gassoso in propilene gassoso ( $\Delta_f H^\circ = 20.4$  kJ/mol). Le entalpie standard di combustione (a CO<sub>2(g)</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>) sono date di seguito:

grafite solida	-393.5 kJ/mol
idrogeno gassoso	-285.8 kJ/mol
ciclopropano gassoso	-2091.2 kJ/mol

- a. -35.2 kJ/mol  
b. +82.5 kJ/mol  
c. -14.7 kJ/mol  
d. +39.3 kJ/mol  
e. -32.9 kJ/mol

6. Per studiare la cinetica dell'isomerizzazione del cianato di ammonio in urea, 22.9 g di cianato di ammonio sono stati sciolti in acqua, e il volume della soluzione è stato portato a 1.00 L. Misurando il contenuto di urea nella soluzione, sono stati ottenuti i dati seguenti. Determina l'ordine della reazione.

t, min	0	20.0	50.0	65.0	150
m (urea), g	0	7.0	12.1	13.8	17.7

- a. 0  
b. 1  
c. 2  
d. 3  
e. dati insufficienti

7. Quale composto è un acido di Lewis ma non un acido di Brønsted?

- a.  $\text{BF}_3$  d.  $\text{NH}_4^+$   
 b. piridina e. ogni acido di Lewis è anche un acido di Brønsted  
 c.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

8. Una soluzione di tampone fosfato è stata preparata in laboratorio miscelando 70 mL di una soluzione  $3 \cdot 10^{-3}$  M di ortofosfato di sodio e 30 mL di una soluzione  $7 \cdot 10^{-3}$  M di acido fosforico. Le costanti di acidità di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sono:  $K_{a1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a3} = 5.0 \cdot 10^{-13}$ .

Calcola il valore di pH del tampone fosfato risultante.

- a. 6.2 d. 8.1  
 b. 6.9 e. 8.6  
 c. 7.4

9. La cella galvanica è composta da due elettrodi:

–una piastra di rame del peso di 0.92 g, immersa in 0.1 L di una soluzione 0.09 M di nitrato di rame(II);  
 –una piastra d'argento del peso di 3.84 g, ricoperta con uno strato di 2.38 g di ioduro d'argento in 0.2 L di una soluzione 0.2 M di ioduro di potassio.

Qual è la massa finale della piastra d'argento (senza rivestimento) dopo che la reazione si è fermata ( $i_{\text{em}} = 0$ )?  $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}, \Gamma) = -0.152$  V

- a. 0 g d. 1.90 g  
 b. 1.25 g e. 4.92 g  
 c. 1.49 g

10. Nel 1949, Willard Libby sviluppò un metodo di analisi radiometrica basato sul decadimento dell'isotopo radioattivo  $^{14}\text{C}$  per determinare l'età di oggetti di origine biologica, per il quale ricevette il Premio Nobel nel 1960. Permette di determinare il tempo trascorso dalla morte di un oggetto biologico e dalla cessazione dello scambio di carbonio con l'aria. L'isotopo  $^{14}\text{C}$ , la cui concentrazione era in precedenza mantenuta a un livello costante a causa di questo scambio, inizia a decadere secondo un processo del primo ordine. L'emivita di questo isotopo è di 5700 anni. I resti di un mammut contengono il 7.25% del  $^{14}\text{C}$  radioattivo che era presente nel tessuto originale vivente. Determina l'età geologica del mammut.

- a. 15330 anni d. 78620 anni  
 b. 20480 anni e. 85670 anni  
 c. 21580 anni

11. In due reazioni dello stesso ordine, la differenza nell'energia di attivazione è  $E_2 - E_1 = 40$  kJ/mol. A una temperatura di 293 K, il rapporto tra le costanti di velocità è  $k_1/k_2 = 2$ . A quale temperatura le costanti di velocità saranno uguali?

- a. 273 K d. 350 K  
 b. 306 K e. 386 K  
 c. 332 K

12. Nella reazione in fase gassosa  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ , la velocità iniziale è stata misurata a diverse pressioni parziali dei reagenti (a 300 K). Sono stati ottenuti i seguenti dati:

Esperimento n°	$p_A$ , Torr	$p_B$ , Torr	velocità, M/s
1	5.0	20	$5.0 \cdot 10^{-7}$
2	25	4.0	$2.5 \cdot 10^{-6}$
3	20	10	$1.0 \cdot 10^{-6}$

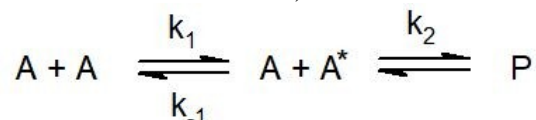
Determina gli ordini parziali di reazione per A e B, rispettivamente.

- a. 0; -1 d. 1; 0  
 b.  $1/2$ ; 0 e. 2; 1  
 c. 1; -1

13. Quale delle seguenti affermazioni non può mai essere vera per un processo spontaneo?

- la variazione di energia di Gibbs è positiva
- la variazione di energia di Helmholtz è positiva
- l'energia interna del sistema diminuisce
- l'entropia dell'universo diminuisce
- la variazione di entalpia è positiva

14. Una delle teorie delle reazioni monomolecolari propone il seguente meccanismo per l'attivazione delle molecole (noto come meccanismo di Lindemann):



In questo schema, A collide con un'altra molecola di A, e una di esse forma un intermedio reattivo, ad alta energia A\*, che poi si trasforma nel prodotto P in un processo monomolecolare. Usando l'approssimazione dello stato stazionario, determina l'ordine di reazione per A a basse e alte concentrazioni di A, rispettivamente.

- 0; 1
- 1; 0
- 1; 1
- 1; 2
- 2; 1

**Rispondi alle domande 15-17 utilizzando le seguenti informazioni:**

L'ammoniaca è il prodotto più largamente prodotto nell'industria chimica, con più di 100 milioni di tonnellate prodotte annualmente.

La sua reazione di sintesi è reversibile:  $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$ .

A 200 °C e 1 atm, la costante di equilibrio espressa in frazioni molari è  $K_x = 1$ , mentre a 400 °C e alla stessa pressione,  $K_x = 0.01$ .

15. La reazione di sintesi dell'ammoniaca avviene con rilascio o assorbimento di calore?

- con il rilascio, poiché la costante di equilibrio diminuisce con l'aumentare della temperatura
- con l'assorbimento, poiché la costante di equilibrio diminuisce con l'aumentare della temperatura
- con l'assorbimento, poiché il processo è reversibile
- con l'assorbimento, poiché la reazione procede a temperature elevate
- non ci sono dati sufficienti

16. Quante moli di ammoniaca si possono formare a 200 °C da 1 mole di  $N_2$  e 3 moli di  $H_2$ ?

- 0.13 mmol
- 0.35 mmol
- 0.68 mmol
- 1 mmol
- 3 mmol

17. Una miscela all'equilibrio in determinate condizioni contiene 0.65 moli di  $N_2$ , 0.25 moli di  $H_2$  e 0.1 moli di  $NH_3$ . In quale direzione si sposterà l'equilibrio se si aggiungono 0.25 moli di azoto a questa miscela?

- verso sinistra, poiché la costante di equilibrio è minore di 1
- verso sinistra, poiché un'ulteriore aggiunta di  $N_2$  è termodinamicamente sfavorevole
- verso destra, poiché il reagente viene aggiunto alla miscela
- verso destra, poiché la costante di equilibrio è maggiore di 1
- dati insufficienti

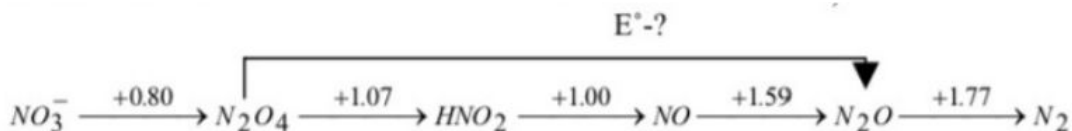
18. Nel processo  $A + B \rightarrow C$ , è stato misurato il tempo  $T_{1/2}$  in cui si forma metà della quantità finale di C per un dato esperimento, e la sua dipendenza dalle concentrazioni iniziali di A e B è stata studiata. I risultati sono dati nella tabella:

Esperimento n°	[A], M	[B], M	$T_{1/2}$ , s
1	0.001	2	25
2	0.002	2	25
3	2	0.01	7200
4	2	0.02	3600

Determina l'ordine complessivo della reazione.

- a. 0
- b. 1
- c. 2
- d. 3
- e. 4

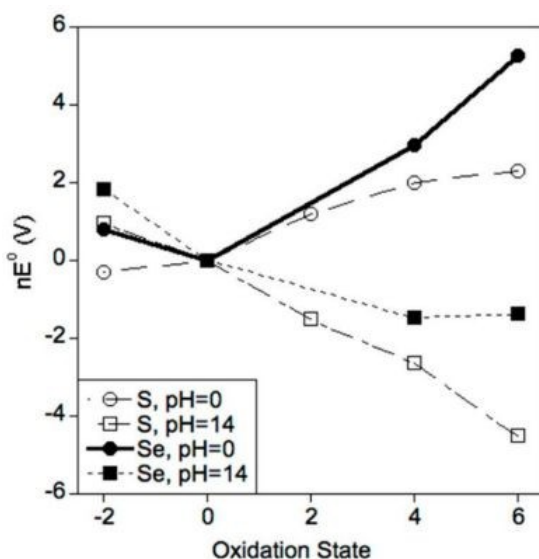
Un diagramma di Latimer di un elemento chimico è un riepilogo dei dati di potenziale standard dell'elettrodo di quell'elemento. In un diagramma di Latimer, la forma più ossidata dell'elemento si trova sul lato sinistro, con stati di ossidazione successivamente inferiori sul lato destro. Le specie sono collegate da frecce e il valore numerico del potenziale standard (in volt) per la riduzione è scritto su ciascuna freccia.



19. Trova il valore di  $E^\circ$  per il diagramma sopra (i composti contenenti azoto siano a  $\text{pH} = 0$ ).

- a. 1.05 V
- b. 1.22 V
- c. 2.44 V
- d. 3.66 V
- e. 7.32 V

Un diagramma di Frost di un elemento chimico è anche un riepilogo dei dati di potenziale standard dell'elettrodo simile al diagramma di Latimer descritto nella domanda 19. Il diagramma di Frost è un grafico in cui l'asse x rappresenta lo stato di ossidazione dell'elemento, e l'asse y mostra il valore  $nE^\circ$ , dove n è lo stato di ossidazione e  $E^\circ$  è il potenziale standard di riduzione associato all'interconversione tra l'elemento libero e tale stato di ossidazione. I massimi e i minimi nel diagramma possono essere utilizzati per prevedere le forme stabili e instabili dell'elemento.



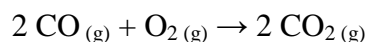
20. Quale delle seguenti affermazioni è FALSA?

- tutte le linee si intersecano nello stato di ossidazione 0 perché è una proprietà generale di tutti i diagrammi di Frost.
- la reazione di comproproporzionamento tra  $\text{H}_2\text{Se}$  e  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  è favorita termodinamicamente.
- $\text{SeO}_3^{2-}$  è la forma più stabile di Se in condizioni basiche verso le reazioni di ossido-riduzione.
- confrontando allo stesso pH, S è più facile da ossidare rispetto a Se.
- $\text{H}_2\text{SO}_3$  tende a subire una reazione di disproporzionamento.

21. Utilizzando i dati della tabella in fondo al test, calcola  $\beta_4$  per il complesso  $\text{AuCl}_4^-$ .

- $10^{15}$
- $10^{18}$
- $10^{21}$
- $10^{26}$
- $10^{37}$

22. Calcola  $\ln K_{\text{eq}}$  per la seguente reazione a 600 K (le entalpie e le entropie sono dipendenti dalla temperatura):



Composto	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , kJ/mol	$S^\circ_{298}$ , J/mol K	$C_p$ , J/mol K
$\text{CO}_{(\text{g})}$	-110.53	197.55	29.11
$\text{O}_{2(\text{g})}$	-	205.04	29.83
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393.51	213.66	37.22

- $\approx 91.45$
- $\approx 91.89$
- $\approx 92.34$
- $\approx 92.66$
- $\approx 93.04$

23. Calcola la solubilità (in mM) di  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  in acqua a 25 °C e pH = 4 se il suo  $K_{\text{ps}} = 6.8 \cdot 10^{-14}$ . (per  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $K_{a1} = 7.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 2.2 \cdot 10^{-13}$  e per  $\text{NH}_3$   $K_b = 1.7 \cdot 10^{-5}$ ).

- $1.1 \cdot 10^{-7}$
- 0.041
- 0.48
- 0.88
- 27

24. Utilizzando i dati della tabella in fondo al test, calcola la costante di equilibrio per la reazione di  $\text{KMnO}_4$  con  $\text{H}_2\text{SO}_3$  a pH = 0 e 298 K (utilizzare i coefficienti interi più piccoli).

- $\approx 10^{206}$
- $\approx 10^{222}$
- $\approx 10^{231}$
- $\approx 10^{248}$
- $\approx 10^{350}$

25. 400 mL di soluzione di KOH (0.5 M) e 600 mL di soluzione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.167 M) sono stati miscelati. Calcola il pH della soluzione risultante (per  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $K_{a1} = 7.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 2.2 \cdot 10^{-13}$ ).

- $\approx 7.4$
- $\approx 8.6$
- $\approx 9.1$
- $\approx 9.5$
- $\approx 10.1$

## Informazioni di supporto:

Standard Reduction Potentials at 25°C (298 K) for Many Common Half-reactions

Half-reaction	$\mathcal{E}^\circ$ (V)	Half-reaction	$\mathcal{E}^\circ$ (V)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.40
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	1.99	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.27
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.78	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0.22
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	1.70	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0.20
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.16
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow IO_3^- + H_2O$	1.60	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.036
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.23
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.35
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.21	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.50
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.73
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.09	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$	1.00	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	0.99	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0.96	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.954	$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	-2.23
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	0.91	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.80	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2.37
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.80	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.77	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.76
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.68	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.90
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0.56	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.92
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.54	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.52		

## Formule utili:

Relazione tra la costante di equilibrio, l'energia di Gibbs, l'entalpia e l'entropia:

$$-RT \ln K_{eq} = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Equazione di Nernst per una semi-cella elettrochimica:

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln([Ox]/[Red])$$

Forza elettromotrice:

$$E_{fem} = -\Delta G/nF$$

Equazione di Arrhenius:

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

Dipendenza dalla temperatura di  $\Delta H$  e  $\Delta S$ :

$$\Delta_f H_T = \Delta_f H_{298} + C_p(T - 298)$$

$$S_T = S_{298} + C_p \ln(T/298)$$