

Giochi della Chimica 2026

Fase nazionale – Classe C – Soluzioni guidate

1. Durante una titolazione acido forte-base forte, uno studente non avvinca la buretta con la soluzione titolante (NaOH) ma la risciacqua solo con acqua distillata prima di riempirla. Indicare l'effetto sul volume di NaOH misurato al punto equivalente rispetto al volume che si sarebbe misurato avvinando la buretta.

- A) il volume di viraggio è più basso
 B) il volume di viraggio è più alto
 C) non si ha nessun effetto significativo
 D) l'effetto dipende dalla concentrazione dell'acido

1. Soluzione

Le gocce di acqua distillata rimaste dentro la buretta dopo il lavaggio si uniscono alla soluzione titolante diluendola leggermente. Il volume di soluzione titolante necessario per arrivare al viraggio sarà leggermente maggiore di quello corretto. (Risposta B)

2. Qual è il numero di ossidazione del carbonio nella molecola di acido formico?

- A) +3 B) +2 C) -3 D) -2

2. Soluzione

Nell'acido formico (HCOOH), la carica formale degli atomi di ossigeno è -4, quella degli atomi di idrogeno è +2, quindi il carbonio ha N.O. +2 (la molecola è neutra). (Risposta B)

3. Qual è il pH di una soluzione 10^{-7} mol/L di KOH?

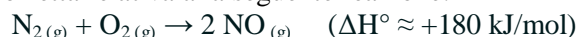
- A) 13,0 B) 6,8 C) 7,2 D) 7,0

3. Soluzione

Quando la concentrazione di KOH è inferiore a 10^{-6} M, per determinare la concentrazione di $[\text{OH}^-]$ in soluzione bisogna tener conto anche della dissociazione spontanea dell'acqua che produce una concentrazione 10^{-7} M di OH^- e H^+ . La concentrazione totale di OH^- , quindi, è maggiore di 10^{-7} M dovuta al solo KOH.

In prima approssimazione $[\text{OH}^-] \approx 2 \cdot 10^{-7}$ M, quindi $\text{pOH} \approx 6,7$ ($\text{pH} \approx 7,3$). (Risposta C)

4. Individuare l'affermazione corretta relativa alla seguente reazione:



- A) la K_{eq} ha un valore molto grande
 B) la K_{p} è numericamente diversa dalla K_{c}
 C) non si possono fare previsioni su come varia la K_{eq} con la temperatura
 D) anche variando la T, il processo non potrà mai avere una costante di equilibrio maggiore di uno

4. Soluzione

In questa reazione il numero di moli non varia ($2 \text{ mol} \rightarrow 2 \text{ mol}$) quindi ΔS è molto piccolo.

La variazione di entalpia, invece, è grande ($\Delta H^\circ \approx +180 \text{ kJ/mol}$) e la reazione è fortemente endotermica.

La variazione di energia libera standard ΔG° , quindi, è influenzata soprattutto dal ΔH° .

Si avrà quindi: $\Delta G^\circ > 0$ e $K_{\text{eq}} < 1$ ($\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$). La reazione a 298 K è sfavorita ($K_{\text{eq}} < 1$).

Dato che vale $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, il ΔG può diventare meno sfavorevole ad elevate T dove la componente $-T\Delta S$ può contrastare ΔH .

Dato, però, che ΔS è molto piccolo, anche ad elevate temperature non si avrà mai $\Delta G < 0$ e $K_{\text{eq}} > 1$. (Risposta D)

5. L'idrogeno molecolare agisce normalmente da riducente ma in alcuni casi può agire da ossidante. Indicare con quale dei seguenti metalli può comportarsi da ossidante.

- A) Fe B) Pd C) Na D) Ag

5. Soluzione

L'idrogeno H_2 può agire da ossidante con i metalli che hanno un potenziale minore di zero, quindi soprattutto col sodio Na ($E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,7 \text{ V}$), ma anche col ferro Fe ($E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$). (Risposta C?)

6. Valutare, nell'ordine, quale delle seguenti affermazioni è vera (V) o falsa (F):

- i) il catalizzatore è coinvolto nel processo catalitico
 - ii) il catalizzatore aumenta la quantità di prodotti presenti all'equilibrio
 - iii) il catalizzatore diminuisce l'energia di attivazione di una reazione
- A) F, V, F
 B) V, V, V
 C) V, F, V
 D) F, F, V

6. Soluzione

Il catalizzatore partecipa alla reazione chimica: (i) vera.

Il catalizzatore non cambia le energie di reagenti e prodotti quindi il ΔG non varia e non varia la K_{eq} : (ii) falsa.

Il catalizzatore offre un diverso percorso di reazione con energia di attivazione minore : (iii) vera. (Risposta C)

7. Una reazione è all'equilibrio quando:

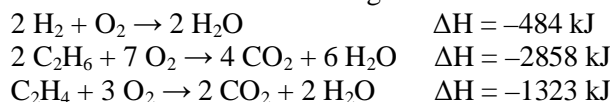
- A) $\Delta H_r = \Delta S_r$
 B) $\Delta S_r = 0$
 C) $\Delta G_r = 0$
 D) $\Delta H_r = 0$

7. Soluzione

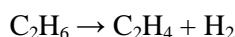
Una reazione, a T e P costanti, è all'equilibrio se $\Delta G = 0$.

(Risposta C)

8. Conoscendo il ΔH delle seguenti reazioni di combustione, in fase gassosa:



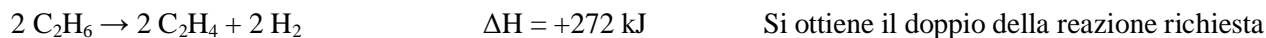
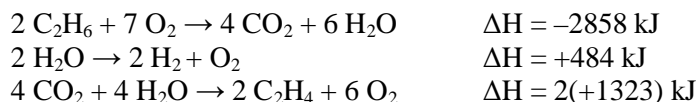
indicare il ΔH della seguente reazione:



- A) +136 kJ
 B) +272 kJ
 C) -136 kJ
 D) -272 kJ

8. Soluzione

Per ottenere la reazione data si deve sommare la seconda reazione con l'inverso della prima e della terza (doppia).



Dividendo per 2 si ottiene: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \quad \Delta H = +136 \text{ kJ/mol}$ (Risposta A)

9. Mettere in ordine di energia reticolare crescente i seguenti composti ionici supponendo che abbiano tutti lo stesso tipo di reticolo cristallino.

- A) NaBr < KI < NaCl < LiCl < LiF
 B) KI < NaBr < NaCl < LiCl < LiF
 C) NaCl < NaBr < LiF < LiCl < KI
 D) NaCl < LiCl < KI < NaBr < LiF

9. Soluzione

L'energia reticolare è l'energia liberata nella reazione di formazione del cristallo a partire dagli ioni allo stato gassoso. Dipende dalla forza di attrazione elettrostatica tra gli ioni, quindi l'energia reticolare aumenta con la carica degli ioni e diminuisce con le loro dimensioni in accordo con la legge dell'attrazione elettrostatica.

L'energia reticolare massima è quella in cui i cationi sono piccoli ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$) e in cui anche gli anioni sono piccoli ($\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$), quindi $\text{LiF} > \text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{KI}$. (Risposta B)

10. Una reazione chimica ha $\Delta H^\circ = -20,0 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S^\circ = +50,0 \text{ J/mol}$. Considerate le seguenti affermazioni sulla reazione, in condizioni standard:

- (i) la reazione è esotermica,
 (ii) la reazione è accompagnata da una diminuzione del disordine nel sistema,
 (iii) la reazione avviene in maniera spontanea.

Dire, nell'ordine, quali sono vere (V) e quali false (F).

- A) V, V, F B) F, V, F C) F, F, V D) V, F, V

10. Soluzione

Dato che $\Delta H^\circ < 0$ ($-20,0 \text{ kJ/mol}$), la reazione è esotermica in condizioni standard: (i) vera

Dato che $\Delta S^\circ > 0$ ($+50,0 \text{ J/mol K}$), la reazione avviene con aumento del disordine. (ii) falsa

Il ΔG° vale: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -20000 - 298 \cdot 30 < 0$, la reazione è spontanea: (iii) vera. (Risposta D)

11. Indicare l'affermazione ERRATA.

- A) la reazione dello ione H^- in acqua è una reazione sia acido-base, sia redox
 B) l'idruro di boro reagisce con l'acqua formando idrogeno e acido borico
 C) Li e Be sono caratterizzati da un'elettronegatività molto minore di quella di H, e i relativi idruri non liberano in soluzione ioni H^+ bensì ioni H^- , più accentuato nel caso di Li che di Be
 D) gli idruri dei metalli alcalini sono covalenti

11. Soluzione

La prima reazione è: $\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ è acido-base perché consuma H^+ ; è redox perché H^- si ossida ad H^0 (OK).

La seconda reazione è $\text{BH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{B(OH)}_3$ (OK)

Li e Be sono meno elettronegativi di H (2,1) a causa delle piccole dimensioni di H, quindi, LiH e BeH_2 possono liberare ioni H^- . (OK)

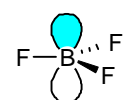
Dato che l'elettronegatività diminuisce nel gruppo dei metalli alcalini scendendo sotto il litio, anche gli idruri di sodio e potassio (NaH, KH) sono ionici e non covalenti (D errata). (Risposta D)

12. Indicare, tra le seguenti specie, quelle con geometria planare: IF_4^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , BF_3

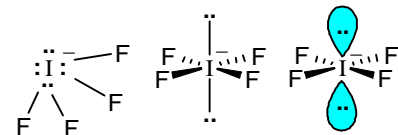
- A) IF_4^- ; HPO_4^{2-}
 B) SO_4^{2-} ; BF_3
 C) IF_4^- ; BF_3
 D) HPO_4^{2-} ; SO_4^{2-}

12. Soluzione

Osservando che HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} sono specie tetraedriche, si possono escludere le risposte A, B, D.



BF_3 è una molecola facilmente classificabile come planare perché il boro ha solo tre elettroni di valenza e, quindi, attorno a sé, ha solo tre coppie di elettroni di legame che si dispongono nel piano con angoli di 120° . Sul boro resta un orbitale $2p\pi$ vuoto perpendicolare al piano molecolare che rende BF_3 un acido di Lewis (accettore di elettroni).



Anche IF_4^- è una specie planare come si vede da una veloce analisi usando la teoria VSEPR. Lo ione I^- ha 8 elettroni di valenza. Quattro elettroni vengono impiegati per legare i 4 atomi di fluoro, restano 4 elettroni che costituiscono 2 coppie di non legame. Le coppie di elettroni da sistemare attorno allo iodio sono 6 (4 di legame + 2 di non legame) e si dispongono ad ottaedro regolare.

Le due coppie di non legame (più ingombranti) si dispongono nelle due posizioni assiali (lontane tra loro). Nelle 4 posizioni della base quadrata si legano i 4 atomi di fluoro. (Risposta C)

13. Disporre in ordine di forza acida i seguenti ossiacidi degli alogeni.

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

13. Soluzione

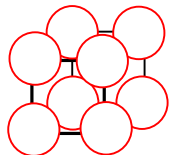
Questi acidi sono tanto più forti quanto più riescono a stabilizzare la carica negativa che resta sull'ossigeno dopo la perdita di H^+ (formando XO^-). L'acido che ha l'atomo più elettronegativo legato all'ossigeno stabilizza meglio la carica negativa. Quindi la specie più acida è quella con Cl, seguita da quelle con Br e I. (Risposta A)

14. 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) $2,500 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ B) $3,957 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ C) $2,103 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ D) $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

14. Soluzione

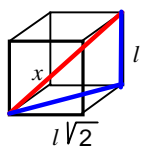
La massa molare di CsI vale: $132,91 + 126,90 = 259,81 \text{ g/mol}$. Dato che la densità è una proprietà intensiva, sia il cristallo di CsI, sia la cella elementare devono avere la stessa densità.



In una struttura cubica a corpo centrato vi è un atomo al centro del cubo e poi vi sono 8 atomi sui vertici del cubo (sfere bianche qui a lato). Ognuno di questi 8 atomi, però, è condiviso da 8 cubi adiacenti (4 sotto e 4 sopra), quindi solo $1/8$ di ognuno di questi atomi è interno al cubo. In totale gli atomi sui vertici che si trovano interni al cubo sono $8 \cdot 1/8 = 1$ atomo.

In totale all'interno della cella cubica corpo centrata ci sono 2 atomi.

Nel caso del sale CsI possiamo considerare che l'atomo al centro sia lo ione I^- e l'atomo ai vertici sia lo ione Cs^+ (o viceversa, è lo stesso). La distanza del legame ionico Cs-I è la metà della diagonale x del cubo.



La diagonale x del cubo (rossa) si ottiene dal teorema di Pitagora sul triangolo che ha per cateti il lato ℓ del cubo e la diagonale della faccia $\ell\sqrt{2}$ (blu):

$$x^2 = \ell^2 + 2\ell^2 \quad x^2 = 3\ell^2 \quad \text{quindi} \quad x = \ell\sqrt{3}$$

La massa di una molecola CsI vale: $\text{MM}/N_A = 259,81/6,022 \cdot 10^{23} = 4,314 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

La densità vale: $d = m/V = m/\ell^3$ da cui: $\ell^3 = m/d$ $\ell^3 = 4,314 \cdot 10^{-22}/4,511 = 9,564 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

Da cui: $\ell = 4,573 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. La diagonale x del cubo vale: $x = \ell\sqrt{3} = 4,573 \cdot 10^{-8} \sqrt{3} = 7,92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

La lunghezza del legame ionico è la metà della diagonale x : $7,92 \cdot 10^{-8}/2 = 3,96 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. (Risposta B)

15. A $123 \text{ }^\circ\text{C}$ il PCl_5 si decompone per formare PCl_3 e Cl_2 , con $K_c = 0,022$. In un recipiente chiuso sono inizialmente presenti solo PCl_5 e Cl_2 entrambi alla concentrazione di $1,0 \text{ mol/L}$. Indicare le concentrazioni di PCl_5 , PCl_3 e Cl_2 che si trovano nel recipiente scaldato a $123 \text{ }^\circ\text{C}$, all'equilibrio.

- A) $1,113 \text{ mol/L}$, $0,993 \text{ mol/L}$, $0,993 \text{ mol/L}$ B) $0,979 \text{ mol/L}$, $0,021 \text{ mol/L}$, $1,021 \text{ mol/L}$
C) $0,71 \text{ mol/L}$, $0,29 \text{ mol/L}$, $1,29 \text{ mol/L}$ D) $0,065 \text{ mol/L}$, $0,3 \text{ mol/L}$, $1,13 \text{ mol/L}$

15. Soluzione

La reazione è: $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$,

inizio 0 1,0 1,0

fine x $1,0-x$ $1,0-x$ $K_c = [\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]/[\text{PCl}_5] = (1-x)^2/x = 0,022$

Dato che K_c è molto piccola, quasi tutto il PCl_3 si trasformerà in PCl_5 che quindi avrà una concentrazione poco inferiore a 1 M . La sola risposta coerente è la B (senza fare calcoli).

Se vogliamo risolvere matematicamente, dalla relazione: $(1-x)^2/x = 0,022$ si ha:

$1 + x^2 - 2x = 0,022x$ $x^2 - 2,0022x + 1 = 0$ da cui: $x = 0,954 \text{ M}$. (Risposta B)

16. Una soluzione di HCl (circa $0,1 \text{ mol/L}$) viene standardizzata con una soluzione a titolo noto di Na_2CO_3 (standard primario). Qual è la reazione di standardizzazione corretta?

- A) $2 \text{ HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{ NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
B) $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
C) $2 \text{ HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{ NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$
D) $4 \text{ HCl} + 2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4 \text{ NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

16. Soluzione

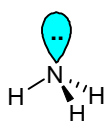
Nella titolazione di HCl con Na_2CO_3 , la reazione non si ferma al primo equivalente di Na_2CO_3 formando bicarbonato (NaHCO_3 pK_a 8,3), ma anche il bicarbonato reagisce con HCl formando CO_2 . (Risposta A)

17. Indicare la base di Lewis nella seguente reazione:



- A) NH_3 B) H^+ C) NH_4^+ D) nessuna delle altre risposte

17. Soluzione



La base di Lewis è NH_3 : dona un doppietto di elettroni all'orbitale vuoto di H^+ (acido di Lewis) formando NH_4^+ . (Risposta A)

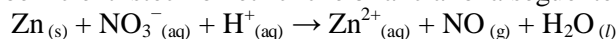
18. Una soluzione ha un'assorbanza $A = 0,80$ in una cuvetta da $\ell = 1,0$ cm. Sapendo che il coefficiente di estinzione molare ϵ vale $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, calcolare la concentrazione c della soluzione

- A) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ B) $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ C) $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ D) $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

18. Soluzione

Dalla legge di Beer $A = \epsilon \ell C$ si ottiene: $C = A/\epsilon \ell$ $C = 0,8/(400 \cdot 1,0) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. (Risposta B)

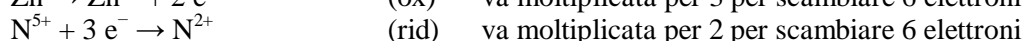
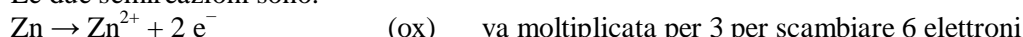
19. Indicare la sequenza dei coefficienti stechiometrici che bilanciano la seguente reazione:



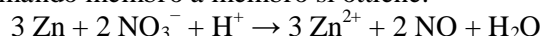
- A) 2, 3, 8, 2, 3, 4
 B) 3, 2, 4, 3, 2, 4
 C) 3, 2, 8, 3, 2, 4
 D) 2, 3, 3, 2, 2, 3

19. Soluzione

Le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 3 e per 2 e sommando membro a membro si ottiene:



Completando il bilanciamento si ottiene:

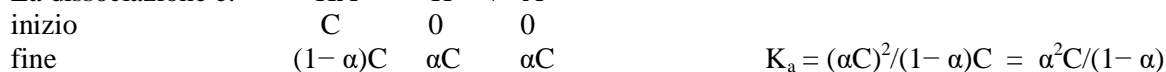


20. Una soluzione $0,045 \text{ mol/L}$ di un acido debole HA è dissociata al 3,7%. Calcolare il valore della costante di dissociazione dell'acido e il pH della soluzione.

- A) $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$; pH = 3,52
 B) $K_a = 3,6 \cdot 10^{-4}$; pH = 4,55
 C) $K_a = 5,3 \cdot 10^{-3}$; pH = 2,70
 D) $K_a = 6,4 \cdot 10^{-5}$; pH = 2,78

20. Soluzione

La dissociazione è:



$$K_a = 0,037^2 \cdot 0,045/(1-0,037)$$

$$K_a = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = \alpha C = 0,037 \cdot 0,045 = 0,01665 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,78.$$

(Risposta D)

21. Il mescolamento di due gas, tra loro inerti, porta sempre alla formazione di:

- A) una soluzione solo se i gas hanno molecola monoatomica
 B) un composto gassoso
 C) una soluzione
 D) una miscela eterogenea

21. Soluzione

Due gas inerti sono sempre solubili, quindi formano una soluzione. (Risposta C)

22. Quando si riscalda un gas in un recipiente chiuso e dalle pareti rigide si verifica sempre:

- A) un aumento del numero di molecole
 B) una diminuzione di volume
 C) una diminuzione dell'energia cinetica
 D) un aumento di pressione

22. Soluzione

Quando si riscalda un gas in un recipiente chiuso e dalle pareti rigide, si ha $V = \text{cost}$

Quindi la legge dei gas diventa: $P = nRT/V$ con N , R e V costanti, quindi: $P = kT$

La pressione P aumenta in modo direttamente proporzionale alla temperatura T .

(Risposta D)

23. Una reazione chimica non catalizzata a 300 K ha una costante cinetica $k = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$. Indicare il suo ordine di reazione.

- A) 0 B) 1 C) 2 D) 3

23. Soluzione

La velocità di una reazione ha le dimensioni M/s (moli/L consumate al secondo). In questo problema, la costante cinetica ha le dimensioni M/s, quindi nella legge cinetica non devono comparire concentrazioni (ordine zero).

In una reazione del primo ordine si ha: $v = k [A]$ da cui $k = v/[A]$ $[k] = (\text{M/s})/\text{M} = 1/\text{s}$ (non coincide)

In una reazione di ordine zero si ha: $v = k$ da cui $k = v$ $[k] = \text{M/s}$ (OK). (Risposta A)

24. Quale reazione NON è tipica degli alcheni?

- A) addizione di alogeni
B) formazione di aloidrine
C) ozonolisi
D) eliminazione di H_2O

24. Soluzione

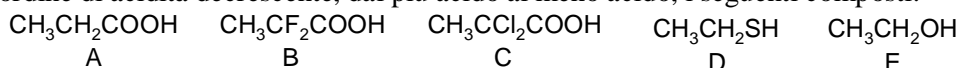
Gli alcheni danno reazioni di addizione di alogeni al doppio legame.

Gli alcheni, reagendo con alogeni e acqua, formano aloidrine.

Gli alcheni, reagendo con ozono, si spezzano in corrispondenza del doppio legame in una reazione di ozonolisi.

Gli alcheni non contengono gruppi OH (non sono alcoli), quindi non possono eliminare H_2O . (Risposta D)

25. Mettere in ordine di acidità decrescente, dal più acido al meno acido, i seguenti composti:



- A) B, C, A, E, D B) C, A, D, E, B C) A, B, C, E, D D) B, C, A, D, E

25. Soluzione

L'acido più forte è quello con l'atomo più elettronegativo (F) sul carbonio alfa: $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{COOH}$

Segue l'acido con un cloro in alfa: $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$

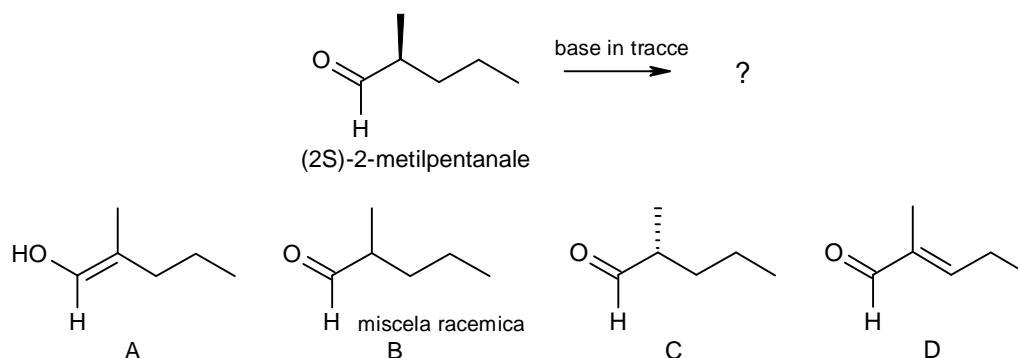
Poi viene il semplice acido carbossilico che comunque è più acido di alcoli e tioli: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

Il tiolo è più acido di un alcol come H_2S è più acido di H_2O : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$.

Il composto meno acido è l'alcol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

(Risposta D)

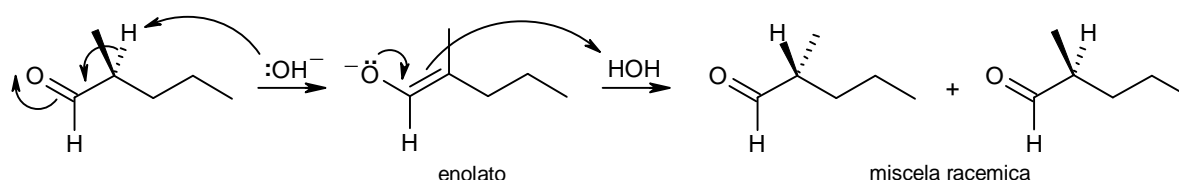
26. Indicare il prodotto principale della seguente reazione.



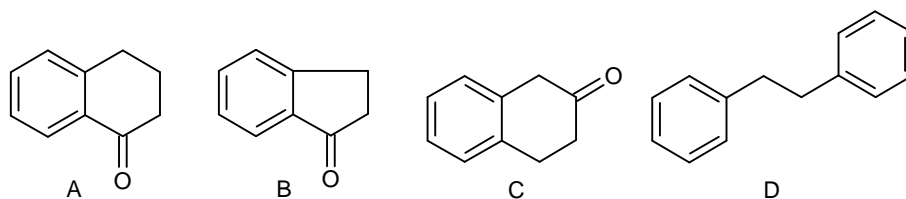
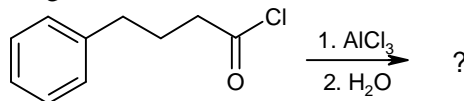
26. Soluzione

In ambiente leggermente basico può avvenire la tautomeria cheto-enolica che fa perdere la purezza ottica alla molecola chirale provocandone la racemizzazione dato che l'enolato intermedio è planare e otticamente inattivo.

Una concentrazione maggiore di base avrebbe prodotto quantità maggiori di enolato innescando la reazione di addizione aldolica. (Risposta B)

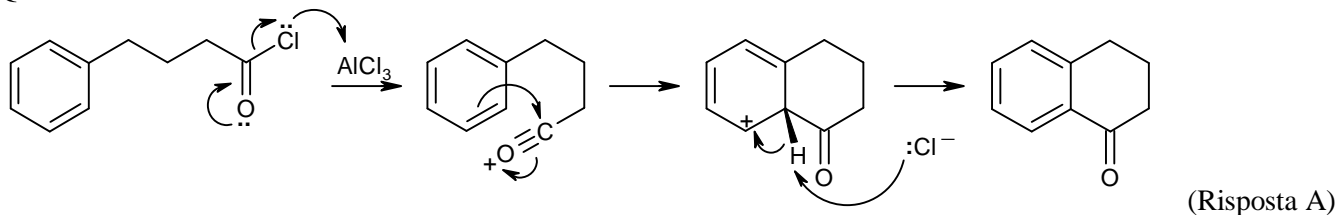


27. Qual è il prodotto principale della seguente reazione?

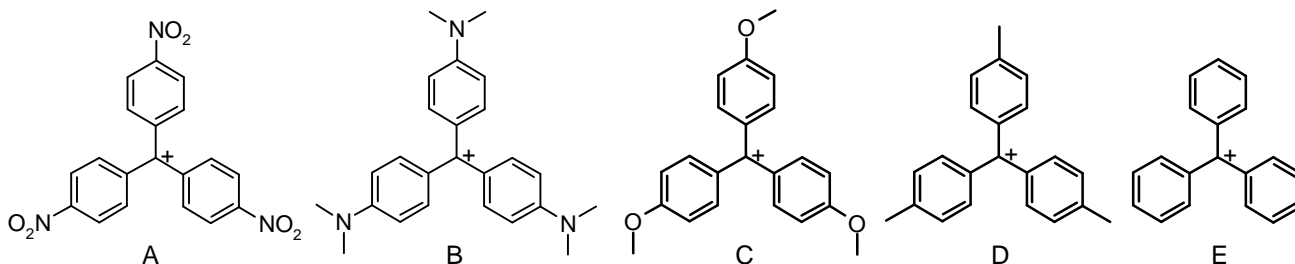


27. Soluzione

Questa è un'acilazione di Friedel-Crafts intramolecolare che realizza un nuovo anello di 6 atomi di carbonio.



28. Disporre in ordine di stabilità crescente i seguenti carbocationi derivati del trifenilmetano.



A) A, D, E, C, B B) A, E, D, B, C C) A, E, D, C, B D) A, E, C, B, D

28. Soluzione

Rispetto al carbocatione di riferimento trifenilmetile (E), il composto con i nitro-gruppi sostituenti (A) è il solo meno stabile perché i nitrogruppi sono elettron-attrattori e destabilizzano la carica +.

I composti B, C D sono più stabili perché possiedono gruppi elettron-donatori che stabilizzano la carica +.

Il più stabile è B che ha gruppi amminici sostituenti (poco elettronegativi e elettron-donatori per risonanza).

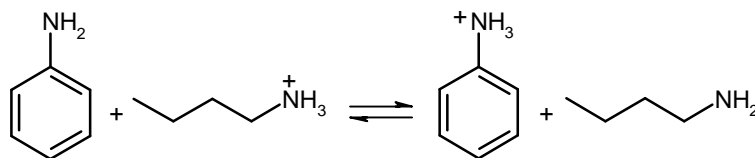
Poi viene C che ha gruppi metossi sostituenti (elettron-donatori per risonanza).

Infine viene D che ha gruppi metilici sostituenti (elettron-donatori per iperconiugazione).

La sequenza dal meno stabile al più stabile è quindi: A < E < D < C < B.

(Risposta C)

29. I valori di pK_a degli acidi coniugati di anilina e butilammina sono 4,6 e 10,6. Considerando il seguente equilibrio, quale affermazione NON è corretta?



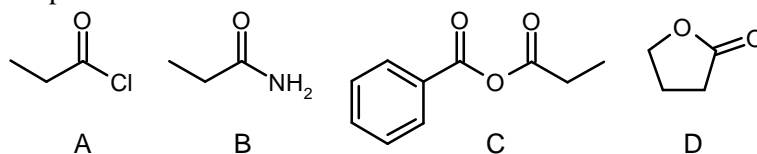
- A) l'equilibrio è spostato verso destra
 B) l'equilibrio è spostato verso sinistra
 C) il rapporto tra ioni anilinio e butilammonio è $1:10^6$
 D) la butilammina è una base più forte dell'anilina

29. Soluzione

Più alto è il pK_a , più forte è la base: bisogna arrivare ad un pH maggiore per strappare H^+ al suo acido coniugato. La butilammina è una base 10^6 volte più forte dell'anilina ($10^{10,6}/10^{4,6}$) quindi sarà la butilammina a catturare H^+ piuttosto dell'anilina e la reazione è spostata a sinistra. (A errata).

(Risposta A)

30. Disporre i seguenti composti in ordine di reattività decrescente nei confronti dell'idrolisi.

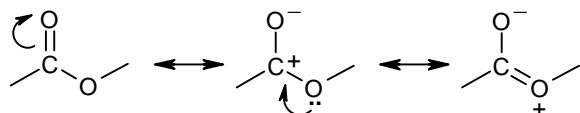


- A) A, D, C, B B) A, C, D, B C) C, A, D, B D) D, A, B, C

30. Soluzione



Il carbonile ha una parziale carica positiva sul carbonio a causa della risonanza tra le due forme limite mostrate qui a fianco.



Nei derivati degli acidi carbossilici, però, vi è una terza forma limite di risonanza perché c'è un sostituito (O, N, Cl) legato al carbonio del carbonile che può attenuare o aumentare la carica positiva sul carbonio.

La reattività dei derivati degli acidi carbossilici è tanto

maggiore quanto più grande è la carica positiva sul carbonio del carbonile.

La specie più reattiva è il cloruro acilico (A) perché il cloro è più elettronegativo del carbonio (ne aumenta la carica positiva), ma dona molto poco elettroni per risonanza (scarsa sovrapposizione tra orbitali pigroco 2p-3p).

La specie meno reattiva è l'ammide (B) che dona in modo efficace elettroni per risonanza al carbonile.

Tra le due specie rimaste, l'anidride (C) e l'estere (D), la specie più reattiva è l'anidride nella quale l'ossigeno centrale deve distribuire la sua donazione di elettroni per risonanza tra i due carbonili che così restano più positivi.

La sequenza di molecole dalla più reattiva è: cloruro > anidride > estere > ammidie.

(Risposta B)

31. Si vuole determinare la molarità di NaOH e di Na₂CO₃ in una soluzione mediante una titolazione acido-base. Una prima aliquota di 25,0 mL della soluzione è titolata con 40,0 mL di HCl 0,100 mol/L usando come indicatore fenolftaleina. Una seconda aliquota di 50,0 mL della soluzione è titolata con 40,0 mL di HCl 0,300 mol/L usando come indicatore metilarancio. Indicare le due concentrazioni.

- A) [NaOH] = 8,0 · 10⁻² M; [Na₂CO₃] = 4,0 · 10⁻² M
 B) [NaOH] = 8,0 · 10⁻² M; [Na₂CO₃] = 8,0 · 10⁻² M
 C) [NaOH] = 4,0 · 10⁻² M; [Na₂CO₃] = 8,0 · 10⁻² M
 D) [NaOH] = 4,0 · 10⁻² M; [Na₂CO₃] = 4,0 · 10⁻² M

31. Soluzione

Usando come indicatore fenolftaleina la titolazione termina a pH 9 e si sarà titolato sia NaOH che il primo equivalente di Na₂CO₃.

Le moli totali di NaOH e Na₂CO₃ coincidono con quelle di HCl: $n = MV = 0,100 \cdot 40,0 = 4,0$ mmol

La concentrazione complessiva di NaOH e Na₂CO₃ è: $n/V = 4,0/25,0 = 0,16$ M (compatibile solo con B).

Usando come indicatore metilarancio, la titolazione termina a pH 4,5 e si saranno titolati sia NaOH sia entrambi gli equivalenti di Na₂CO₃.

Gli equivalenti totali sono: $n = MV = 0,300 \cdot 40,0 = 12$ mmol

Questi corrispondono ad una concentrazione di: $n/V = 12/50 = 0,24$ M

Il secondo equivalente di Na₂CO₃ vale: $0,24 - 0,16 = 0,08$ M

Quindi [NaOH] = $0,16 - 0,08 = 0,08$ M; [Na₂CO₃] = 0,08 M.

(Risposta B)

32. Indicare il punto di congelamento dell'acqua contenuta in un bicchiere di 250 cm³ ($d = 1,00$ g/cm³) se in essa vengono sciolti 7,50 g di saccarosio, sapendo che la K_{cr} di H₂O vale 1,86 °C kg mol⁻¹.

- A) -0,230 °C B) 0,340 °C C) -0,160 °C D) 0,190 °C

32. Soluzione

La formula bruta del saccarosio (glucosio + fruttosio - H₂O) è: $2 \cdot C_6H_{12}O_6 - H_2O = 2 \cdot 180 - 18 = 342$ g/mol.

Le moli di saccarosio sono: $n = m/MM = 7,5/342 = 0,02193$ mol.

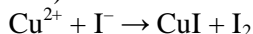
La molalità è: $n/kg = 0,02193/0,250 = 0,08772$ m

L'abbassamento crioscopico è: $\Delta T = K_{cr} m = 1,86 \cdot 0,08772 = 0,163$ °C

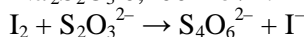
La temperatura di congelamento sarà quindi: -0,163 °C.

(Risposta C)

33. Un campione di 50 mL di una soluzione acquosa contenente ioni Cu^{2+} viene trattato con un eccesso di KI in ambiente acido. Avviene la reazione (da bilanciare):



Lo iodio prodotto viene titolato con 20,0 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,100 mol/L. Avviene la reazione (da bilanciare):

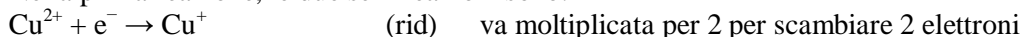


Indicare la concentrazione molare di Cu^{2+} .

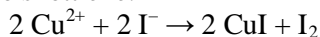
- A) 0,0200 mol/L B) 0,0400 mol/L C) 0,0800 mol/L D) 0,1000 mol/L

33. Soluzione

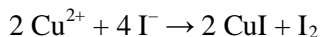
Nella prima reazione, le due semireazioni sono:



Moltiplicando per 2 e sommando membro a membro si ottiene:



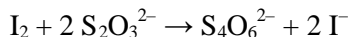
Completando il bilanciamento si ottiene



Nella seconda reazione, le due semireazioni sono:



Sommando membro a membro si ottiene:



Le moli di tiosolfato usate nella titolazione sono: $n = MV = 0,100 \cdot 20,0 = 2,00$ mmol

Quindi è stata titolata 1,00 mmole di I_2 . Questa corrisponde a 2,00 mmoli di Cu^{2+} nella prima reazione.

La concentrazione di Cu^{2+} nel campione era: $[\text{Cu}^{2+}] = n/V = 2,00/50 = 0,040$ M. (Risposta B)

34. Quale sorgente è più adatta per la regione UV dello spettro elettromagnetico?

- A) lampada al tungsteno alogena
B) lampada al deuterio
C) laser al He-Ne
D) lampada al sodio

34. Soluzione

La lampada al tungsteno emette nel visibile, la lampada al sodio emette luce monocromatica gialla.

La lampada a deuterio emette uno spettro continuo tra visibile e UV (400 - 180 nm) grazie ad un gas a bassa pressione di molecole di deuterio D_2 che si eccitano e in parte si dissociano per la scarica elettrica che attraversa il bulbo tra catodo e anodo. (Risposta B)

35. Una soluzione contiene due specie, X e Y. I due coefficienti di estinzione molare a 450 nm sono:

$\epsilon_X = 12000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon_Y = 4000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Il cammino ottico ℓ è 1 cm.

Calcolare l'assorbanza totale a 450 nm, sapendo che $C_X = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ e $C_Y = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

- A) 0,24 B) 0,44 C) 0,34 D) 0,14

35. Soluzione

L'assorbanza totale A è data dalla somma delle due assorbanze di X e Y.

$$A_X = \epsilon_X \ell C_X = 12000 \cdot 1 \cdot 2,0 \cdot 10^{-5} = 0,24$$

$$A_Y = \epsilon_Y \ell C_Y = 4000 \cdot 1 \cdot 5,0 \cdot 10^{-5} = 0,20.$$

$$\text{Quindi } A = 0,24 + 0,20 = 0,44 \quad (\text{Risposta B})$$

36. Uno studente esegue per via pHmetrica (a 25 °C) la titolazione di 25,0 mL di una soluzione di un acido forte 0,100 mol/L con una base forte. Calcolando la derivata prima (dpH/dV) si osserva un massimo a 24,8 mL di titolante. Qual è la concentrazione del titolante?

- A) 0,0968 mol/L B) 0,121 mol/L C) 0,0801 mol/L D) 0,101 mol/L

36. Soluzione

Il punto di flesso della curva è quello di massima pendenza e indica il punto equivalente.

Le moli di acido forte sono: $n = MV = 0,100 \cdot 25,0 = 2,50$ mmol e coincidono con le moli di base forte

La concentrazione di base forte è: $M = n/V = 2,50/24,8 = 0,101$ M. (Risposta D)

37. La costante di cella in conduttimetria dipende principalmente da:

- A) natura chimica della soluzione analizzata
- B) area degli elettrodi e distanza tra di essi
- C) concentrazione degli ioni in soluzione
- D) frequenza della corrente alternata

37. Soluzione

La costante di cella in conduttimetria dipende da area degli elettrodi e distanza tra di essi. (Risposta B)

38. Qual è la funzione principale della fiamma o del fornello di grafite in AAS?

- A) separare gli elementi presenti nel campione
- B) ionizzare completamente l'analita
- C) trasformare l'analita in atomi liberi
- D) amplificare il segnale ottico

38. Soluzione

Nella fiamma (e nel fornello) dell'assorbimento atomico il campione liquido diventa un aerosol gassoso che contiene soprattutto atomi liberi neutri allo stato fondamentale che assorbono la luce prodotta dalla lampada a catodo cavo. Nella fiamma, però, vi sono anche piccole quantità di ioni e atomi eccitati (Risposta C)

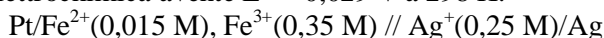
39. Quale fase stazionaria è adatta per l'analisi di anioni in cromatografia a scambio ionico?

- A) resina con gruppi $-\text{SO}_3^-$
- B) resina con gruppi $-\text{COO}^-$
- C) resina con gruppi $-\text{NH}_3^+$
- D) silice modificata apolare

39. Soluzione

Gli anioni del campione possono essere trattenuti e quindi separati da una resina a scambio ionico se questa contiene gruppi con carica positiva, quindi gruppi ammonio. (Risposta C)

40. E' data la seguente cella elettrochimica avente $E^\circ = 0,029 \text{ V}$ a 298 K:



Indicare il potenziale E di cella a 298 K e la spontaneità della reazione.

- A) +0,09 V (non spontanea)
- B) -0,09 V (spontanea)
- C) +0,09 V (spontanea)
- D) -0,09 V (non spontanea)

40. Soluzione

La reazione di cella è: $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$

Il potenziale di cella ΔE è dato da: $\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = E^\circ + 0,059 \log 0,25 = E^\circ - 0,0355$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ + 0,059 \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = E^\circ + 0,059 \log(0,35/0,015) = E^\circ + 0,0807$$

$$\text{Quindi: } \Delta E = \Delta E^\circ - 0,0355 - 0,0807 = \Delta E^\circ - 0,1162 = 0,029 - 0,1162 \quad \Delta E = -0,087 \text{ V}$$

Il potenziale dell'argento è sceso ed è diventato inferiore a quello del ferro, quindi Fe^{3+} si riduce e Ag si ossida.

La reazione procede verso sinistra (non è spontanea) e ΔE è negativo. (Risposta D)

41. In un esperimento si scalda all'ebollizione l'acqua (0,5 L) contenuta in un pallone da 1 L, si interrompe il riscaldamento e si tappa il pallone. Immediatamente cessa l'ebollizione dell'acqua. Però portando il pallone, per un istante, sotto un getto d'acqua fredda, l'ebollizione riprende con vivacità per un certo tempo. Questo perché:

- A) il raffreddamento brusco abbassa la temperatura di ebollizione dell'acqua
- B) l'acqua fredda fa condensare un po' di vapore, fa diminuire la pressione di questo e l'acqua ricomincia a bollire anche a temperatura più bassa
- C) il pallone tappato è un sistema chiuso e pertanto non segue tutte le leggi della fisica
- D) il raffreddamento diminuisce il calore latente di evaporazione e l'acqua bolle con maggior facilità

41. Soluzione

L'acqua fredda fa condensare un po' di vapore, questo fa diminuire la pressione all'interno del pallone. Dato che la temperatura di ebollizione a pressione ridotta è minore di 100 °C, l'acqua ricomincia a bollire anche a temperatura più bassa. Questo consuma calore latente di ebollizione fino a quando l'acqua si raffredda al di sotto della temperatura di ebollizione. (Risposta B)

42. La reazione di sintesi dell'ammoniaca $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightarrow 2 NH_{3(g)}$ è termodinamicamente spontanea a 298 K ma non a temperature più alte. In questa reazione, a 298 K:

- A) ΔG , ΔH e ΔS sono tutte positive
 B) ΔG e ΔH sono positive ma ΔS è negativa
 C) ΔG e ΔS sono negative e ΔH è positiva
 D) ΔG , ΔH e ΔS sono tutte negative

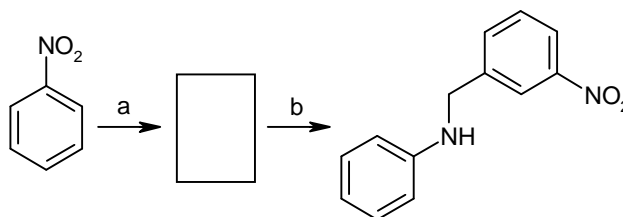
42. Soluzione

Se la reazione è spontanea a 298 K significa che la variazione di energia libera di reazione è negativa ($\Delta G < 0$)

Se, all'aumentare della temperatura, la reazione si sposta a sinistra, significa che è esotermica ($\Delta H < 0$)

Dato che da 4 molecole gassose se ne formano solo due, significa che il disordine diminuisce e quindi l'entropia è sfavorevole ($\Delta S < 0$). (Risposta D)

43. Si consideri la sequenza di reazioni riportata sotto. Indicare quali sono le possibili condizioni (a e b sulle frecce di reazione) tra quelle proposte.

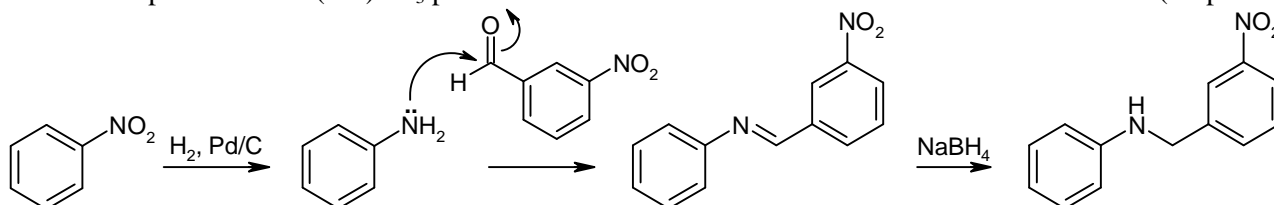


- A) a: H_2 , Pd/C; b: I) 3-nitrobenzaldeide, II) $NaBH_4$
 B) a: CrO_3 , H^+ ; b: I) 3-nitrobenzaldeide, II) $NaBH_4$
 C) a: H_2 , Pd/C; b: I) 3-nitrotoluene, II) $NaOCH_3$
 D) a: H^+ , Pd/C; b: I) 3-nitrotoluene, II) H^+

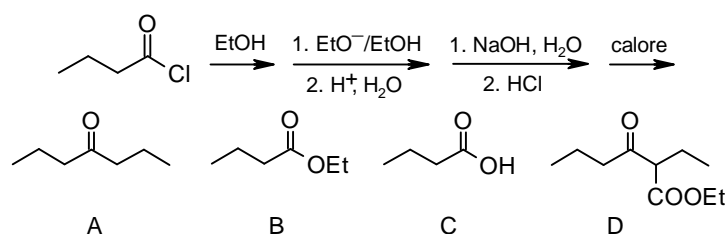
43. Soluzione

Il nuovo legame C–N si realizza con un'amminazione riduttiva. La reazione inizia con la riduzione del nitrobenzene ad anilina. Questa reagisce col gruppo aldeidico della 3-nitrobenzaldeide formando un'immina.

Nel passaggio finale l'immina viene ridotta ad ammina secondaria con $NaBH_4$. Spesso al posto di $NaBH_4$ si usa un riducente più blando $Na(CN)BH_3$ per ridurre l'immina senza ridurre l'aldeide. (Risposta A)

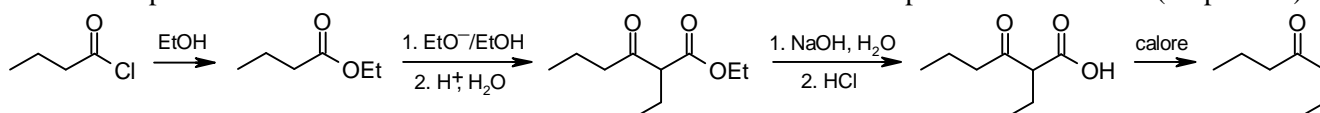


44. Individuare il prodotto che si ottiene al termine della seguente serie di reazioni.

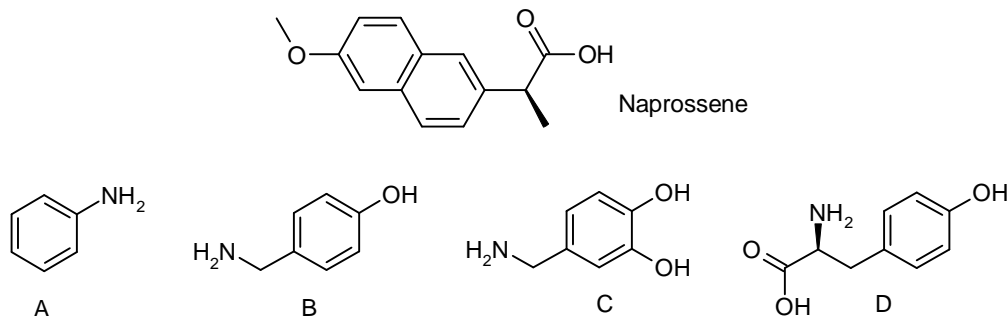


44. Soluzione

La reazione inizia con la sintesi dell'estere etilico dell'acido butanoico (butanoato di etile). Poi si realizza una condensazione di Claisen che unisce due molecole di estere formando inizialmente un beta-chetoestere che viene idrolizzato e poi decarbossilato. Si ottiene un chetone a 7 atomi di carbonio: eptan-4-one. (Risposta A)



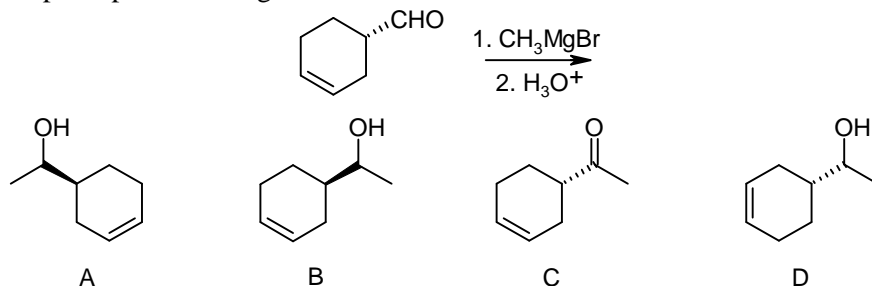
45. L'enantiomero S del naprossene inibisce gli enzimi COX-1 e COX-2, mentre l'enantiomero R ha un'elevata tossicità epatica. Di conseguenza, il naprossene è commercialmente disponibile solo nella forma enantiomerica S pura. Sfortunatamente la sintesi dà luogo ad una miscela racemica. Quale delle seguenti basi si potrebbe impiegare per separare i due enantiomeri mediante ricristallizzazione?



45. Soluzione

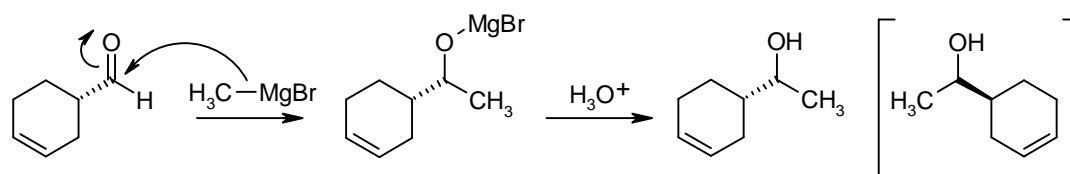
Per separare i due enantiomeri (R e S) di un acido chirale si può formare un sale con una base otticamente attiva come quella della molecola D (S). Si ottengono due sali diversi RS e SS che avranno solubilità diverse in acqua o in soluzioni acqua/etanolo e così si possono separare per ricristallizzazione. Dal sale puro SS si può poi recuperare l'acido (S)-naprossene otticamente puro. (Risposta D)

46. Qual è il prodotto principale della seguente reazione?



46. Soluzione

In questa reazione un aldeide reagisce con un reattivo di Grignard per formare un alcol superiore cioè un alcol con una catena di atomi di carbonio più lunga. La reazione non interessa il carbonio stereogenico che mantiene la configurazione S iniziale. (Risposta A)

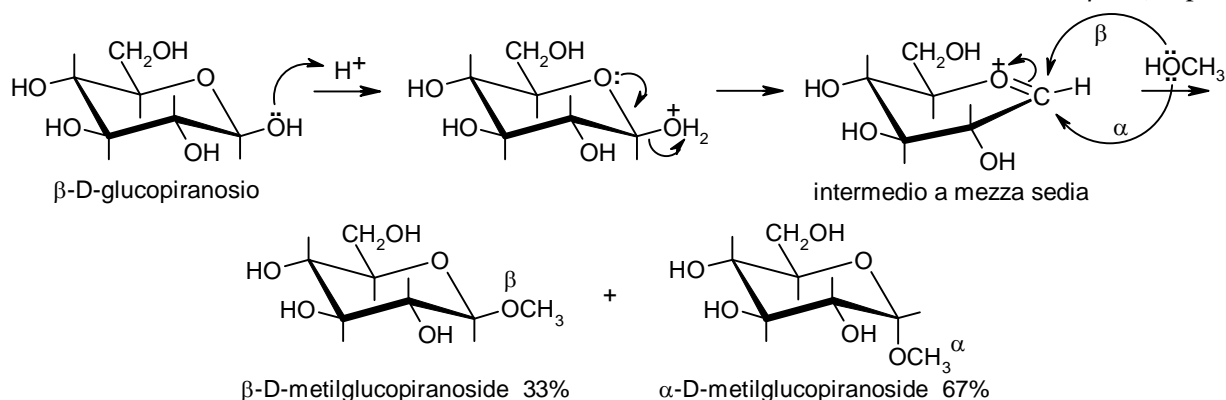


47. Dalla reazione del β -D-glucopiranosio con MeOH in presenza di HCl si ottiene:

- A) una miscela di α e β metil-D-glucopiranoside B) solo β metil-D-glucopiranoside
C) una miscela di α e β metil-D-glucofuranoside D) metil-tetra-O-metil- β -D-glucopiranoside

47. Soluzione

Dopo l'attacco del metanolo sull'intermedio a mezza sedia, si ottiene una miscela di anomeri α e β . (Risposta A)



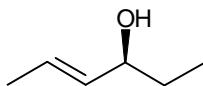
48. Indicare i componenti strutturali caratteristici dell'ATP.

- A) gruppo fosfato, D-deossiribosio e una base purinica
- B) gruppo trifosfato, D-ribosio e una base pirimidinica
- C) gruppo trifosfato, D-ribosio e una base purinica
- D) gruppo trifosfato, D-deossiribosio e una base pirimidinica

48. Soluzione

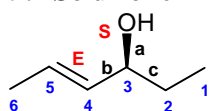
ATP (Adenosina Tri Fosfato) contiene il gruppo trifosfato (tre gruppi fosfato uniti da legame anidridico), il D-ribosio (come l'RNA) e l'adenina, una base azotata purinica (a doppio anello). (Risposta C)

49. Assegnare il nome IUPAC alla molecola:



- A) (4S,2E)-es-2-en-4-olo
- B) (3S,4E)-es-4-en-3-olo
- C) (3R,4E)-es-4-en-3-olo
- D) (4S,2Z)-es-2-en-4-olo

49. Soluzione



La catena principale è di sei carboni (esano), va numerata a partire da destra per assegnare il numero più basso (3) all'OH, il gruppo funzionale principale.

Senza il doppio legame la molecola sarebbe esan-3-olo

Col doppio legame in posizione 4 diventa es-4-en-3-olo

Il doppio legame è di tipo trans (quindi 4E). La rotazione al carbonio stereogenico è a sinistra (3S).

Il nome completo diventa: (3S,4E)-es-4-en-3-olo.

(Risposta B)

50. Gli eteri semplici più usati come solventi in un tipico laboratorio di chimica organica sono il dietilere, il tetraidrofurano e il diossano. L'esposizione alla luce e all'aria può, nel tempo, portare alla formazione di significative quantità di perossidi organici, che sono esplosivi. Dunque, la distillazione dei suddetti eteri deve essere condotta con particolare cautela. Con la soluzione acquosa acida di quale sale si usa lavare gli eteri prima di distillarli?

- A) FeSO_4
- B) KMnO_4
- C) NaClO
- D) Na_2SO_4

50. Soluzione

Si deve lavare l'etere con una soluzione acquosa di un sale riducente per degradare i perossidi, quindi si fanno dei lavaggi in imbuto separatore con una soluzione di FeSO_4 . In presenza di perossidi, il Fe^{2+} si ossida a Fe^{3+} colorando di giallo la soluzione, mentre i perossidi si riducono ad alcoli (Risposta A)

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato