

## Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 1991 Fase nazionale - Problemi a risposta aperta

Frascati, 11 giugno 1991

### Chimica Generale 1 - (50 punti)

Un metallo "Me" presenta, nei suoi composti con ossigeno, stati di ossidazione da +2 a +5. Gli ossidi MeO ed Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hanno carattere basico mentre Me<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ed Me<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hanno carattere anfotero. Infatti, l'ossido Me<sub>2</sub>O<sub>5</sub> si scioglie in soluzioni basiche formando ioni MeO<sub>4</sub><sup>3-</sup> che possono dare polianioni al diminuire del pH; sciogliendosi in HNO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a caldo forma ioni MeO<sub>2</sub><sup>+</sup> e reagendo con HCl dà MeOCl<sub>2</sub> e cloro gassoso. I campioni di tale ossido presentano generalmente una leggera carenza di ossigeno combinato e cioè corrispondono alla formula:

Me<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub> dove  $x < 0,2$ .

Considerando un campione dell'ossido Me<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub> del peso di 2,648 g che, disciolto in acido solforico, viene titolato con 41,3 mL di una soluzione di Ce(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 0,1 M, dire:

- A) qual è il metallo Me
- B) qual è la formula corrispondente alla composizione del campione

### Chimica Generale 2 - (20 punti)

E' noto che certe sostanze, come l'idrochinone, hanno la capacità di legare, durante la cristallizzazione, molecole come SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, HBr e gas nobili.

I composti ottenuti hanno approssimativamente la composizione (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>X, dove X è una delle specie sopraindicate.

- A) specificare il termine con cui vengono indicati i composti di questo tipo
- B) spiegare come le specie X sono contenute nel reticolo cristallino dell'idrochinone
- C) citare una o più sostanze, diverse dall'idrochinone, in grado di formare lo stesso tipo di composti

### Chimica Generale 3 - (30 punti)

L'idrossido di calcio, usato per la malta da costruzione, ha una limitata solubilità in acqua:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,3 \cdot 10^{-6} (\text{mol L}^{-1})^3.$$

Calcolare quante moli di Ca(OH)<sub>2</sub> si possono disciogliere in 1 L di:

- A) acqua
- B) una soluzione 0,1 M di NaOH
- C) una soluzione 0,1 M di Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- D) una soluzione contenente 0,2 mol L<sup>-1</sup> di NH<sub>3</sub>(aq) e 0,2 mol L<sup>-1</sup> di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(aq).  
(L'effetto sale può essere trascurato; si ammetta che il calcio non formi complessi con NH<sub>3</sub>)

### Chimica Inorganica 1 - (30 punti)

Un elemento X forma composti binari con boro, azoto ed ossigeno.

Il composto con boro contiene il 16,2% di B, quello con azoto il 19,7% di N ed, infine, quello con ossigeno il 29,7% di O.

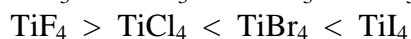
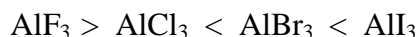
Le masse molecolari dei tre composti sono, NON nell'ordine, 54, 68 e 71 g mol<sup>-1</sup>

A) Mostrare come è possibile individuare l'elemento X senza conoscere la corrispondenza fra i composti e le masse molecolari indicate

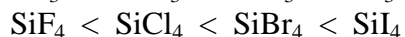
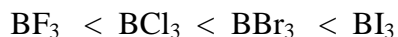
B) Fornire le formule molecolari dei tre composti

### Chimica Inorganica 2 - (20 punti)

La temperatura di ebollizione nelle seguenti serie di alogenuri varia come indicato: con Al e Ti:



mentre con B e Si:



A) Fornire una spiegazione del fenomeno

### Chimica Inorganica 3 - (50 punti)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  è uno tra i più noti sali del rame. Una soluzione che contiene 10 g di  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 250 mL di acqua ha un pH = 5,0 mentre il pH di una soluzione di  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  con la stessa concentrazione è uguale a 4,5.

A) Calcolare la concentrazione delle soluzioni

B) Spiegare il motivo della differenza dei valori dei pH delle due soluzioni

C) Attraverso le opportune relazioni matematiche giustificare il valore più elevato del pH della soluzione di  $\text{CuSO}_4$

D) Calcolare la costante di equilibrio della reazione



### Chimica Organica 1 - (30 punti)

Un composto organico A, otticamente attivo, fornisce per ossidazione energica un composto B otticamente inattivo.

Un composto C, che appartiene alla stessa classe di A, ed è anch'esso otticamente attivo, presenta un atomo di carbonio in meno di A e può essere ottenuto da quest'ultimo. La riduzione di C fornisce un composto D (37,0% di carbonio), otticamente inattivo, che per reazione con sodio svolge 2 moli di idrogeno per mole.

- A) Fornire le strutture dei composti A, B, C, D
- B) Suggestire un metodo per la trasformazione:  $A \rightarrow C$

### Chimica Organica 2 - (30 punti)

Un composto carbonilico A, di formula elementare  $C_6H_{12}O$ , per reazione con il reattivo di Grignard B, fornisce un composto C. Quest'ultimo, per trattamento con acido solforico concentrato a caldo, porta alla formazione di una miscela di idrocarburi isomeri (D) di formula elementare  $C_7H_{14}$ .

- A) Fornire, per il composto A, la struttura che porta al massimo numero di isomeri D
- B) Fornire le strutture di B e C e le condizioni della trasformazione:  $A + B \rightarrow C$
- C) Fornire (indipendentemente dalla probabilità di formazione) le strutture di tutti i possibili isomeri D

### Chimica Organica 3 - (40 punti)

Un composto organico A, con densità di vapore  $\rho = 4,5615 \text{ g L}^{-1}$  (in condizioni normali), perde una molecola d'acqua per trattamento con  $Al_2O_3$  e fornisce un prodotto B accompagnato da una piccola quantità di un secondo prodotto, C.

L'ozonolisi ( $O_3$  e poi  $H_2$  /cat.) di tale miscela porta all'ottenimento dei prodotti D, E, F; quest'ultimo deriva da C e NON riduce il reattivo di Fehling-Trommer.

Il trattamento della miscela di prodotti D, E ed F con idrossilammina porta alla formazione di tre ossime sulle quattro teoricamente possibili.

- A) Fornire le strutture dei composti A, B, C, D, E, F
- B) Spiegare la formazione del composto C
- C) Fornire la struttura delle quattro possibili ossime
- D) Considerando che la formazione di ossime è fortemente influenzata da fattori sterici, suggerire quale ossima non si forma.

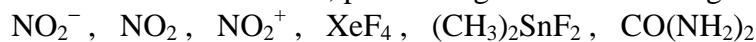
### Chimica Fisica 1 - (30 punti)

Per ottenere 1 mole di ioni  $\text{Cu}^{2+}$  per ionizzazione degli atomi liberi occorre un'energia di 746,2 kJ. La stessa quantità di ioni  $\text{Cu}^{2+}$  può essere ottenuta da cristalli di rame con un consumo di energia di soli 434,1 kJ.

- A) Dare una giustificazione per il diverso consumo di energia nei due processi
- B) Calcolare la minima lunghezza d'onda della luce necessaria ad ottenere ioni  $\text{Cu}^{2+}$  da 1 mole di rame in cristalli
- C) Un aumento di temperatura influenzerebbe sensibilmente la differenza di energia necessaria nei due processi citati ?

### Chimica Fisica 2 - (30 punti)

A) Utilizzando la teoria VSEPR, predire la geometria delle seguenti specie:



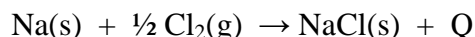
Predire anche le eventuali discordanze dei valori degli angoli di legame rispetto ai valori teorici.

### Chimica Fisica 3 - (40 punti)

Avendo a disposizione i seguenti dati (condizioni standard):

- Calore di sublimazione del sodio metallico,  $Q_{\text{sub}} = 108.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Energia di prima ionizzazione del sodio,  $E'_i = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Energia di seconda ionizzazione del sodio,  $E''_i = 4560 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Calore di dissociazione del cloro molecolare,  $Q_{\text{diss}} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Affinità elettronica del cloro,  $E_{\text{Cl}} = -363 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Energia reticolare di NaCl,  $E_{\text{crist}} = -774 \text{ kJ mol}^{-1}$

A) Calcolare il calore di reazione relativo alla seguente trasformazione:



B) Giustificare l'impossibilità della formazione del cristallo  $\text{NaCl}_2(\text{s})$  in condizioni standard (si assuma che l'energia reticolare sia quella stessa di  $\text{MgCl}_2$ ,  $E_{\text{crist}} = -2500 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

C) Eventualmente, in quali condizioni sarebbe possibile ?

D) Perché il massimo stato di ossidazione per gli elementi del gruppo IA del sistema periodico è +1, per quelli del gruppo IIA è +2 e così via ?

### Chimica Analitica 1 - (50 punti)

Una miscela (0,1204 g) di  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$  ed  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  viene trattata con 25 mL di una soluzione acida di permanganato di potassio, con un titolo di  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . L'eccesso di permanganato viene retrotitolato con 5 mL di una soluzione di solfato di ferro(II)  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ .

Un secondo campione della miscela, di peso identico al precedente, viene trattato con un eccesso di KI in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e lo iodio liberato viene titolato con 5 mL di una soluzione di solfato di idrazina  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  in carbonato di sodio.

A) Scrivere le equazioni di reazione relative a tutte le trasformazioni che avvengono

B) Calcolare la composizione in peso % della miscela

### Chimica Analitica 2 - (30 punti)

Si hanno due campioni identici di una miscela di  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ed NaI. Il primo viene titolato potenziometricamente con una soluzione di  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizzando come elettrodo indicatore un elettrodo di argento.

Il primo punto di equivalenza della titolazione si ottiene per aggiunta di 10 mL ed il secondo per aggiunta di 20 mL di soluzione di  $\text{AgNO}_3$ .

Al secondo campione vengono aggiunti 10 mL di una soluzione di permanganato di potassio  $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e 10 mL di acido solforico  $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ . La soluzione è poi diluita a 100 mL e vi vengono immersi due elettrodi rispettivamente di platino ed a calomelano saturo.

A) Calcolare il potenziale dell'elettrodo d'argento ai due punti di equivalenza della titolazione potenziometrica

B) Calcolare la f.e.m. della cella formata con i due elettrodi (platino e calomelano).

I valori di  $K_{ps}$  di  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ed  $\text{AgI}$  sono rispettivamente  $1 \cdot 10^{-11}$  e  $1 \cdot 10^{-8}$

I potenziali standard degli elettrodi sono:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$ ;

$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{calom}} = 0,248 \text{ V}$

### Chimica Analitica 3 - (20 punti)

Viene misurata l'assorbanza a due diverse lunghezze d'onda di tre soluzioni di pari concentrazione ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) di un acido organico debole monoprotico, rispettivamente in un tampone (pH = 9,20), in acido cloridrico e in idrossido di sodio acquoso. I risultati sono riportati in Tabella:

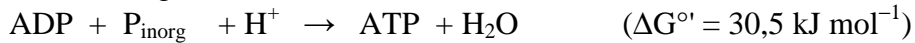
Soluzione in:	Assorbanza	
	$\lambda_1 = 285 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 346 \text{ nm}$
Tampone (pH = 9,20)	0,373	0,0981
HCl (aq)	0,309	0
NaOH (aq)	0,501	0,295

A) Calcolare il valore di pKa dell'acido organico

### Chimica Biologica 1 - (50 punti)

Gli enzimi della catena respiratoria possono essere ordinati secondo il potenziale di riduzione crescente, dal sistema  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{H}^+$ / $\text{NADH}$  con potenziale  $E^{\circ} = -0,32 \text{ V}$  al sistema  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$ / $\text{H}_2\text{O}$  il cui potenziale è  $E^{\circ} = 0,82 \text{ V}$ .

La riduzione dell'ossigeno comporta la cessione di considerevoli quantità di energia che viene successivamente utilizzata nel processo endotermico di fosforilazione ossidativa, cioè l'addizione di fosfato inorganico all'adenosina difosfato (ADP) con formazione di adenosina trifosfato (ATP):



A) Calcolare il rendimento energetico di tale processo, sapendo che la formazione di 3 moli di ATP richiede il trasferimento di 2 moli di elettroni e di protoni per mole di ossigeno atmosferico (risolvere il problema utilizzando solo i valori di energia libera)

SCI – Società Chimica Italiana  
Digitalizzato da  
Prof. Mauro Tonellato - ITIS Natta - Padova