

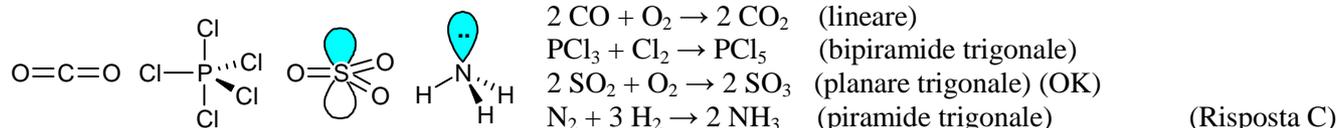
Giochi della Chimica 2025

Problemi risolti – Fase nazionale – Classe C

1. Indicare la reazione che forma un composto con geometria molecolare trigonale planare:

- A) $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow$
 B) $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
 C) $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$
 D) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow$

1. Soluzione



2. La soluzione acquosa 12,0 mol/L di un acido contiene il 75% *m/m* dell'acido e ha una densità di 1,57 g/mL. Ciò permette di individuare l'acido come:

- A) H_3PO_4 (MM = 98,0 g/mol)
 B) HCl (MM = 36,5 g/mol)
 C) HBr (MM = 80,9 g/mol)
 D) CH_3COOH (MM = 60,0 g/mol)

2. Soluzione

Un litro di soluzione pesa 1570 g. La quantità di acido è: $0,75 \cdot 1570 = 1177,5$ g di acido (12 moli)

La massa molare è: $1177,5/12 = 98$ g/mol, quindi si tratta di H_3PO_4 .

(Risposta A)

3. La quantità di NO_2 (MM = 46 g/mol) in un campione di aria viene determinata dopo ossidazione a HNO_3 con H_2O_2 . Indicare la concentrazione in $\mu\text{g/L}$ di NO_2 , sapendo che sono stati necessari 5,1 mL di una soluzione di NaOH 0,0105 mol/L per neutralizzare l'acido nitrico che si è formato da 50 L di aria.

- A) 41,8 $\mu\text{g/L}$ B) 49,3 $\mu\text{g/L}$ C) 68,7 $\mu\text{g/L}$ D) 104,2 $\mu\text{g/L}$

3. Soluzione

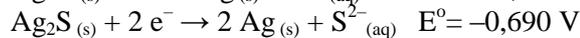
Le moli di NaOH coincidono con quelle di HNO_3 e NO_2 : $n = MV = 0,0105 \cdot 5,1 = 0,05355$ mmol (in 50 L)

In un litro le moli sono: $0,05355/50 = 1,071$ $\mu\text{mol/L}$. La massa è: $1,071 \cdot 46 = 49,3$ $\mu\text{g/L}$.

(Risposta B)

4. Un eccesso di Cd metallico viene aggiunto a una sospensione acida contenente $\text{AgCl}_{(s)}$, $\text{AgBr}_{(s)}$, $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.

Indicare l'affermazione corretta sulle seguenti semireazioni:



- A) reagiscono $\text{AgBr}_{(s)}$ e $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ B) reagiscono $\text{AgCl}_{(s)}$ e $\text{AgBr}_{(s)}$
 C) reagisce solo $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ D) reagisce solo $\text{AgCl}_{(s)}$

4. Soluzione

Le due specie (AgBr , AgCl) col potenziale più alto del cadmio ($+0,222 \text{ V}$ e $+0,0713 \text{ V} > -0,403 \text{ V}$) vengono ridotte formando argento metallico. La specie col potenziale più basso (Ag_2S) non si riduce. (Risposta B)

5. Il pH di una soluzione può essere determinato misurando la concentrazione della forma acida e della forma basica di un indicatore. Sapendo che il blu di bromotimolo ha $K_a = 10^{-7,1}$, determinare il pH di una soluzione in cui il rapporto [forma acida]/[forma basica] è 1,5.

- A) 7,90 B) 10,2 C) 5,80 D) 6,90

5. Soluzione

Il pH di una soluzione tampone è: $\text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$ $\text{pH} = 7,1 - \log 1,5 = 6,92$.

(Risposta D)

6. A 25,0 mL di una soluzione di $K_2Cr_2O_7$ 0,250 mol/L è stata aggiunta una soluzione di $AgNO_3$ in modo che tutto il dicromato di potassio si trasformasse in cromato d'argento, Ag_2CrO_4 . Supponendo insolubile questo sale d'argento (MM = 331,73 g/mol), calcolare la massa di precipitato che si forma.

- A) 2,07 g B) 1,03 g C) 3,21 g D) 4,14 g

6. Soluzione

Le moli di $K_2Cr_2O_7$ sono: $n = MV = 0,25 \cdot 25 = 6,25$ mmol. Le moli di Ag_2CrO_4 sono il doppio: 12,5 mmol.

La massa di Ag_2CrO_4 è: $m = n \text{ MM} = 12,5 \cdot 10^{-3} \cdot 331,73 = 4,15$ g. (Risposta D)

7. Indicare la massa d'acqua che bisogna aggiungere a 1,0 kg di una soluzione acquosa di HNO_3 al 56,5% *m/m* per portarla al 20% *m/m*.

- A) 2,83 kg B) 1,36 kg C) 1,83 kg D) 2,51 kg

7. Soluzione

1 kg della prima soluzione contiene 565 g di HNO_3 e quindi $1000 - 565 = 435$ g di acqua.

L'acqua nella seconda soluzione deve essere 80%, quindi: $(565/20) \cdot 80 = 2260$ g

L'acqua da aggiungere è: $2260 - 435 = 1825$ g (1,83 kg). (Risposta C)

8. In un sale di potassio di formula $K_2S_2O_x$ la percentuale in massa di O è il 36% *m/m*. Indicare la formula dell'anione. (i PA sono: K = 39,1 u, S = 32,0 u, O = 16,0 u)

- A) $S_2O_3^{2-}$
 B) $S_2O_5^{2-}$
 C) $S_2O_7^{2-}$
 D) $S_2O_8^{2-}$

8. Soluzione

La massa di K_2S_2 nel sale è: $100 - 36 = 64\%$. La massa molare di K_2S_2 è: $(39,1 + 32) \cdot 2 = 142,2$ g/mol

La massa di ossigeno in una mole di sale è: $142,2 (36/64) = 80$ g/mol

Gli atomi di O nella molecola sono: $80/16 = 5$. La molecola è $K_2S_2O_5$; l'anione è $S_2O_5^{2-}$. (Risposta B)

9. Indicare gli ioni disposti in ordine di acidità crescente secondo la teoria acido/base di Lewis.

- A) $Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Br^-$
 B) $Br^-, K^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$
 C) $Br^-, Fe^{3+}, Fe^{2+}, K^+, Ca^{2+}$
 D) $Fe^{2+}, Fe^{3+}, Br^-, Ca^{2+}, K^+$

9. Soluzione

Secondo la teoria di Lewis, una specie è acida se possiede orbitali vuoti e può accettare coppie di elettroni da una specie basica che possiede doppietti di non legame.

L'anione di un acido forte (Br^-) è sicuramente la specie meno acida. Come anione non ha orbitali vuoti in cui ospitare nuove coppie di elettroni (risposte A e D errate).

I restanti 4 cationi sono tutti potenzialmente acidi (hanno orbitali vuoti). Il K^+ è meno acido del Fe^{3+} perchè è il catione di una base forte (KOH) mentre Fe^{3+} è il catione di una base debole ($Fe(OH)_3$) (risposta C errata).

La maggiore carica positiva rende Fe^{3+} più acido di Fe^{2+} e rende Ca^{2+} più acido di K^+ . (Risposta B)

10. Scrivere la formula di Lewis di $COCl_2$, un gas altamente tossico usato nella preparazione di materiali plastici poliuretanic, e indicare nell'ordine: il n° di coppie di elettroni totali di valenza, il n° di coppie di legame, il n° di coppie totali di non legame.

- A) 24, 3, 9
 B) 24, 4, 8
 C) 12, 3, 9
 D) 12, 4, 8

10. Soluzione

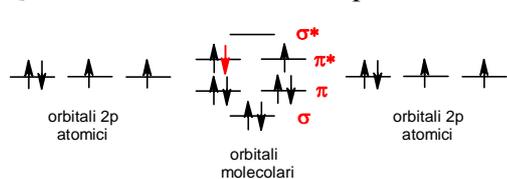
Come si vede nella molecola disegnata qui a lato, le coppie di legame sono 4, le coppie di non legame sono 8, le coppie totali sono $8 + 4 = 12$. (Risposta D)

11. Sulla base della teoria degli orbitali molecolari indicare, nell'ordine, il numero di elettroni spaiati e l'ordine di legame per lo ione superossido (O_2^-).

- A) 1 0,5 B) 1 1,5 C) 2 1 D) 2 2

11. Soluzione

Questa è una discussione semplificata che trascura gli orbitali di legame e antilegame che si formano dai 2s.



In rosso, nel disegno, è mostrato l'elettone in più dello ione superossido (O_2^-) rispetto ad O_2 .

In O_2 l'ordine di legame è: $3 - 1/2 - 1/2 = 2$ con 2 elettroni spaiati.

In O_2^- l'ordine di legame è: $3 - 1 - 1/2 = 1,5$ con 1 elettrone spaiato. (Risposta B)

(In realtà in O_2 gli orbitali di legame sono $\sigma_{(2s)}$, $\pi_{(2p)}$, $\pi_{(2p)}$. Uno di questi è cancellato dall'antilegame $\pi^*_{(2p)}$. Gli orbitali di non legame sono $\sigma^*_{(2s)}$ e $\sigma_{(2p)}$, quindi in O_2 l'orbitale σ di legame è quello formato con il 2s, mentre l'orbitale σ formato con il 2p è a più alta energia ed è di non legame).

12. Un campione polveroso (1,599 g) contiene ossido di magnesio (MM = 40,3 g/mol) e carbonato di magnesio (MM = 84,3 g/mol). Per determinare la composizione del campione, un chimico lo scalda fino a completo svolgimento di CO_2 (MM = 44,0 g/mol) da parte del carbonato e determina il peso del residuo costituito da MgO puro (1,294 g). Indicare le percentuali *m/m* dell'ossido e del carbonato nel campione.

- A) $MgO = 63,5\%$; $MgCO_3 = 36,5\%$
 B) $MgO = 46,5\%$; $MgCO_3 = 56,5\%$
 C) $MgO = 26,5\%$; $MgCO_3 = 73,5\%$
 D) $MgO = 36,5\%$; $MgCO_3 = 63,5\%$

12. Soluzione

La perdita di massa è dovuta alla reazione del carbonato che perde CO_2 : $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$

La massa di CO_2 persa è: $1,599 - 1,294 = 0,305$ g. Le moli di CO_2 perse sono: $0,305/44 = 0,00693$ mol.

Queste corrispondono alle moli di carbonato la cui massa è: $m = n \text{ MM} = 0,00693 \cdot 84,3 = 0,584$ g.

La percentuale di $MgCO_3$ nel campione è: $0,584/1,599 = 36,5\%$. (Risposta A)

13. In Texas è stato rinvenuto un meteorite di forma approssimativamente sferica, di raggio 0,300 m e densità 4500 kg/m^3 , costituito da ferro e nichel. Il ferro è presente al 35% *m/m*. Calcolare la quantità in moli di nichel presente nel campione. (i PA sono: Ni = 58,69 u, Fe = 55,85 u)

- A) 3,03 mol B) 5,63 mol C) $3,03 \cdot 10^3$ mol D) $5,63 \cdot 10^3$ mol

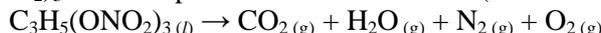
13. Soluzione

Il volume del meteorite sferico è: $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ $V = \frac{4}{3} \pi 0,3^3 = 0,113 \text{ m}^3$. La massa è: $4500 \cdot 0,113 = 508,9$ kg.

La % di nichel è: $100 - 35 = 65\%$. La sua massa è: $0,65 \cdot 508,9 = 330,8$ kg (cioè $330,8 \cdot 10^3$ g).

Le moli di Ni sono: $n = m/MA = 330,8 \cdot 10^3/58,69 = 5,64 \cdot 10^3$ mol. (Risposta D)

14. La nitroglicerina $C_3H_5(ONO_2)_3$ si decompone secondo la reazione (da bilanciare):



Quante moli di N_2 si ottengono decomponendo 4 moli di nitroglicerina?

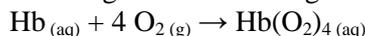
- A) 4 mol B) 8 mol C) 6 mol D) 12 mol

14. Soluzione

La reazione bilanciata è: $4 C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 12 CO_2 + 10 H_2O + 6 N_2 + O_2$

In 4 moli di glicerina ci sono 12 moli di N, quindi 6 moli di N_2 . (Risposta C)

15. L'emoglobina (Hb) nel sangue trasporta ossigeno molecolare grazie alla seguente reazione:



Se la concentrazione di Hb (MM = 64500 g mol⁻¹) nel sangue è 150 g/L, quante moli di ossigeno molecolare sono trasportate da 6 litri di sangue?

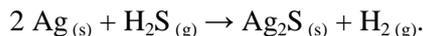
- A) 0,096 mol B) 0,023 mol C) 0,041 mol D) 0,056 mol

15. Soluzione

In 6 litri di sangue la massa di Hb è: $150 \cdot 6 = 900$ g. Le moli di Hb sono: $n = m/MM = 900/64500 = 0,0140$ mol.

Le moli di O_2 sono il quadruplo: $0,0140 \cdot 4 = 0,056$ mol. (Risposta D)

16. In un recipiente chiuso di 5 L a 25 °C e 1 atm, in cui si trovano Ag (80 g) e H₂S gassoso, avviene la seguente reazione:



La costante d'equilibrio K_p alla stessa temperatura vale 25,8. All'equilibrio risultano presenti:

- A) 1,0 g di H₂S (MM = 34,08 g/mol)
 B) 48,8 g di Ag₂S (MM = 247,8 g/mol)
 C) 42 g di Ag (MA = 107,87 g/mol)
 D) 0,20 mol di H₂ (MM = 2,016 g/mol)

16. Soluzione

Le moli totali di gas non cambiano e sono: $n = PV/RT$ $n = (1 \cdot 5)/(0,0821 \cdot 298) = 0,2044$ mol.

La K_p è abbastanza alta, quindi quasi tutto l'H₂S reagisce e forma H₂. Sia $n(\text{H}_2) = x$.

La costante di equilibrio è: $K_p = p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2\text{S})$ $25,8 = x/(0,2044 - x)$ $5,273 - 25,8x = x$
 $26,8x = 5,273$ da cui: $x = 5,273/26,8 = 0,197$ mol (H₂) (0,20 mol). (Risposta D?)

Le moli di Ag₂S coincidono con quelle di H₂ (0,197 mol).

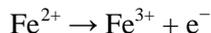
La massa di Ag₂S è: $m = n \text{MM} = 0,197 \cdot 247,8 = 48,817$ g (48,8 g). (Risposta B?)

17. Nella titolazione del Fe²⁺ con MnO₄⁻ in ambiente acido (pH = 2,3) il potenziale al punto di equivalenza è: (E°_{Fe³⁺/Fe²⁺} = +0,771 V; E°_{MnO₄⁻/Mn²⁺} = +1,51 V)

- A) 1,39 V B) 1,37 V C) 1,21 V D) 1,14 V

17. Soluzione

L'ossidazione del ferro è:



La riduzione del manganese è:



Il potenziale standard del Mn a pH 2,3 è: $E^{\circ'} = E^{\circ} + (0,059/5) \log[\text{H}^+]^8 = 1,51 - 8(0,059/5) \text{pH}$

$$E^{\circ'} = 1,51 - 8 \cdot (0,059/5) \cdot 2,3 = 1,293 \text{ V}$$

All'equilibrio si ha $\Delta G = 0$, quindi i potenziali delle due specie devono essere uguali quindi: $E_{\text{Mn}} = E_{\text{Fe}}$.

Considerando che Mn⁷⁺ consuma 5 elettroni, servono 5 moli di Fe²⁺ per ogni mole di Mn⁷⁺. Il potenziale di equilibrio a fine reazione non è a metà tra i due potenziali, ma quello del permanganato scende di 1 parte, mentre quello del ferro sale di 5. Il ΔE° va diviso in 6 parti: $\Delta E^{\circ}/6 = (1,293 - 0,771)/6 = 0,087$ V.

Il potenziale di equilibrio è 1/6 sotto quello di Mn⁷⁺: $1,293 - 0,087 = 1,21$ V. (Risposta C)

18. Mediante un processo adiabatico in cui non avvengono reazioni chimiche, un sistema chiuso viene portato da uno stato iniziale 1 ad uno stato finale 2. Il lavoro scambiato:

- A) non dipende dell'effettivo percorso seguito
 B) è necessariamente nullo
 C) dipende dell'effettivo percorso seguito
 D) nessuna delle risposte precedenti è corretta

18. Soluzione

In un sistema chiuso non avvengono scambi di materia con l'esterno, ma solo di energia.

In un processo adiabatico non ci sono scambi di calore quindi vale: $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \Delta W$.

Il lavoro scambiato ΔW coincide con la variazione di energia interna ΔU , quindi è una funzione di stato e non dipende dell'effettivo percorso seguito. (Risposta A)

19. Indicare, tra le seguenti, le specie che in acqua si possono comportare da basi:

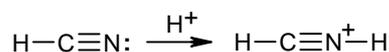
I: HCN, II: CO₃²⁻, III: Na⁺, IV: NH₃, V: CH₃COO⁻

- A) I, III, V B) I, II, III C) II, IV, V D) I, III, IV

19. Soluzione

(I) HCN è un acido, ma possiede un doppietto di non legame sull'azoto (come i nitrili) e, come questi, in ambiente acido si potrebbe protonare (base di Lewis). Questo doppietto, però, è molto poco basico ($\text{pK}_a = -11$) perché si trova su un orbitale sp dell'azoto e quindi è fortemente legato.

(II) CO₃²⁻, (IV) NH₃ e (V) CH₃COO⁻, invece, sono specie decisamente basiche che, in acqua, formano: HCO₃⁻, NH₄⁺ e CH₃COOH. (Risposta C)



20. 25,0 mL di una soluzione acquosa di un acido debole HA 0,0500 mol/L ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$) sono titolati con una soluzione acquosa di KOH 0,0200 mol/L. Calcolare il pH al punto di equivalenza.

- A) 6,32
B) 10,21
C) 7,95
D) 9,73

20. Soluzione

Le moli di HA sono: $n = MV = 0,0500 \cdot 25 = 1,25$ mmol.

Al punto di equivalenza il volume di titolante aggiunto è: $V = n/M \quad V = 1,25/0,02 = 62,5$ mL.

Il volume totale è: $V_T = 25 + 62,5 = 87,5$ mL. In soluzione, tutto HA si è trasformato in A^- .

A^- è una base che in acqua reagisce così: $A^- + H_2O \rightarrow HA + OH^-$. $K_b = [HA][OH^-]/[A^-] = [OH^-]^2/[A^-]$

Da cui: $[OH^-] = (K_b C)^{1/2} \quad K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-4} \quad K_b = 5,556 \cdot 10^{-11}$

La molarità M vale: $M = n/V_T = 1,25/87,5 = 0,01429$ mol/L.

$[OH^-] = (K_b C)^{1/2} \quad [OH^-] = (5,556 \cdot 10^{-11} \cdot 0,01429)^{1/2} \quad [OH^-] = 8,91 \cdot 10^{-7}$ M

pOH = 6,05 pH = 7,95.

(Risposta C)

21. Indicare il sale che presenta una maggior solubilità in acqua a 25 °C espressa in mol/L:

AlAsO₄ $K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-16}$

FeAsO₄ $K_{ps} = 6,2 \cdot 10^{-21}$

Zn₃(AsO₄)₂ $K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-27}$

HgO $K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-25}$

A) Zn₃(AsO₄)₂

B) AlAsO₄

C) FeAsO₄

D) HgO

21. Soluzione

Tre di questi sali si dissociano formando due soli ioni. Il più solubile è AlAsO₄. La sua dissociazione è:

$AlAsO_4 \rightarrow Al^{3+} + AsO_4^{3-} \quad K_{ps} = [Al^{3+}][AsO_4^{3-}] = s^2 \quad s = K_{ps}^{1/2} = (1,6 \cdot 10^{-16})^{1/2} \quad s = 1,26 \cdot 10^{-8}$ M.

Per il quarto altro sale: $Zn_3(AsO_4)_2 \rightarrow 3 Zn^{2+} + 2 AsO_4^{3-} \quad K_{ps} = [Zn^{2+}]^3 [AsO_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2$

$K_{ps} = 27s^3 \cdot 4s^2 = 108s^5 \quad$ da cui: $s = (K_{ps}/108)^{1/5} = (1,1 \cdot 10^{-27}/108)^{1/5} \quad s = 4,06 \cdot 10^{-6}$ M.

Il sale più solubile è Zn₃(AsO₄)₂.

(Risposta A)

22. Calcolare il volume di una soluzione di NH₃ 0,5 mol/L che bisogna aggiungere a 50 mL di una soluzione di HCl 0,15 mol/L per preparare una soluzione a pH = 9,2, sapendo che $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C.

- A) 28 mL B) 36 mL C) 42 mL D) 14 mL

22. Soluzione

La reazione di NH₃ con HCl forma lo ione ammonio NH₄⁺ (acido). Se il pH finale è 9,2 significa che si è aggiunta ancora ammoniaca. Si è formata una soluzione tampone NH₃/NH₄⁺ con $pH = pK_a - \log[NH_4^+]/[NH_3]$

La K_a vale: $K_a = K_w/K_b \quad K_a = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-5} = 5,556 \cdot 10^{-10} \quad pK_a = 9,255$

$\log[NH_4^+]/[NH_3] = pK_a - pH = 9,255 - 9,2 = 0,055 \quad$ da cui: $[NH_4^+]/[NH_3] = 1,135 \quad [NH_3] = [NH_4^+]/1,135$

Le moli di NH₄⁺ sono uguali a quelle di HCl: $n = MV = 0,15 \cdot 50 = 7,5$ mmol.

Le moli di NH₃ da aggiungere in più dopo il punto equivalente sono: $7,5/1,135 = 6,61$ mol.

Le moli totali di NH₃ da aggiungere sono $7,5 + 6,61 = 14,11$ mol

Il volume di NH₃ da aggiungere è: $V = n/M = 14,11/0,5 = 28,2$ mL.

(Risposta A)

23. Calcolare la massa di acqua che bisogna aggiungere a 750 g di una soluzione acquosa al 25% m/m di alcol etilico CH₃CH₂OH (MM = 46,07 g/mol) per preparare una soluzione al 10% m/m.

- A) 562,5 g B) 2250 g C) 1125 g D) 1500 g

23. Soluzione

La massa di alcol nella prima soluzione è: $0,25 \cdot 750 = 187,5$ g. La massa di acqua è $0,75 \cdot 750 = 562,5$ g.

Nella seconda soluzione (al 10%), la massa di acqua deve essere il 90% cioè nove volte maggiore dell'alcol.

$m = 187,5 \cdot 9 = 1687,5$ g. La massa da aggiungere è: $1687,5 - 562,5 = 1125$ g.

(Risposta C)

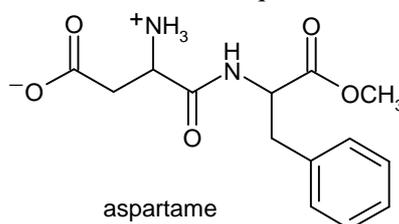
24. La basicità delle alchilammine aumenta, in fase gassosa, passando dalle ammine primarie, alle secondarie, alle terziarie ($\text{NH}_2\text{R} < \text{NHR}_2 < \text{NR}_3$), a causa dell'effetto elettron-donatore dei gruppi alchilici. In soluzione acquosa, invece, le ammine terziarie risultano essere meno basiche delle ammine primarie. Indicare la spiegazione più corretta.

- A) in soluzione si verifica un'inversione dell'effetto induttivo dei gruppi alchilici, che diventano elettrone-attrattori
 B) in soluzione i tre gruppi alchilici legati all'atomo di azoto interferiscono con la solvatazione del catione trialchilammonio che, quindi, è meno stabilizzato
 C) in soluzione si osserva una modifica di ibridazione dell'atomo di azoto da sp^3 a sp^2
 D) in soluzione le ammine terziarie sono facilmente ossidabili, generando specie poco basiche

24. Soluzione

Nelle ammine terziarie i tre gruppi alchilici legati all'atomo di azoto interferiscono con la solvatazione del catione trialchilammonio che, quindi, è meno stabilizzato dalle molecole dell'acqua rispetto ai sali d'ammonio delle ammine secondarie e primarie. Questo rende le ammine terziarie meno basiche. (Risposta B)

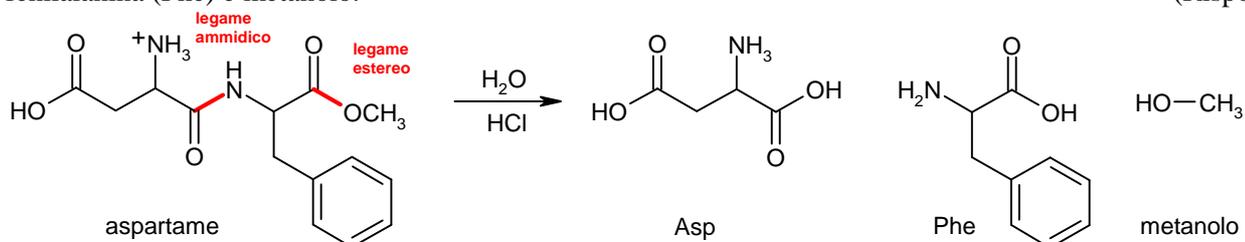
25. Il dolcificante sintetico aspartame è 160 volte più dolce del saccarosio. Quali prodotti si ottengono idrolizzando completamente l'aspartame in una soluzione acquosa di HCl a caldo?



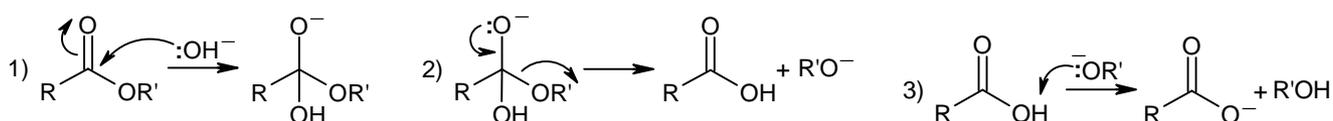
- A) un dipeptide e metanolo
 B) acido aspartico, fenilalanina e metanolo
 C) acido aspartico e l'estere metilico della fenilalanina
 D) l'aspartame non è idrolizzabile in ambiente acido

25. Soluzione

L'idrolisi completa con HCl a caldo rompe i legami esterei e i legami ammidici. Si ottiene acido aspartico (Asp), fenilalanina (Phe) e metanolo. (Risposta B)



26. La saponificazione degli esteri è una reazione di idrolisi promossa dalle basi che va a completezza. Il meccanismo della reazione è descritto in tre stadi. Quali di questi stadi spostano la reazione a destra rendendola irreversibile?



- A) i primi due stadi B) gli stadi 2 e 3 C) lo stadio 2 D) lo stadio 3

26. Soluzione

I primi due stadi sono reversibili perché i gruppi OH^- e RO^- possono entrare e uscire dalla molecola. Il solo stadio irreversibile è il terzo perché l'acido carbossilico (che ha pK_a 4,7) è mille miliardi di volte più acido dell'alcol (pK_a 17). (Risposta D)

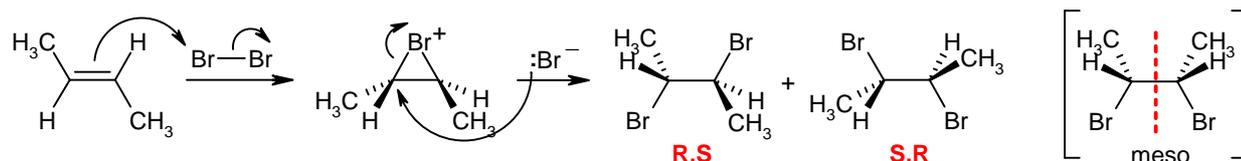
27. Predire quali sono gli stereoisomeri che si ottengono dalla reazione di addizione elettrofila del bromo al trans-3-esene.

- A) una miscela racemica degli enantiomeri treo del 3,4-dibromoesano
 B) una coppia di diastereoisomeri
 C) la forma meso del 3,4-dibromoesano
 D) tutti i possibili stereoisomeri

27. Soluzione

Dato che la molecola è di tipo trans e anche l'addizione dei due atomi di bromo avviene in anti, si ottengono due molecole con i centri stereogenici simmetrici R, S. Queste due molecole, in realtà sono la stessa molecola che ha un centro di simmetria (dopo rotazione ha un piano di simmetria) e non è chirale. Questa è la forma meso del 3,4-dibromoesano perché ha due centri stereogenici speculari tra loro.

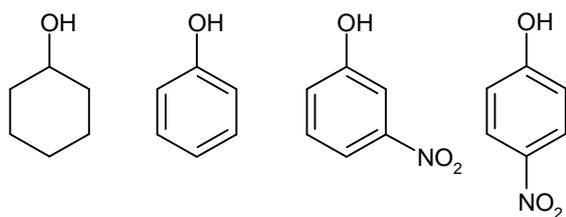
(Risposta C)



28. Disporre fenolo, p-nitrofenolo, m-nitrofenolo e cicloesano in ordine di acidità crescente:

- A) p-nitrofenolo; m-nitrofenolo; fenolo; cicloesano
 B) fenolo; cicloesano; p-nitrofenolo; m-nitrofenolo
 C) cicloesano; m-nitrofenolo; p-nitrofenolo; fenolo
 D) cicloesano; fenolo; m-nitrofenolo; p-nitrofenolo

28. Soluzione



La molecola meno acida è il cicloesano che è acido come un normale alcol ($pK_a \approx 18$) in quanto la carica negativa dell'alcolossido rimane sull'ossigeno.

Il fenolo è più acido (pK_a 10) perché la carica negativa del fenato è stabilizzata per risonanza, infatti può delocalizzarsi nelle posizioni orto e para dell'anello.

Il nitrofenolo è ancora più acido del fenolo perché il nitrogruppo è elettronattrattore e stabilizza ulteriormente la carica negativa. In particolare il para-nitrofenolo è il più acido della serie perché la carica negativa può arrivare nella posizione para dove è legato il nitro gruppo che la stabilizza sia per effetto induttivo che per risonanza. Nel meta-nitrofenolo, invece, il nitrogruppo agisce solo per effetto induttivo dato che la carica negativa non può arrivare nella posizione meta.

(Risposta D)

29. Quale prodotto si ottiene tentando di ossidare il 2-butanone con dicromato di potassio, a temperatura ambiente?

- A) 2-butanone B) 2-butanolo C) acido butirrico D) 2,2-diidrossibutano

29. Soluzione

Il 2-butanone potrebbe essere ossidato usando un ossidante più forte come il permanganato, ma si avrebbe la rottura della catena di carboni.

Con un ossidante più moderato come il dicromato si ossidano le aldeidi ad acidi carbossilici, ma i chetoni non si ossidano. Il 2-butanone, quindi, non reagisce col dicromato.

(Risposta A)

30. Quale prodotto si ottiene sottoponendo il benzene a una nitratura e successivamente a una alchilazione di Friedel-Crafts con 1-cloropropano?

- A) nitrobenzene
 B) 3-propil-nitrobenzene
 C) 3-isopropil-nitrobenzene
 D) 4-isopropil-nitrobenzene

30. Soluzione

La nitratura del benzene forma nitrobenzene. Questo, però, è un derivato poco reattivo e non reagisce nelle reazioni di Friedel-Crafts (né con le alchilazioni né con le acilazioni di F.C.).

(Risposta A)

31. La reazione

è del secondo ordine rispetto a NO_2 e ha una costante specifica di velocità a $300\text{ }^\circ\text{C}$ pari $0,543\text{ (mol/L)}^{-1}\text{ s}^{-1}$.
Indicare il tempo di dimezzamento della reazione (alla stessa temperatura) se la concentrazione iniziale di NO_2 è $0,450\text{ mol/L}$.

- A) 12,6 s B) 8,7 s C) 4,09 s D) 28,0 s

31. Soluzione

Qui bisogna ricordare le leggi cinetiche delle reazioni di ordine 0, I, II.

Ordine zero: $v = k$ $A_0 - A = kt$ $t_{1/2} = A_0/2k$

Ordine I: $v = kA$ $\ln(A_0/A) = kt$ $t_{1/2} = \ln 2/k$

Ordine II: $v = kA^2$ $1/A - 1/A_0 = kt$ $t_{1/2} = 1/kA_0$

Se la reazione è del secondo ordine ($v = kA^2$), la legge cinetica è $1/A - 1/A_0 = kt$. La concentrazione A , dopo un tempo di dimezzamento diventa: $A = A_0/2$. La legge cinetica diventa: $2/A_0 - 1/A_0 = kt_{1/2}$ quindi: $1/A_0 = kt_{1/2}$. Il tempo di dimezzamento vale: $t_{1/2} = 1/kA_0$. $t_{1/2} = 1/(0,543 \cdot 0,45) = 4,09\text{ s}$ (Risposta C)

32. Considerando le seguenti osservazioni:

- i) il metallo M è ossidato da HNO_3 ,
ii) il metallo non è ossidato dall'acido cloridrico,
iii) il metallo M è ossidato da Ag^+ ma non da Cu^{2+} .

Indicare l'intervallo di E° per la coppia M^{2+}/M .

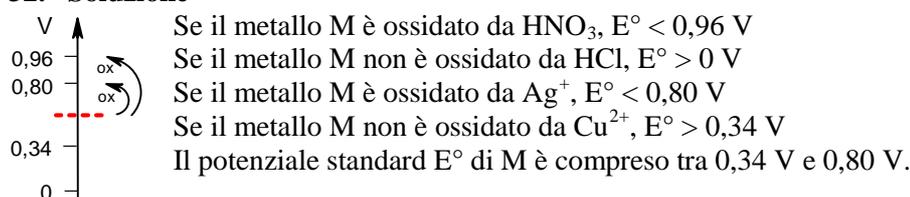
($E^\circ_{(\text{NO}_3^-/\text{NO})} = 0,96\text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34\text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,80\text{ V}$).

A) $0,80\text{ V} < E^\circ < 0,96\text{ V}$

B) $0\text{ V} < E^\circ < 0,34\text{ V}$

C) $E^\circ > 0,96\text{ V}$

D) $0,34\text{ V} < E^\circ < 0,80\text{ V}$

32. Soluzione**33. La costante cinetica di una reazione raddoppia all'aumentare della temperatura da 290 K a 300 K . Indicare l'energia di attivazione della reazione.**

- A) 494 J mol^{-1} B) 49400 J mol^{-1} C) 50136 J mol^{-1} D) 501365 J mol^{-1}

33. Soluzione

Dalla legge di Arrhenius: $k = A e^{-(E/RT)}$ si ottiene: $A = k e^{(E/RT)}$ da cui: $\ln A = \ln k + (E/RT)$ ($A = \text{cost}$)

quindi: $\ln k_2 + (E/RT_2) = \ln k_1 + (E/RT_1)$ da cui: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ sostituendo: $R \ln 2 = E \left(\frac{1}{290} - \frac{1}{300} \right)$

$E = 8,314 \cdot \ln 2 \cdot 8700 = 50136\text{ J/mol}$. (Risposta C)

34. Indicare l'affermazione ERRATA per la pila:

- A) lo zinco rappresenta il polo negativo
B) il rame rappresenta il polo positivo
C) gli ioni Cu^{2+} si riducono al polo positivo
D) il rame si ossida

34. Soluzione

In questa pila lo zinco ($E^\circ = -0,76\text{ V}$) si ossida e il rame ($E^\circ = +0,34\text{ V}$) si riduce (il rame NON si ossida!).

All'elettrodo di zinco si liberano elettroni ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$): questo è il polo negativo (OK).

All'elettrodo di rame si catturano elettroni ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$): questo è il polo positivo (OK). (Risposta D)

35. Quale condizione è necessaria affinché una cella d'elettrolisi possa funzionare?

- A) gli elettrodi devono essere identici
 B) è necessario fornire energia elettrica dall'esterno
 C) la reazione redox deve essere spontanea
 D) il flusso di elettroni deve andare dal catodo all'anodo

35. Soluzione

Nell'elettrolisi gli elettrodi di solito sono diversi (A errata).

Se la reazione fosse spontanea si avrebbe una pila con produzione di energia (C errata).

Al catodo avvengono riduzioni. Con l'elettrolisi si forza l'estrazione di elettroni dall'anodo (ox) per mandare gli elettroni al catodo (rid) (D errata).

Con l'elettrolisi il flusso di elettroni è forzato e richiede la fornitura di energia dall'esterno. (Risposta B)

36. L'equazione utilizzata per il calcolo del numero dei piatti teorici N di una colonna cromatografica è la seguente: $N = 16 (t_a/w_a)^2$, dove t_a è il tempo di ritenzione dell'analita e w_a è l'ampiezza alla base del picco dell'analita. Per triplicare il valore di N , quale valore deve assumere il nuovo tempo di ritenzione (assumendo w_a costante)?

- A) 3,4 volte t_a iniziale
 B) 1,4 volte t_a iniziale
 C) 2,0 volte t_a iniziale
 D) 1,7 volte t_a iniziale

36. Soluzione

Dall'equazione data si ricava: $(t_a/w_a)^2 = N/16$ $t_a^2 = N (w_a^2/16)$ Quindi: $t_a = k (N)^{1/2}$

Se N diventa triplo si ottiene: $t_{a2} = k (3N)^{1/2}$ $t_{a2} = 3^{1/2} k (N)^{1/2}$ $t_{a2} = 1,7 t_a$. (Risposta D)

37. Una soluzione di un indicatore ha una assorbanza di 0,541 alla lunghezza d'onda di 530 nm in una cella di 5,00 mm. Indicare la concentrazione molare dell'indicatore nella soluzione, sapendo che il coefficiente di estinzione molare dell'indicatore è $1,2 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 530 nm.

- A) $4,05 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ B) $9,02 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ C) $9,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ D) $1,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

37. Soluzione

Dalla legge di Beer: $A = \epsilon l C$ si ottiene: $C = A/(\epsilon l) = 0,541/(1,2 \cdot 10^5 \cdot 0,5) = 9,02 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. (Risposta B)

38. Una soluzione contenente lo ione Cu^{2+} 0,0010 mol/L, lo ione Cr^{3+} 0,050 mol/L e lo ione Mg^{2+} 0,050 mol/L viene alcalinizzata gradualmente per aggiunta di NaOH solido. Indicare l'ordine di precipitazione dei metalli sotto forma di idrossidi, sapendo che

$K_{ps} \text{Cu(OH)}_2 = 2,0 \cdot 10^{-19} (\text{mol/L})^3$, $K_{ps} \text{Cr(OH)}_3 = 6,3 \cdot 10^{-31} (\text{mol/L})^4$, $K_{ps} \text{Mg(OH)}_2 = 5,5 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^3$.

- A) Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} B) Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} C) Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} D) Mg^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}

38. Soluzione

Dato che gli idrossidi di rame e magnesio contengono lo stesso numero di ioni, il primo a precipitare è quello con K_{ps} più piccola, quindi Cu(OH)_2 precipita prima di Mg(OH)_2 . (B e D errate)

Con il cromo: $\text{Cr(OH)}_3 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^-$ $K_{ps} = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s \cdot (3s)^3$ $K_{ps} = 27s^4$

da cui: $s = (K_{ps}/27)^{1/4}$ $s = (6,3 \cdot 10^{-31}/27)^{1/4}$ $s = 1,47 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

Con il rame: $\text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2$ $K_{ps} = 4s^3$

da cui: $s = (K_{ps}/4)^{1/3}$ $s = (2,0 \cdot 10^{-19}/4)^{1/3}$ $s = 3,74 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (Cu^{2+} precipita dopo Cr^{3+}) (Risposta A)

39. Indicare come diventa il valore dell'assorbanza nella stessa cella, se la concentrazione C della soluzione diminuisce da 0,25 mol/L a 0,050 mol/L.

- A) 2,50 volte il valore iniziale
 B) 1,50 volte il valore iniziale
 C) 0,65 volte il valore iniziale
 D) 0,20 volte il valore iniziale

39. Soluzione

Assorbanza (A) e concentrazione (C) sono direttamente proporzionali ($A = \epsilon l C$). Se la concentrazione diminuisce di 5 volte ($0,25/0,05 = 5$) anche l'assorbanza diminuisce di 5 volte (diventa $0,2 A_1$). (Risposta D)

40. Indicare quale delle seguenti sostanze NON è uno standard primario:

- A) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- B) KMnO_4
- C) $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ idrogenoftalato di potassio
- D) TRIS (*tris*-(idrossimetil)amminometano)

40. Soluzione

Il permanganato è un ossidante molto forte e la sua concentrazione può variare nel tempo, per questo il titolo di una soluzione di permanganato va misurato con uno standard primario prima di operare. (Risposta B)

41. Indicare l'affermazione ERRATA relativa a un sistema per titolazioni pHmetriche.

- A) permette di calcolare la concentrazione incognita di un acido
- B) comprende solo un elettrodo indicatore a potenziale costante
- C) è costituito da un elettrodo indicatore, un elettrodo di riferimento, un agitatore, una buretta e un potenziometro
- D) permette di costruire una curva di titolazione pH vs. V di titolante aggiunto

41. Soluzione

Un sistema per titolazioni pHmetriche, come è detto in C, non è fatto solo da un elettrodo. (Risposta B)

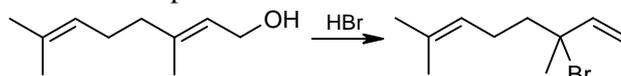
42. Quale condizione comporta un aumento dell'efficienza di una colonna cromatografica?

- A) una diminuzione del numero dei piatti teorici e una diminuzione dell'altezza dei piatti
- B) un aumento del numero dei piatti teorici e un aumento dell'altezza dei piatti
- C) un aumento del numero dei piatti teorici e una diminuzione dell'altezza dei piatti
- D) una diminuzione del numero dei piatti teorici e un aumento dell'altezza dei piatti

42. Soluzione

Se la colonna diventa più efficiente, avrà più piatti teorici, ma dato che la lunghezza della colonna non cambia, ogni piatto avrà un'altezza minore. (Risposta C)

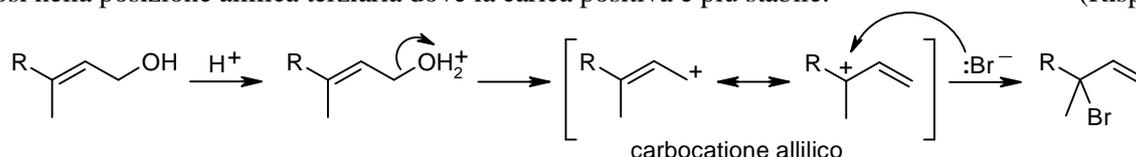
43. Per trattamento con HBr il geraniolo produce il bromuro mostrato qui sotto. Qual è la sequenza di eventi più plausibile per spiegare la formazione di tale prodotto?



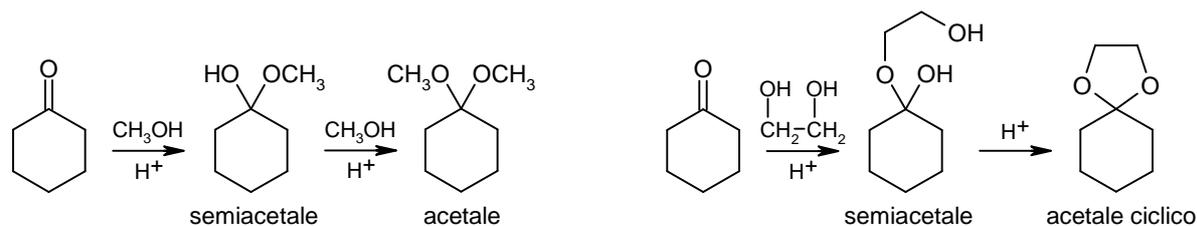
- A) addizione di HBr al doppio legame, protonazione del gruppo OH ed eliminazione di H_2O
- B) deprotonazione del gruppo OH, formazione di un intermedio ciclico a 4 termini, attacco dell'anione bromuro con eliminazione di H_2O
- C) eliminazione di H_2O con formazione di un diene cumulato, addizione di HBr
- D) protonazione del gruppo OH, eliminazione di H_2O con formazione di un carbocatione stabilizzato per risonanza e addizione dell'anione bromuro

43. Soluzione

Nel primo passaggio avviene la protonazione del gruppo OH che poi viene eliminato come H_2O . Si forma un carbocatione allilico stabilizzato per risonanza. Questo poi subisce l'attacco da parte del Br^- che si somma legandosi nella posizione allilica terziaria dove la carica positiva è più stabile. (Risposta D)



44. A differenza degli acetali aciclici, quelli ciclici a 5 e 6 termini, generati per reazione di aldeidi e chetoni con 1,2- e 1,3-dioli, si formano abbastanza facilmente.



Quale tra le seguenti affermazioni può spiegare questo andamento?

- A) 1,2- e 1,3-dioli formano legami idrogeno intramolecolari che ne aumentano la reattività nucleofila
 B) il secondo stadio per la formazione di un acetal ciclico è intramolecolare, ed è favorito dalla vicinanza dei due gruppi funzionali che devono reagire
 C) gli acetali ciclici hanno maggiore tendenza di quelli aciclici a formare oligomeri non covalenti, con conseguente aumento della cinetica di formazione
 D) la maggiore volatilità degli acetali ciclici sposta l'equilibrio verso destra

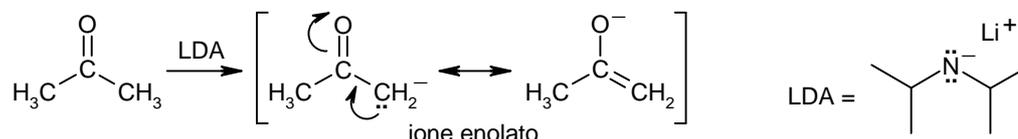
44. Soluzione

Ci sono due fattori che influenzano la reazione.

Il primo fattore è descritto dalla risposta B. Nella formazione di un acetal ciclico, il secondo stadio è intramolecolare, ed è favorito dalla vicinanza dei due gruppi che devono reagire.

Il secondo fattore è di tipo termodinamico. Nella formazione di un acetal ciclico condensano tre molecole (un chetone e due alcoli) per formarne due (acetal e acqua) quindi l'entropia è sfavorevole (il disordine diminuisce). Mentre, per formare un acetal ciclico, condensano due molecole (chetone e diolo) per formarne due (acetal e acqua) quindi l'entropia non è sfavorevole (il disordine non diminuisce). Per questi due motivi la sintesi di un acetal ciclico è favorita, come si osserva anche nella chimica degli zuccheri. Il glucosio, per esempio, esiste quasi al 100% nella forma ciclica semiacetalica, mentre in generale i semiacetali sono instabili. (Risposta B)

45. La rimozione di un idrogeno sul carbonio sp^3 in alfa ad un gruppo carbonilico genera un anione stabilizzato per risonanza detto ione enolato. Generalmente, per formare l'enolato con resa del 100%, si usano basi forti e stericamente ingombrate, come la litio diisopropilammide (LDA). Qual è il motivo per dover usare una base stericamente impedita?

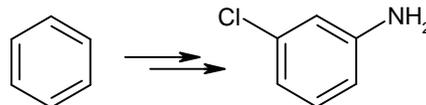


- A) impedire che possa attaccare il carbonio carbonilico e agisca solo nei confronti dell'idrogeno
 B) evitare che venga coordinata dall'ossigeno carbonilico
 C) evitare eventuali reazioni di ossidazione dell'azoto basico
 D) impedire l'effetto solvatante che ne ridurrebbe la basicità

45. Soluzione

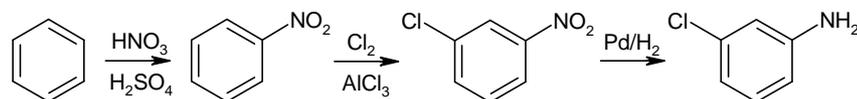
Una base forte e ingombrata come LDA non può agire come nucleofilo attaccando il carbonio carbonilico, ma agisce solo come base (pK_a 36) strappando l'idrogeno in posizione alfa del chetone (pK_a 20). (Risposta A)

46. Qual è sequenza di reazioni che permette di ottenere la *m*-cloroanilina a partire dal benzene?



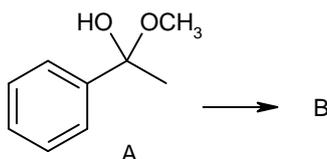
- A) clorurazione, nitrurazione, riduzione
 B) amminazione, clorurazione
 C) nitrurazione, riduzione, clorurazione
 D) nitrurazione, clorurazione, riduzione

46. Soluzione



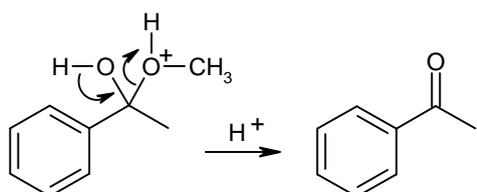
Il secondo passaggio sfrutta l'effetto meta orientante e disattivante del nitro-gruppo per alogenare in meta solo una volta. (Risposta D)

47. Il trattamento del semiacetale A con acqua debolmente acida porta alla formazione del composto B che dà una risposta negativa al saggio di Tollens. Indicare la motivazione del saggio negativo:



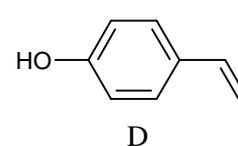
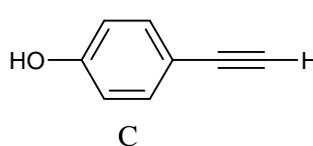
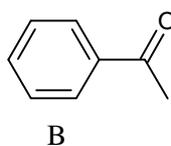
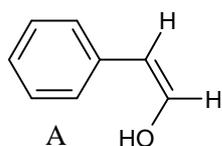
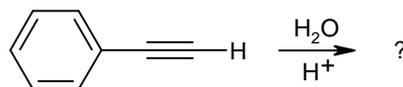
- A) il composto A viene ossidato ad acido carbossilico che non può reagire con Ag(I)
 B) il composto A viene idrolizzato a chetone che non può essere ossidato dall' Ag(I)
 C) il composto A viene idrolizzato ad aldeide che, essendo aromatica, è molto stabile e non viene ossidata dall' Ag(I)
 D) la reazione con acqua debolmente acida non avviene in quanto è necessario un acido concentrato

47. Soluzione

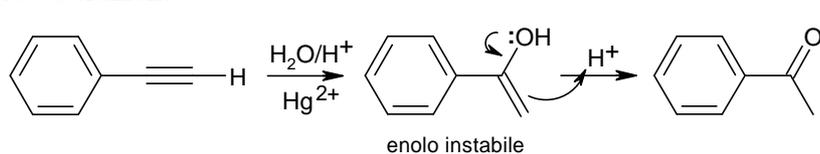


L'idrolisi del semiacetale forma acetofenone. I chetoni sono resistenti all'ossidazione anche con ossidanti forti come CrO_3 . Con un ossidante debole come Ag^+ (reattivo di Tollens) non si ossidano. Il saggio resta negativo. (Risposta B)

48. Indicare quale composto si forma per idratazione dell'etnilbenzene (o fenilacetilene).

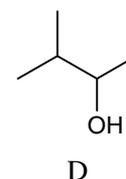
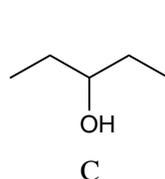
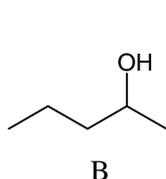
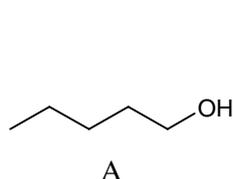


48. Soluzione



L'idratazione dell'alchino (catalizzata da Hg^{2+}) porterebbe alla formazione dell'alcol vinilico (enolo), ma questo è instabile e per tautomeria cheto-enolica forma il chetone. (Risposta B)

49. Un composto organico X, achirale, ha formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Per ossidazione controllata con CrO_3 in piridina forma un composto Y, di formula bruta $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, che non reagisce col reattivo di Tollens e per riduzione con NaBH_4 ridà lo stesso composto X di partenza. Indicare il composto X.



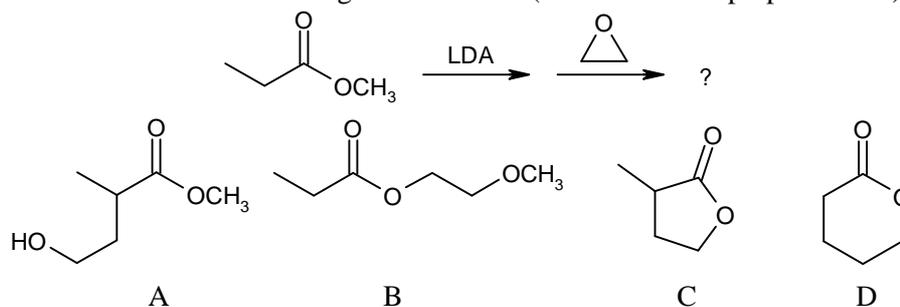
49. Soluzione

I composti B e D sono chirali e vanno esclusi.

Il composto A trattato con CrO_3 in piridina a -78°C (ossidazione controllata) si ossida fino ad aldeide, ma questa poi reagirebbe col reattivo di Tollens (formando un acido carbossilico) quindi anche A va escluso.

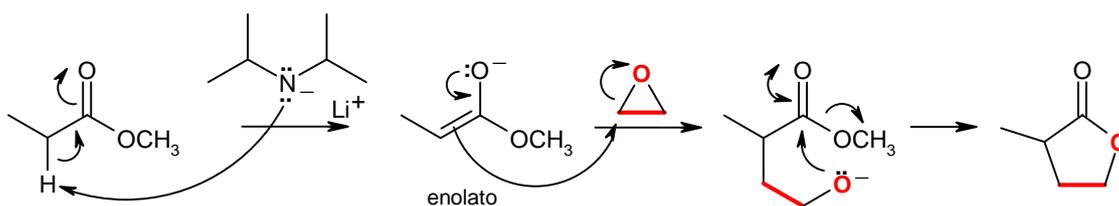
Resta il composto C che, ossidato in modo controllato, forma il chetone butan-3-one. Questo non si ossida con l' Ag^+ del reattivo di Tollens e per riduzione con NaBH_4 forma l'alcol di partenza. (Risposta C)

50. Indicare il prodotto che si ottiene dalla seguente reazione (LDA: litio diisopropilammide).



50. Soluzione

Il reattivo LDA è una base forte (pK_a 36) e impedita stericamente che strappa al 100% l'H in alfa (pK_a 25) dell'estere di partenza senza attaccare il carbonile. Si ottiene, come intermedio, un anione enolato che attacca l'epossido con una reazione S_N2 di apertura di anello. Si forma la molecola A che però, non è isolabile perchè, in ambiente basico, ha l'ossigeno negativo che può fare un attacco nucleofilo al carbonile dell'estere in una reazione di transesterificazione intramolecolare che forma l'estere ciclico C. (Risposta C)



SCI – Società Chimica Italiana

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato (non sono soluzioni ufficiali)

Sono state fatte minime correzioni al testo originale della prova.

Si è introdotta una casualità nelle risposte.