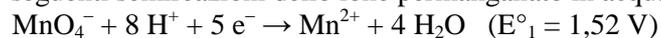


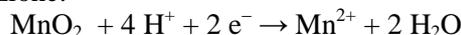
## Giochi della Chimica 1987

### Problemi risolti – Fase nazionale – Classi A, B, C

1. Sapendo i potenziali delle seguenti semireazioni dello ione permanganato in acqua a pH acido:



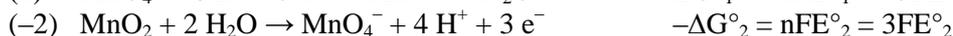
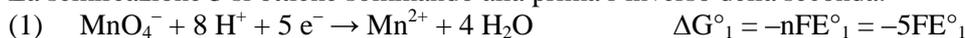
indicare il valore di  $E^\circ_3$  della semireazione:



- A)  $-0,17 \text{ V}$       B)  $+0,17 \text{ V}$       C)  $-1,26 \text{ V}$       D)  $+1,26 \text{ V}$

#### 1. Soluzione

La semireazione 3 si ottiene sommando alla prima l'inverso della seconda:



Il  $\Delta G^\circ$  della semireazione 3 si ottiene dalla somma dei due  $\Delta G^\circ$  delle due semireazioni che la compongono.

$$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_1 + (-\Delta G^\circ_2) \quad \text{quindi:} \quad -2FE^\circ_3 = -5FE^\circ_1 + 3FE^\circ_2 \quad \text{da cui:}$$

$$E^\circ_3 = (5/2)E^\circ_1 - (3/2)E^\circ_2 \quad E^\circ_3 = 2,5 \cdot 1,52 - 1,5 \cdot 1,69 = 1,26 \text{ V.} \quad (\text{Risposta D})$$

2. Quale gruppo di sostanze, a  $10^\circ \text{C}$ , presenta tutti i componenti allo stato liquido?

- A)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Br}_2$   
 B)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_4$   
 C)  $\text{S}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$   
 D)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

#### 2. Soluzione

Nel gruppo A, a  $10^\circ \text{C}$ ,  $\text{NH}_3$  è gassosa (A errata)

Nel gruppo B, a  $10^\circ \text{C}$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{CH}_4$  sono gassosi (A errata)

Nel gruppo C, a  $10^\circ \text{C}$ ,  $\text{S}_8$  è solido (C errata)

Nel gruppo D, a  $10^\circ \text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  sono liquidi. (Risposta D)

3. Date le seguenti entalpie standard di formazione:

acido acetico ( $-500 \text{ kJ/mol}$ )

biossido di carbonio ( $-400 \text{ kJ/mol}$ )

acqua ( $-300 \text{ kJ/mol}$ )

il valore del  $\Delta H^\circ$  di combustione dell'acido acetico è:

- A)  $+900 \text{ kJ/mol}$       B)  $-900 \text{ kJ/mol}$       C)  $-200 \text{ kJ/mol}$       D)  $+200 \text{ kJ/mol}$

#### 3. Soluzione

La reazione è:  $\text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Per la legge di Hess:  $\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{prodotti}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{reagenti}}$

$$\Delta H^\circ = 2\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} + 2\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_f H^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad \Delta H^\circ = -800 - 600 + 500 = -900 \text{ kJ/mol.} \quad (\text{Risposta B})$$

...

7. Qui sono riportate le successive energie di ionizzazione, in  $\text{kJ/mol}$ , per un certo elemento X:

740   1500   7700   10500   13600   18000   21700

Quale ione forma l'elemento X reagendo con il cloro?

- A)  $\text{X}^{2-}$       B)  $\text{X}^+$       C)  $\text{X}^-$       D)  $\text{X}^{2+}$

#### 7. Soluzione

Esaminando le Energie di Ionizzazione si vede che il salto tra le prime due è basso, mentre tra la seconda e la terza il salto energetico è vistoso e poi gli aumenti si livellano. Quindi i primi due elettroni sono più facili da strappare e appartengono al livello esterno, mentre gli elettroni successivi sono del guscio interno.

L'elemento X ha configurazione  $ns^2$  ed è del secondo gruppo, come per esempio il calcio Ca.

Il calcio, reagendo con  $\text{Cl}_2$  si ossida e forma  $\text{CaCl}_2$  che contiene lo ione  $\text{Ca}^{2+}$ . (Risposta D)

8. Qual è il grado di dissociazione dell'acido acetico in acqua alla concentrazione di 0,25 mol/L? ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )
- A) 0,0021  
 B) 0,0084  
 C) 0,018  
 D) 0,084

### 8. Soluzione

La reazione è	$\text{HAc}$	$\rightarrow$	$\text{H}^+$	$+$	$\text{Ac}^-$	$K = [\text{H}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$
all'inizio (M)	0,25		0		0	
all'equilibrio (M)	$0,25(1-\alpha)$		$0,25\alpha$		$0,25\alpha$	$K = (0,25\alpha)^2/0,25(1-\alpha) = 0,25\alpha^2/(1-\alpha)$
Quindi:	$0,25\alpha^2 = K(1-\alpha)$		$0,25\alpha^2 + K\alpha - K = 0$			$0,25\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$
Da cui si ricava:	$\alpha = 0,00848$ (0,85 %).					(Risposta B)

9. Quali reagenti devono essere usati per realizzare la trasformazione:



- A)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 B)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$   
 C)  $\text{H}_2\text{O}_2$   
 D)  $\text{B}_2\text{H}_6$  e poi  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$

### 9. Soluzione

Questa reazione è un'idratazione di un alchene con orientazione anti-Markovnikov perchè l'OH si è legato al carbonio meno sostituito del doppio legame. La reazione avviene in due tempi: prima si realizza un'idroboração trattando l'alchene con diborano  $\text{B}_2\text{H}_6$  (o  $\text{BH}_3$ ) in etere, poi si ossida il prodotto ottenuto con  $\text{H}_2\text{O}_2$  in ambiente acquoso alcalino. (Risposta D)

10. Per quale processo è possibile prevedere che il  $\Delta H$  sia negativo?

- A)  $\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}$   
 B)  $\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$   
 C)  $\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Cl}_{(g)}$   
 D)  $\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$

### 10. Soluzione

Il passaggio di stato solido-vapore assorbe energia ( $\Delta H > 0$ ) perchè si devono rompere i legami del cristallo e si deve fornire E cinetica alle molecole gassose (A errata).

Lo strappo di un elettrone da un atomo per ottenere uno ione positivo assorbe energia ( $\Delta H > 0$ ) (B errata)

La rottura di un legame covalente Cl-Cl assorbe un'energia pari all'energia di legame ( $\Delta H > 0$ ) (C errata)

L'acquisto di un elettrone da parte del cloro per formare lo ione negativo libera energia ( $\Delta H < 0$ ). (Risposta D)

...

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato

## PROBLEMA 1

Il carbonio è formato dagli isotopi stabili  $^{12}\text{C}$  (98,90% degli atomi) e  $^{13}\text{C}$  (1,10% degli atomi). Esso contiene, inoltre, una piccola frazione dell'isotopo radioattivo  $^{14}\text{C}$  ( $t_{1/2} = 5730$  anni) il quale si forma in continuazione come  $\text{CO}_2$  nell'atmosfera terrestre a causa delle radiazioni cosmiche. Questo isotopo ( $^{14}\text{C}$ ) si mescola poi attraverso il ciclo naturale della  $\text{CO}_2$  con gli altri due isotopi  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ .

La velocità del decadimento del  $^{14}\text{C}$  è descritta dalla seguente equazione:

$$v = -\frac{dN}{dt} = kN \quad (1)$$

(dove  $N$  = numero di atomi di  $^{14}\text{C}$ ;  $t$  = tempo;  $k$  = costante di decadimento).

L'integrazione dell'equazione (1) porta alla ben nota legge del decadimento radioattivo:

$$N = N_0 e^{-kt}$$

**A)** Qual è la relazione matematica tra la costante di decadimento ( $k$ ) ed il tempo di semivita ( $t_{1/2}$ , tempo necessario per ridurre a metà la concentrazione iniziale)?

**B)** La velocità di decadimento del carbonio, che è parte del ciclo naturale della  $\text{CO}_2$ , è di 13,6 disintegrazioni per minuto e per grammo di carbonio.

Quando una pianta muore, non partecipa più al ciclo della  $\text{CO}_2$ , non può quindi recuperare dall'atmosfera il  $^{14}\text{C}$  decaduto, e il numero di disintegrazioni per minuto e per grammo di carbonio diminuisce (il numero di disintegrazioni è proporzionale al numero di atomi di  $^{14}\text{C}$ ).

Su di un pezzo di legno, prelevato da una barca recuperata dal lago di Nemi, sono state misurate (gennaio 1987) 11,0 disintegrazioni per minuto e per grammo di carbonio. In quale anno fu tagliato l'albero dal quale era stata fabbricata la barca?

**C)** Supponendo che l'errore commesso nella misura della velocità di decadimento di 11,0 disintegrazioni per minuto e per grammo di carbonio sia di  $\pm 0,2$  disintegrazioni per minuto e per grammo di carbonio, qual è la precisione con la quale si conosce l'età del legno della barca?

**D)** Qual è il rapporto fra gli atomi  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  (rapporto isotopico del carbonio) che prendono parte al ciclo naturale della  $\text{CO}_2$  (un anno = 365 giorni) ?

### A) Soluzione

Dall'equazione integrata  $N = N_0 e^{-kt}$  si ottiene:  $\ln(N_0/N) = kt$  da cui:  $k = \ln(N_0/N)/t$   
 Dopo un tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ ) si ottiene:  $(N_0/N) = 2$  quindi:  $k = \ln 2 / t_{1/2}$

### B) Soluzione

Per il  $^{14}\text{C}$  la  $k$  vale:  $k = \ln 2 / t_{1/2}$   $k = \ln 2 / 5730 = 1,21 \cdot 10^{-4}$ .

Dall'equazione:  $\ln(N_0/N) = kt$  si ottiene:  $t = \ln(N_0/N) / k$  dove  $N_0 = 13,6$  ed  $N = 11$

Quindi:  $t = \ln(13,6/11) / (1,21 \cdot 10^{-4})$  si ottiene:  $t = 1754$  anni (età del legno)

Anno di taglio:  $1987 - 1754 = 233$  d.C.

### C) Soluzione

Il tempo con 0,2 disintegrazioni  $\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$  in più è:  $t = \ln(13,6/11,2) / 1,21 \cdot 10^{-4}$  si ottiene:  $t = 1605$  anni

Quindi l'incertezza nella determinazione per eccesso è:  $1605 - 1754 = -149$  anni

Il tempo con 0,2 disintegrazioni  $\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$  in meno è:  $t = \ln(13,6/10,8) / 1,21 \cdot 10^{-4}$  si ottiene:  $t = 1905$  anni

Quindi l'incertezza nella determinazione per difetto è:  $1905 - 1754 = +151$  anni

In media l'incertezza è di  $\pm 150$  anni.

### D) Soluzione

Il numero di atomi di  $^{14}\text{C}$  che decadono ogni minuto è dato da:  $N = N_0 e^{-kt}$  (dove  $N_0 = 13,6$ )

Per ricavare il  $n^\circ$  di atomi di  $^{14}\text{C}$  totali, basta considerare che in 5730 anni decade la metà degli atomi:  $n^\circ/2$ .

Per sommare tutti gli atomi decaduti ogni minuto in 5730 anni si deve calcolare l'integrale:

$$\frac{n^\circ}{2} = N_0 \int_0^{t_{1/2}} e^{-kt} dt \quad \frac{n^\circ}{2} = -\frac{N_0}{k} [e^{-kt}]_0^{t_{1/2}} \quad \frac{n^\circ}{2} = -\frac{13,6 \cdot t_{1/2}}{\ln 2} [e^{-\ln 2} - 1] \quad \frac{n^\circ}{2} = \frac{13,6 \cdot t_{1/2}}{2 \ln 2}$$

Quindi:  $n^\circ = \frac{13,6 \cdot 5730 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60}{\ln 2}$  da cui:  $n^\circ = 5,91 \cdot 10^{10}$  atomi di  $^{14}\text{C}$ /grammo

Gli atomi di  $^{12}\text{C}$ /g sono:  $0,989 (6,022 \cdot 10^{23}/12) = 4,963 \cdot 10^{22}$  atomi

Il rapporto isotopico  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C} = 4,963 \cdot 10^{22} / 5,91 \cdot 10^{10} = 8,40 \cdot 10^{11}$

## PROBLEMA 2

Un composto organico A, costituito da carbonio, idrogeno e ossigeno, viene sottoposto all'analisi elementare con il metodo della combustione. Da 3,18 g di A si ottengono 4,825 g di CO<sub>2</sub> e 0,988 g di H<sub>2</sub>O.

Quando il composto A viene scaldato con etanolo in presenza di un acido minerale, si forma una nuova sostanza B che contiene il 55,81% di carbonio, il 6,97% di idrogeno, mentre il rimanente è costituito da ossigeno.

Il composto A reagisce anche con acido bromidrico fornendo un prodotto C che, per ebollizione in acqua, si trasforma nella sostanza D che all'analisi fornisce le seguenti percentuali :

C 35,82%; H 4,48%; O 59,70%

La sostanza D reagisce a sua volta con idrossido di potassio acquoso. In una prova quantitativa, 2,68 g di sostanza D reagiscono esattamente con 20 mL di una soluzione di idrossido di potassio 2 M.

A) Fornire la formula di struttura delle sostanze A, B, C, D sopra descritte.

B) Scrivere le equazioni chimiche delle reazioni sopra descritte. (MA relative da usare: H = 1; C = 12; O = 16)

### A) Soluzione

Da 31,8 g di A si ottengono 48,25 g di CO<sub>2</sub> e 9,88 g di H<sub>2</sub>O.

Le moli di CO<sub>2</sub> sono:  $48,25/44 = 1,1$  mol. Le moli di H<sub>2</sub>O sono:  $9,88/18 = 0,55$  mol. (C<sub>1,1</sub>H<sub>1,1</sub>)

Per ora, il composto A ha formula bruta C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>O<sub>x</sub>. La sua massa molare è  $12 + 1 + 16x = 13 + 16x$

La massa di 1,1 mol di A è:  $(13 + 16x) \cdot 1,1 = 14,3 + 17,6x = 31,8$  g quindi:  $17,6x = 17,5$  da cui:  $x = 1$

Quindi, la formula bruta del composto A è: C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>O<sub>n</sub> (un composto con più insaturazioni) **C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>O<sub>n</sub> (A)**

La reazione con etanolo/HCl potrebbe essere la sintesi di un estere (B) a partire da un acido (A).

In 100 g di B, le moli sono: C ( $55,81/12 = 4,65$  mol); H ( $6,97/1 = 6,97$  mol); O ( $37,22/16 = 2,33$ ).

Dividendo per il n° di moli minore si ottiene: C ( $4,65/2,33 = 2$  mol); H ( $6,97/2,33 = 3$  mol); O (1 mol)

La formula minima di B è: C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O (in questa frazione di molecola ci sono  $(1,5)/2$  insaturazioni).

Per avere un numero intero di insaturazioni in B si deve moltiplicare la formula per 4: **C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (B)**

A + HBr → C Se A è un composto insaturo con doppi legami C=C la molecola C è un alogenuro.

C + H<sub>2</sub>O → D Se C è un alogenuro alchilico, con H<sub>2</sub>O potrebbe formare un alcol (D).

In 100 g di D, le moli sono: C ( $35,82/12 = 2,985$  mol); H ( $4,48/1 = 4,48$  mol); O ( $59,70/16 = 3,73$ ).

Dividendo per il n° di moli minore si ottiene: C (1 mol); H ( $4,48/2,985 = 1,5$  mol); O ( $3,73/2,985 = 1,25$  mol)

La formula minima di D è: CH<sub>1,5</sub>O<sub>1,25</sub>. Per avere numeri interi si deve moltiplicare per 4: **C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> (D)**

Se C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> fosse satura avrebbe 10 H (2n+2), quindi D ha 2 insaturazioni

Questa molecola ha massa molare:  $12 \cdot 4 + 6 + 16 \cdot 5 = 137$  g/mol.

Analizziamo ora la reazione di D con KOH. Le moli di KOH sono:  $n = MV = 2 \cdot 0,020 = 0,04$  mol

Se KOH e D reagissero in rapporto 1:1, avremmo 0,04 mol di D in 2,68 g. La MM sarebbe:  $2,68/0,04 = 67$  g/mol.

La massa molare di D è doppia ( $137 = 67 \cdot 2$ ), quindi 2 moli di KOH reagiscono con una mole di D.

Significa che D (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>) è un acido bicarbossilico (infatti ha 2 insaturazioni) e inoltre contiene un alcol.

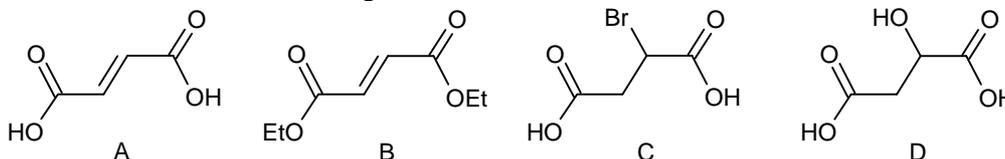
Quindi C è un acido bicarbossilico con un bromo al posto dell'OH **C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Br (C)**

Quindi B contiene 4 ossigeni e la sua formula bruta è C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (un diestere dell'etanolo con un doppio legame).

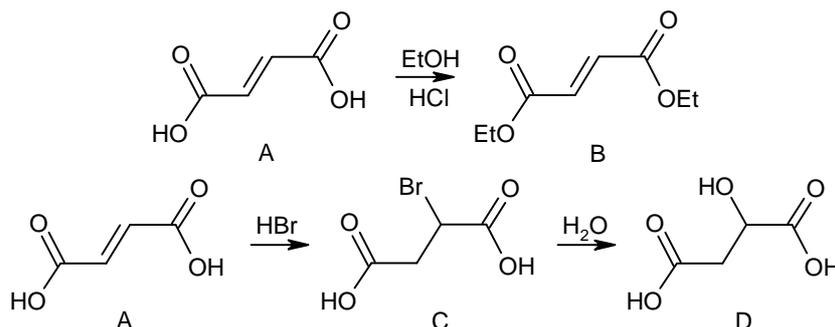
Infine A è un acido bicarbossilico con un doppio legame, quindi ha 4 ossigeni e la formula bruta è **C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (A)**

Ha 3 insaturazioni: due sui carbossili sui carboni 1 e 4 della catena e una sul doppio legame tra i carboni 2 e 3.

Le strutture di B, C e D si deducono di conseguenza.

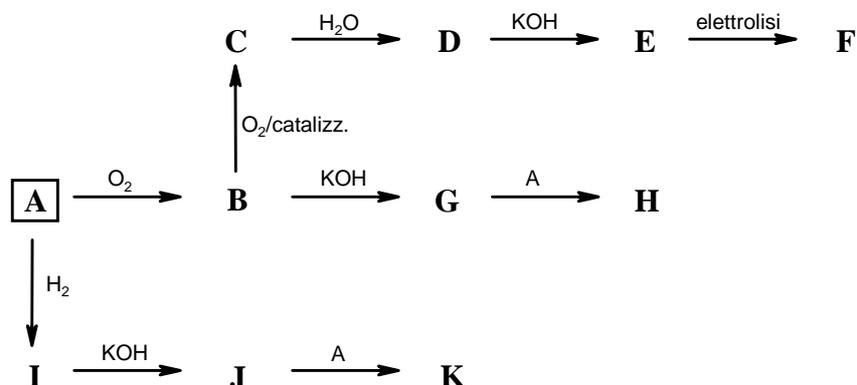


### B) Soluzione



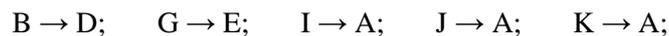
### PROBLEMA 3

A partire dall'elemento A si possono condurre le reazioni riportate nel seguente schema, dove sono indicati solo i composti che contengono l'elemento A



E' noto anche che:

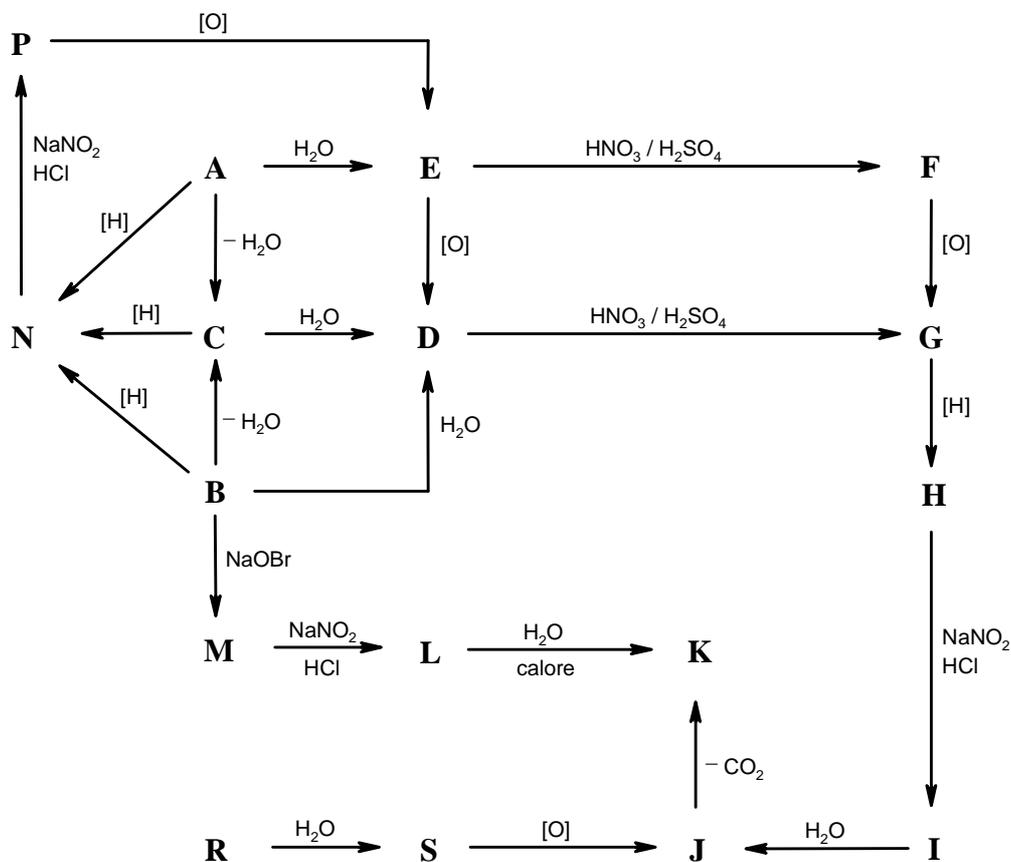
- 1) l'elemento A è solido e insolubile in acqua
- 2) i composti B e I sono gas solubili in acqua
- 3) i composti E, F, J e K sono solidi e solubili in acqua
- 4) per reazione con una soluzione acquosa di iodio si osservano le seguenti trasformazioni:



A) Indicare la formula dei prodotti da A a K e fornire le equazioni chimiche delle reazioni indicate nello schema, bilanciandole.

### PROBLEMA 4

Le sostanze A e B sono isomeri di struttura con formula molecolare  $C_7H_7NO$ . La sostanza H ha massa molecolare 93. Le sostanze R ed H sono isomeri di struttura.



A) Fornire le formule di tutte le sostanze collegate nel precedente schema di reazione (da A fino ad S) e scrivere tutte le equazioni delle reazioni relative.

**PROBLEMA 5**

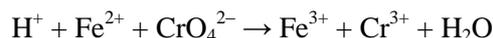
Un campione (1500 mg) di una lega che contiene argento, rame e cromo viene disciolto e la soluzione, contenente gli ioni Ag, Cu e Cr, viene diluita fino a raggiungere il volume di 500 mL.

Un decimo del volume di questa soluzione viene poi utilizzato per la determinazione del cromo con il metodo qui riportato.

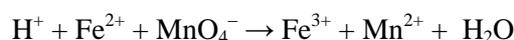
1) Dopo l'eliminazione dell'argento e del rame, il cromo è ossidato secondo la reazione non bilanciata:



2) Vengono aggiunti 25,00 mL di una soluzione 0,100 M di un sale di  $\text{Fe}^{2+}$  ed ha luogo la seguente reazione non bilanciata:



3) L'eccesso di sale di  $\text{Fe}^{2+}$ , che non era stato consumato nella precedente reazione, viene ossidato con 17,20 mL di una soluzione 0,020 M di  $\text{KMnO}_4$  secondo la reazione non bilanciata:



In un successivo esperimento, 200 mL della soluzione iniziale vengono sottoposti ad elettrolisi. A causa di reazioni secondarie l'efficienza dell'elettrolisi, per i metalli presi in considerazione, è del 90%. Tutti e tre i metalli, in seguito al passaggio di una corrente di 2 A attraverso la soluzione, si depositano in 14,50 minuti.

**A)** Bilanciare le tre equazioni chimiche.

**B)** Calcolare la composizione % in massa della lega in questione.

(Masse atomiche relative da utilizzare nei calcoli: Cu = 63,55; Ag = 107,87; Cr = 52,00)

Tempo a disposizione per la prova: 3 ore

Soluzioni proposte da Mauro Tonellato