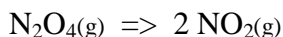


Giochi della Chimica 1992
Finale nazionale
Problemi a risposta aperta
Frascati, 14 giugno 1992

Chimica Fisica 1 (80 punti)

Il tetraossido di diazoto si dissocia secondo la reazione:



Alla temperatura di 0 °C ed alla pressione di 87 mm Hg la miscela in equilibrio ha una densità relativa all'N₂O₄ uguale a 0,84. Assumendo che i due ossidi di azoto abbiano il comportamento del gas ideale, calcolare:

(M di N₂O₄ = 92 u; M di NO₂ = 46 u)

- A) il grado di dissociazione di N₂O₄(g);
- B) la costante di equilibrio K_p;
- C) la variazione di energia libera standard ΔG° a 273 K.

Chimica Fisica 2 (100 punti)

La formazione di un alogenuro otticamente attivo dal suo enantiomero, in soluzione, è una reazione del 1° ordine rispetto all'alogenuro, da qualunque dei due enantiomeri si parta, e le costanti di velocità sono uguali.

Se all'inizio il reagente è l'alogenuro destrogiro puro e la costante di velocità è 1,90 10⁻⁶ sec⁻¹ a 25 °C, calcolare:

- A) il tempo necessario affinché si trasformi il 10 % di enantiomero destrogiro a 25 °C;
- B) il tempo necessario affinché si trasformi il 10 % di enantiomero destrogiro a 100 °C;
- C) il tempo necessario affinché nella soluzione siano presenti i due enantiomeri in quantità equimolari a 25 °C;
- D) la percentuale di enantiomero destrogiro che ha reagito dopo 24 ore a 25 °C.

L'energia di attivazione della reazione è E_a = 40 kJ mol⁻¹

Chimica Generale 1 (80 punti)

Il nuclide $^{226}_{88}\text{Ra}$ decade per emissione α con un tempo di dimezzamento di 1590 anni, dando come prodotto un isotopo del radon. Questo, a sua volta, decade con un tempo di dimezzamento di 3,83 giorni, trasformandosi per emissione α in un isotopo del polonio.

- A) Scrivere le reazioni nucleari relative ai decadimenti indicati.
- B) Calcolare il volume di radon, a TPS, emesso in un periodo di tempo di 50 anni da 5,000 kg di un minerale che contiene lo 0,02 % di radio.
- C) Supponendo di raccogliere il radon emesso, indicare quale volume di tale elemento resterebbe alla fine dei 50 anni.
- D) Calcolare il numero delle disintegrazioni per secondo di un microgrammo di $^{226}_{88}\text{Ra}$.

Chimica Generale 2 (80 punti)

Uno dei parametri da cui dipende la solubilità di un sale, ad esempio il carbonato di calcio, in una soluzione, è la forza ionica della soluzione stessa.

Supponendo di disporre di due soluzioni acquose, entrambe a $\text{pH} = 7,1$ che presentano una forza ionica uguale a 0,05 e a 0,005 rispettivamente, calcolare:

- A) la solubilità molare del carbonato di calcio nelle due soluzioni, a $20\text{ }^\circ\text{C}$;
- B) la differenza di solubilità del carbonato di calcio nelle due soluzioni, in mg L^{-1} , a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

I dati seguenti sono riferiti alla temperatura di $20\text{ }^\circ\text{C}$:

- a) $S(\text{CaCO}_3) = 10^{-4,19}\text{ mol L}^{-1}$
- b) costante della legge di Henry: $K(\text{CO}_2) = 10^{-1,41}\text{ mol L}^{-1}\text{ atm}^{-1}$
- c) $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-6,38}$
- d) $K_a(\text{HCO}_3^-) = 10^{-10,38}$
- e) Si assuma inoltre che $p(\text{CO}_2) = 0,01\text{ atm} = \text{costante}$ e che $K(\text{CO}_2)$ non vari con la forza ionica.

Chimica Inorganica 1 (80 punti)

In accordo con la relazione tra la costante della legge di Henry e la temperatura:

$$K = k_{ost} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

le solubilità molari di H₂(g) e CO(g) in acqua variano con la temperatura. I valori di K relativi alle due temperature 273 K e 303 K alla pressione parziale di 1 atm sono riportati in tabella:

	273 K	303 K
K(H ₂)	9,6 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ atm ⁻¹	7,6 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ atm ⁻¹
K(CO)	1,6 10 ⁻³ mol L ⁻¹ atm ⁻¹	8,9 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ atm ⁻¹

- A) Calcolare il calore molare di solubilizzazione di H₂(g);
- B) Calcolare il calore molare di solubilizzazione di CO(g);
- C) Giustificare la diversa solubilità dei due gas H₂ e CO:
 - 1) sulla base della loro struttura molecolare;
 - 2) attraverso considerazioni termodinamiche.

Chimica Inorganica 2 (100 punti)

Come è noto, lo zolfo è un elemento largamente presente in natura; notevole inoltre è la sua importanza nei processi chimici naturali, biologici e industriali.

- A) Descrivere la forma geometrica della molecola S_8 .
- B) Giustificare l'aumento di viscosità che lo zolfo fuso subisce all'aumentare della temperatura, contrariamente a quanto accade alla maggior parte dei liquidi.
- C) Giustificare la formazione, da parte dello zolfo, di soli due legami covalenti con l'idrogeno e, invece, di quattro o sei legami covalenti con l'ossigeno.
- D) Rappresentare le strutture di Lewis più stabili di SO_2 e di SO_3 , specificandone la geometria molecolare.
- E) Nel processo di produzione dell'acido solforico viene fatto assorbire $SO_3(g)$ in H_2SO_4 al 98 %. Scrivere la reazione di formazione dell'acido disolforico, rappresentandone la formula di struttura.
- F) L'acido solforico concentrato (98 %) è un potente agente ossidante. Scrivere la reazione di ossidazione del rame con acido solforico concentrato.
- G) Per ebollizione di una soluzione acquosa di solfito di sodio (triossolfato di disodio) con zolfo, si forma il tiosolfato di sodio, utilizzato nella iodometria e nel processo di fissaggio delle pellicole fotografiche. Scrivere le equazioni di reazione dello ione tiosolfato
- con lo iodio;
 - con lo ione argento.
- H) Il disolfuro di ammonio $(NH_4)_2S_2$ solubilizza il solfuro di arsenico(V). Scrivere l'equazione di reazione.

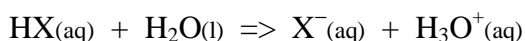
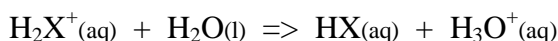
Chimica Analitica 1 (80 punti)

Calcolare il pH dei seguenti sistemi:

- A) soluzione acquosa di NaOH $1,00 \cdot 10^{-3}$ M;
- B) soluzione acquosa di CHCl_2COOH $1,00 \cdot 10^{-3}$ M $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 3,32 \cdot 10^{-2}$;
- C) soluzione ottenuta diluendo con acqua $1,00 \cdot 10^{-5}$ L della soluzione A) fino a 1,00 L;
- D) soluzione ottenuta mescolando 50,0 mL della soluzione A) e 100 mL della soluzione B).

Chimica Analitica 2 (100 punti)

In soluzione acquosa la specie HX partecipa ai seguenti equilibri:



Le due costanti, alla temperatura T, sono uguali rispettivamente a $1,0 \cdot 10^{-6}$ e $1,0 \cdot 10^{-11}$.

1,0 L di soluzione acquosa 1,0 M di HX vengono dibattuti, in un'unica operazione, con 0,20 L di benzene, che estrae solo la specie HX.

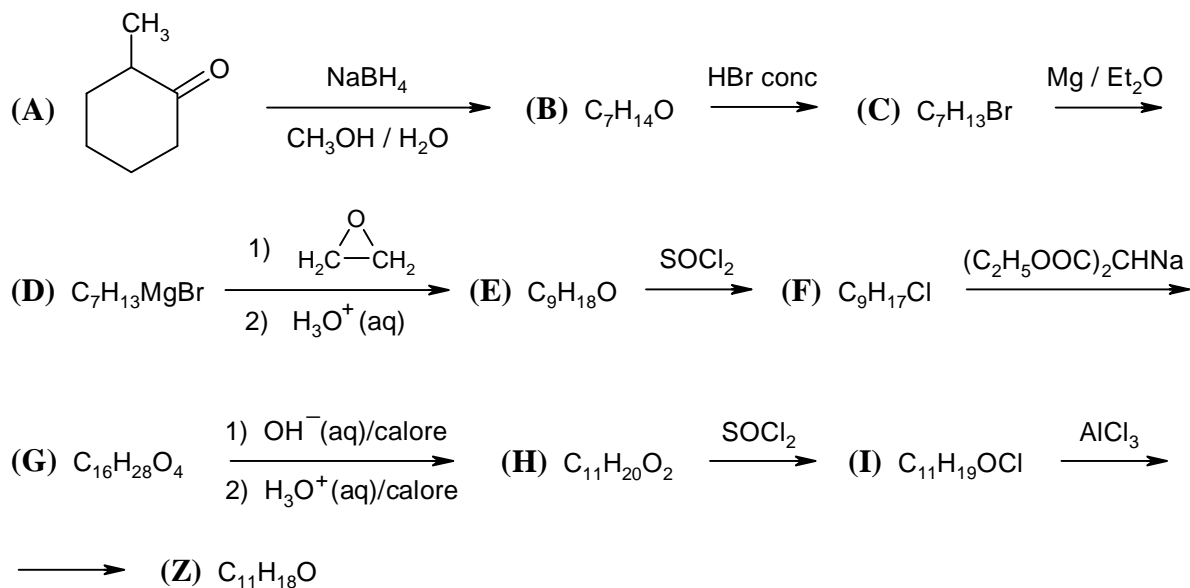
Il coefficiente di distribuzione di HX tra le due fasi è 81.

$$K_D = \frac{[\text{HX}]_{\text{C}_6\text{H}_6}}{[\text{HX}]_{\text{H}_2\text{O}}} = 81$$

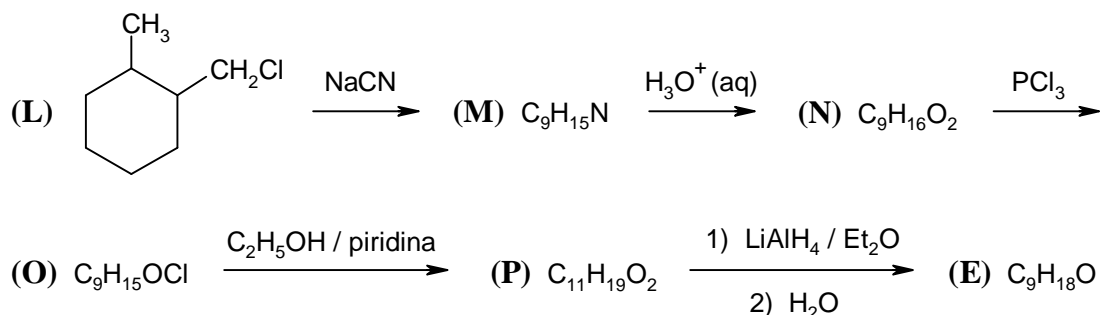
- A) Qual è la concentrazione di ciascuna delle specie chimiche nelle due fasi se il pH della soluzione acquosa è tamponato al valore 5?
- B) Quante moli di HX si ritrovano nella fase organica nelle stesse condizioni di pH?
- C) A quale pH la concentrazione di HX nella fase organica raggiungerebbe il massimo valore?

Chimica Organica 1 (80 punti)

Il composto (**Z**), di formula bruta $C_{11}H_{18}O$, può essere ottenuto attraverso la seguente sequenza sintetica, che ha inizio dal composto (**A**), di formula bruta $C_7H_{12}O$.



Il composto (**E**) può essere ottenuto anche a partire dal composto (**L**) ($C_8H_{15}Cl$) attraverso la seguente sequenza sintetica:



A) Riportare le formule di struttura dei composti da (**B**) a (**Z**) nella relativa sequenza sintetica.

B) Riportare le formule di struttura dei composti da (**L**) a (**P**) nella relativa sequenza sintetica.

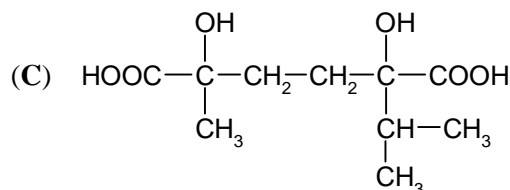
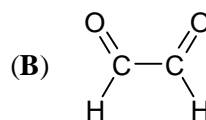
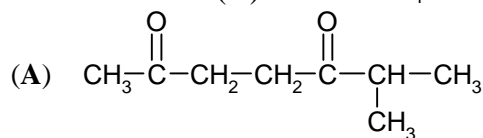
Chimica Organica 2 (80 punti)

Nell'olio di coriandolo è contenuto un composto (**X**) di formula bruta $C_{10}H_{16}$.

1 mol di (**X**) si addiziona a 2 mol di idrogeno $H_2(g)$ formando il composto $C_{10}H_{20}$.

Per trattamento con O_3 e poi con Zn / H_2O , da 1 mol di (**X**) si ottiene 1 mol del composto (**A**) e 1 mol del composto (**B**).

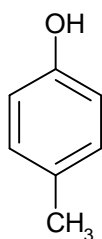
Per scissione di (**X**) con $KMnO_4$ si ottiene il composto (**C**).



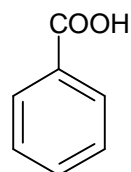
- Stabilire la struttura del composto (**X**) in base alla struttura dei suoi prodotti di scissione.
- Specificare la classe di composti naturali a cui appartiene (**X**).
- Scrivere la sequenza di reazioni corrispondente all'ozonolisi di (**X**).
- Scrivere la sequenza di reazioni corrispondente alla scissione di (**X**) con il permanganato.
- Denominare i composti (**A**), (**B**) e (**C**) secondo la nomenclatura IUPAC.
- Scrivere le formule proiettive di Fischer di tutti gli stereoisomeri di (**C**), attribuendo a ciascun centro chirale la configurazione R o S.
- Scegliendo uno degli stereoisomeri di cui alla domanda F, disegnare in formule conformazionali i due possibili lattoni che si ottengono per ciclizzazione.

Chimica Organica 3 (30 punti)

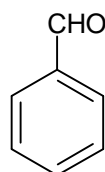
Proporre un metodo per ottenere separatamente i composti 1, 2, 3 e 4 a partire da una loro miscela, riportando le reazioni utilizzate a tale scopo.



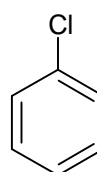
1)



2)



3)



4)

SCI – Società Chimica Italiana

Digitalizzato da:

Prof. Mauro Tonellato – ITIS Natta – Padova