

## Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 1990

### Fase nazionale - Problemi a risposta aperta

Frascati, 3 giugno 1990

### Chimica Fisica 1 - (50 punti)

L'ozono subisce la decomposizione ad ossigeno molecolare, catalizzata da diossido di carbonio. Per studiare la cinetica di tale decomposizione vengono misurate le variazioni di pressione che si hanno in miscele contenenti inizialmente ozono e diossido di carbonio alla temperatura di 50 °C. I risultati di due diversi esperimenti sono i seguenti:

	Exp. 1 : [CO <sub>2</sub> ] = 0,01 mol L <sup>-1</sup>	Exp. 2 : [CO <sub>2</sub> ] = 0.005 mol L <sup>-1</sup>
Tempo (min)	P <sub>totale</sub> (10 <sup>5</sup> Pa)	P <sub>totale</sub> (10 <sup>5</sup> Pa)
0	0,533	0,399
30	0,599	0,440
60	0,633	0,466
120	non rilevata	0,500
∞	0,666	0,533

A) Qual è l'ordine apparente di reazione (rispetto all'ozono) nell'esperimento 1?  
Calcolare K<sub>app</sub>

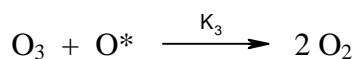
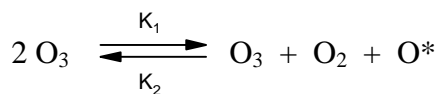
B) Assumendo che la legge di velocità sia del tipo:  $\frac{d[O_3]}{dt} = -K[O_3]^a [CO_2]^b$

quali sono i valori di *a* e *b*?

Calcolare K

C) Sapendo che il valore di K si quadruplica passando da 50 °C a 60 °C, dedurre qual è l'energia di attivazione della reazione.

D) E' stato proposto che, in assenza di diossido di carbonio, il meccanismo di decomposizione sia:



Dedurre la legge di velocità, utilizzando l'approssimazione dello stato stazionario.

## Chimica Fisica 2 - (30 punti)

L'acroleina, o 2-propenale ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ), è liquida a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e 1,0 bar.

- A) Calcolare l'entalpia standard di formazione dell'acroleina a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , dalla sua reazione di combustione
- B) Calcolare la stessa entalpia standard di formazione, utilizzando le energie di legame
- C) Interpretare la differenza che si osserva tra questi due valori

Sono disponibili i seguenti dati :

$$\Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{acroleina}) = -1628,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{acroleina}) = 20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{subl}}(\text{C}) = 717,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Energie di legame in  $\text{kJ mol}^{-1}$ :

H-H : 434,7 ; O-O : 494,9 ; C-H : 413,8 ; C-C : 346,9 ; C=C : 614,5 ; C=O : 727,3.

## Chimica Analitica 1 - (40 punti)

La fluorite,  $\text{CaF}_2$ , è scarsamente solubile in acqua ( $K_{\text{ps}} = 2,5 \cdot 10^{-11}$ ).

L'acido fluoridrico è un acido relativamente debole ( $\text{p}K_{\text{a}} = 3,2$ ).

- A) Calcolare la solubilità di  $\text{CaF}_2$  in acqua
- B) Scrivere la relazione che esiste tra la solubilità e la concentrazione idrogenionica della soluzione
- C) Calcolare la solubilità di  $\text{CaF}_2$  rispettivamente a  $\text{pH} = 1$  e a  $\text{pH} = 3,2$  e trarre le conclusioni circa la sua solubilità in un mezzo acido.

## Chimica Analitica 2 - (40 punti)

La conduttività di una soluzione di acido propanoico  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  è  $\chi = 61,6 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$

La conduttanza molare a diluizione infinita del propanoato sodico è  $\Lambda^\circ = 86 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$

- A) Calcolare il  $\text{p}K_{\text{a}}$  dell'acido propanoico ( $\Lambda^\circ_{\text{HCl}} = 426,2 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  ;  $\Lambda^\circ_{\text{NaCl}} = 126,2 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ )

### Chimica Analitica 3 - (70 punti)

Si conoscono i seguenti potenziali standard:

$$E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,68 \text{ V} \quad \text{e} \quad E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$$

- A) Gli ioni  $\text{Au}^+$  sono stabili in soluzione acquosa?
- B) Quale concentrazione di  $\text{Au}^+$  ci si può attendere in una soluzione  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  di  $\text{Au}^{3+}$ ?

In presenza di un eccesso di un anione  $\text{X}^-$ , gli ioni  $\text{Au}^+$  formano ioni complessi  $\text{AuX}_2^-$  (con costante di dissociazione  $K_1$ ), gli ioni  $\text{Au}^{3+}$  formano ioni complessi  $\text{AuX}_4^-$  (con costante di dissociazione  $K_2$ ).

- C) Quale condizione devono soddisfare  $K_1$  e  $K_2$  perchè lo ione  $\text{AuX}_2^-$  sia stabile?
- D) Quali conclusioni si possono trarre circa la stabilità dello ione  $\text{AuX}_2^-$  nei seguenti casi:
- |                            |                    |                    |
|----------------------------|--------------------|--------------------|
| $\text{X}^- = \text{Br}^-$ | $\text{pK}_1 = 12$ | $\text{pK}_2 = 32$ |
| $\text{X}^- = \text{CN}^-$ | $\text{pK}_1 = 38$ | $\text{pK}_2 = 56$ |

- E) Cosa accade quando una lamina d'oro viene in contatto con una soluzione acquosa di KCN 1 M saturata con  $\text{O}_2$ ?  
( $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = -1,23 \text{ V}$ ;  $\text{pK}_a(\text{HCN}) = 9,4$ )

## Chimica Generale 1 - (60 punti)

A) Si consideri la geometria delle molecole  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{XeF}_2$ , secondo la teoria VSEPR.

A1) Indicare il numero delle coppie elettroniche di valenza e la loro disposizione intorno all'atomo centrale

A2) Fare uno schizzo della forma (o delle forme) possibili per ciascuna molecola

A3) Se sono possibili più forme per la stessa molecola, indicare la più probabile tenendo conto della diversa repulsione delle coppie di elettroni leganti rispetto alle coppie di elettroni non leganti.

B) Si considerino ora i triagenuri di fosforo.

B1) Indicare e giustificare la forma geometrica della molecola  $\text{PX}_3$  con  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .

B2) Indicare il valore massimo dell'angolo  $\text{XPX}$

B3) Ragionando sul volume delle coppie leganti in vicinanza del fosforo, prevedere la variazione dell'angolo  $\text{XPX}$  andando da  $\text{X} = \text{F}$  ad  $\text{X} = \text{I}$

B4) Spiegare perché l'angolo  $\text{HPH}$  nella fosfina  $\text{PH}_3$  è inferiore all'angolo  $\text{XPX}$  negli alogenuri di fosforo

## Chimica Biologica 1 - (100 punti)

L'acido piruvico,  $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ , e l'acido lattico,  $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$ , hanno rispettivamente  $\text{pK}_a = 2,5$  e  $\text{pK}_a = 3,9$ .

Per dosare il piruvato, presente contemporaneamente al lattato in un estratto cellulare in esame, si utilizza la reazione di ossido-riduzione tra le coppie:

- 1) piruvato (pyr) / lattato (lac)  $E^{\circ} = -0,19 \text{ V}$   
2)  $\text{NAD}^+ / \text{NADH}, \text{H}^+$   $E^{\circ} = -0,32 \text{ V}$

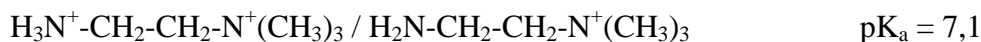
nelle condizioni di riferimento biologiche, cioè condizioni standard a 298 K e  $\text{pH} = 7$ . Il metodo si basa sulla determinazione della concentrazione di NADH per via spettrofotometrica in luce UV

A) Scrivere la semireazione di riduzione per ciascuna delle coppie 1) e 2)

B) Scrivere la reazione di ossido-riduzione tra queste due coppie nel senso in cui avviene spontaneamente nelle condizioni di riferimento biologiche

C) Scrivere l'espressione e calcolare il valore della costante di equilibrio K di questa reazione di ossido-riduzione, nelle condizioni standard biologiche a  $\text{pH} = 7$  e 298 K

Il dosaggio del piruvato si effettua a  $\text{pH} = 7$  in una soluzione  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  di tampone "colamina" la cui coppia acido-base è:

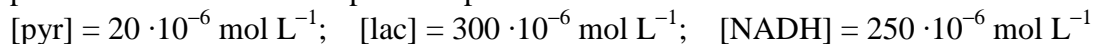


D) Calcolare le quantità necessarie a preparare 500 mL di questa soluzione  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  a partire dal cloruro  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$  solido (M.M. =  $138,5 \text{ g mol}^{-1}$ ) e da una soluzione di acido cloridrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

E) Per dosare il piruvato nella soluzione tampone a  $\text{pH} = 7$  si aggiunge un forte eccesso di NADH, in rapporto al piruvato stesso, più una quantità catalitica di enzima lattico deidrogenasi a 298 K. Raggiunto l'equilibrio, si determina la diminuzione della concentrazione di NADH.

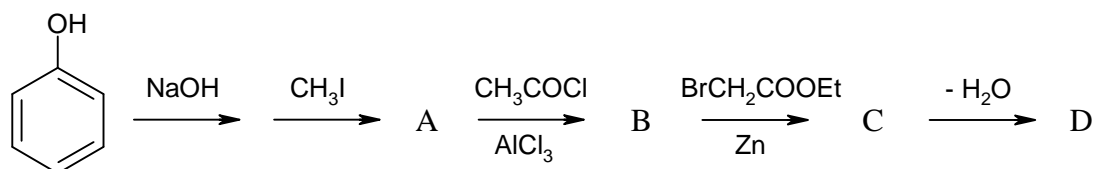
E1) Scrivere la reazione di ossido-riduzione nel senso utilizzato per il dosaggio

E2) Considerando che le concentrazioni iniziali generalmente utilizzate, a  $\text{pH} = 7$ , sono quelle appresso indicate, giustificare perché all'equilibrio la diminuzione di concentrazione di NADH permette di determinare il piruvato presente.

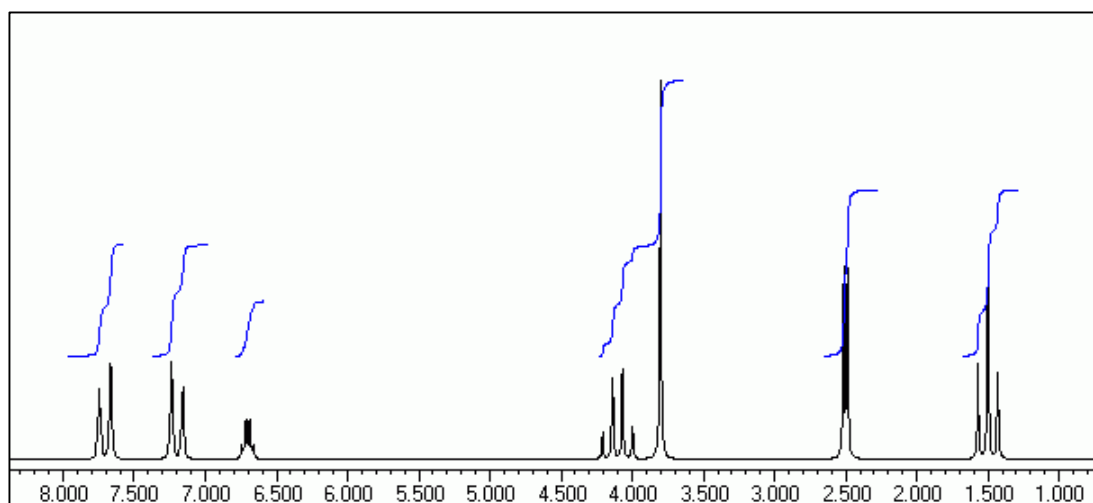


## Chimica Organica 1 - (100 punti)

Il fenolo, trattato con idrossido di sodio e poi con ioduro di metile, fornisce un prodotto A. Questo, trattato a sua volta con cloruro di acetile in presenza di tricloruro di alluminio, porta prevalentemente ad un prodotto B. La reazione di B con bromoacetato di etile in presenza di zinco metallico fornisce il composto C che subisce una facile disidratazione per dare il prodotto finale D.



- A) Scrivere le strutture dei prodotti A, B, C, D
- B) Scrivere il meccanismo della trasformazione fenolo  $\rightarrow$  A e commentare se gli alcoli possono subire una analoga trasformazione
- C) Qual è il prodotto secondario che si ottiene nella trasformazione A  $\rightarrow$  B?
- D) Perché questo prodotto si forma in quantità minore?
- E) Dire qual è la caratteristica saliente che permette di distinguerlo da B, mediante spettroscopia NMR
- F) Con quale nome è conosciuta la trasformazione B  $\rightarrow$  C?
- G) Scrivere i passaggi salienti del meccanismo della trasformazione B  $\rightarrow$  C
- H) Interpretare i seguenti dati spettrali NMR del composto D



### Chimica Organica 2 - (40 punti)

Il cloro possiede due isotopi,  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$ , le cui abbondanze naturali sono rispettivamente 75,77% e 24,23%.

Analogamente, il bromo possiede gli isotopi  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$  con abbondanze naturali del 50,69% e 49,31% rispettivamente.

A) Calcolare la massa molare  $M(\text{Cl})$  sapendo che  $M(^{35}\text{Cl}) = 34,968853 \text{ g mol}^{-1}$  e che  $M(^{37}\text{Cl}) = 36,965903 \text{ g mol}^{-1}$

B) Calcolare la massa molare  $M(\text{Br})$  sapendo che  $M(^{79}\text{Br}) = 78,918336 \text{ g mol}^{-1}$  e che  $M(^{81}\text{Br}) = 80,916289 \text{ g mol}^{-1}$

C) Nello spettro di massa del bromobenzene, quanti saranno i picchi degli ioni molecolari? Quali saranno le loro intensità relative?

D) Si consideri il composto  $\text{RBrCl}$ , dove R è un gruppo di massa molare  $M = 146 \text{ g mol}^{-1}$

D1) Quanti saranno i picchi degli ioni molecolari?

D2) Quali saranno le loro abbondanze naturali?

D3) Ponendo arbitrariamente uguale a 100 l'intensità del picco dello ione molecolare di massa più bassa, quali saranno le intensità dei picchi degli ioni molecolari di massa più elevata?

### Chimica Organica 3 - (60 punti)

Il (4S)-6-idrossi-4-metilesan-2-one dà luogo in soluzione ad una miscela i cui componenti, A e B, sono otticamente attivi e possono dare mutarotazione. Il potere rotatorio specifico della soluzione, una volta raggiunto l'equilibrio, è di  $+66^\circ$ .

A) Scrivere la formula di proiezione di Fischer del (4S)-6-idrossi-4-metilesan-2-one

B) Disegnare i composti A e B, utilizzando formule conformazionali, e indicare la configurazione (R/S) dei carboni asimmetrici

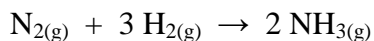
C) Dire in quale relazione stereochimica sono tra loro A e B

D) Sapendo che i poteri rotatori specifici di A puro e B puro sono rispettivamente di  $+89^\circ$  e  $+23^\circ$ , dire quale dei due composti è termodinamicamente più stabile

E) Considerando che i sostituenti presenti in A e B hanno all'incirca lo stesso ingombro sterico, dire qual è il composto A e qual è il composto B, giustificando la differenza di stabilità.

## Chimica Inorganica 1 - (80 punti)

L'equilibrio di sintesi dell'ammoniaca in fase gassosa è:



L'entalpia libera standard è data dalla formula  $\Delta G^\circ_{\text{T}} = -92,2 + \text{T} \cdot 198,7 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$   
con  $\Delta H^\circ_{298} = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\circ_{298} = -198,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

A) Giustificare il valore negativo di  $\Delta S^\circ_{298}$ . La reazione è esotermica o endotermica? Giustificare la risposta.

B) Calcolare la varianza di questo equilibrio. L'industria avrà una ampia scelta di parametri? Suggestire alcune possibilità

C) Nella pratica si opera ad una pressione di 200 bar ed a temperatura relativamente bassa di 400-500 °C, sebbene in queste condizioni si renda indispensabile l'uso di un catalizzatore. Giustificare tali scelte.

D) Considerando una miscela iniziale costituita unicamente di  $n$  moli di azoto per 1 mole di idrogeno, che porta all'equilibrio a  $2t$  moli di ammoniaca :

D1) Stabilire la legge di azione di massa in funzione delle frazioni molari

$x_{(\text{NH}_3)}$ ,  $x_{(\text{N}_2)}$ ,  $x_{(\text{H}_2)}$

e in funzione di  $n$  e  $t$ .

D2) Si desidera che il valore di  $x_{(\text{NH}_3)}$  sia massimo. Da tali condizioni dedurre la relazione

$$\frac{dx_{(\text{N}_2)}}{dn} + \frac{dx_{(\text{H}_2)}}{dn} = 0$$

D3) Stabilire la relazione che esiste tra  $x_{(\text{N}_2)}$  e  $x_{(\text{H}_2)}$

SCI – Società Chimica Italiana

Digitalizzato da

Prof. Mauro Tonellato - ITIS Natta - Padova