

Giochi della Chimica 1993
Finale nazionale
Problemi a risposta aperta
Assisi 13 giugno 1993

Chimica Generale (60 punti)

Come si può dedurre dall'equazione di Nernst, il potenziale standard redox E° si applica a reazioni in cui tutte le attività sono uguali a 1 e per $\text{pH} = 0$.

Quando i composti che appaiono nella reazione redox sono acidi e basi, i potenziali redox dipendono dal pH .

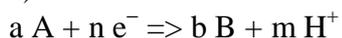
Molte reazioni redox avvengono in organismi viventi, come le cellule, dove il pH è circa 7.

In questi casi il potenziale redox valido a $\text{pH} = 0$ può dare falsi risultati.

Per superare questo problema i biochimici usano il potenziale formale e chiamano $E^{\circ'}$ il potenziale formale a $\text{pH} = 7$.

Domande:

a) Considerando la semireazione generale



dove la specie ossidata A e la specie ridotta B può essere un acido o una base, scrivere l'equazione di Nernst in funzione di $E^{\circ'}$.

b) Quali sono le relazioni, per un sistema monoprotico e diprotico, che legano [A] e [B] alle concentrazioni formali in modo che sia possibile calcolare $E^{\circ'}$?

c) Calcolare $E^{\circ'}$ per la reazione



dove X è l'acido diidroascorbico e H_2A è l'acido ascorbico con i seguenti valori:

$$\text{pK}_1 = 4,10 \quad \text{pK}_2 = 11,79 \quad E^\circ = 0,390 \text{ V.}$$

Chimica Inorganica (60 punti)

Per reazione della trifenilfosfina con tricloruro di iridio in 2-metossietano, Vaska e Luzio prepararono nel 1961 un composto **A** riconosciuto come un materiale ideale per lo studio di reazioni di addizione ossidativa.

Attraverso la spettroscopia NMR fu stabilito che i due leganti più pesanti (come peso molecolare) in **A** sono in relazione trans uno rispetto all'altro.

L'addizione di acido cloridrico fornisce un composto **B**.

Nella regione $1800\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ lo spettro IR mostra per **A** una banda di assorbimento a 1944 cm^{-1} e per **B** bande di assorbimento a 2045 e 2245 cm^{-1} .

In **B** gli atomi di cloro sono in relazione cis l'uno con l'altro.

Sia **A** che **B** reagiscono con mercurio(II) cloruro per dare il composto **C**.

La reazione di **C** con acido cloridrico e con idrogeno fornisce **B**.

Il trattamento di **C** con cloro fornisce **D**.

Infine, l'addizione di ossigeno ad **A**, porta alla formazione reversibile di un perossocomposto **E** in cui il rapporto $\text{O}_2\text{:Ir}$ è 1:1 e la distanza O-O (130 pm) è considerevolmente aumentata mentre sono vistosamente diminuite le frequenze ν di stretching vibrazionale (O-O).

A, **B**, **C** e **D** hanno le seguenti composizioni:

Composto	C%	H%	Cl%	P%	Ir %	Hg %
A	56,96	3,87	4,54	7,94	24,64	—
B	54,41	3,83	8,68	7,58	23,53	—
C	42,25	2,87	10,11	5,89	18,27	19,07
D	52,21	3,55	12,49	7,28	22,58	—

Domande:

- Spiegare le differenze negli spettri IR di **A** e **B**;
- Scrivere le equazioni chimiche per la formazione dei complessi **B**, **C**, **D**, ed **E** e suggerire le formule di struttura per **A**, **B**, **C**, **D**, **E**;
- Scrivere l'equazione chimica relativa alla formazione di **B** da **C**;
- Spiegare le osservazioni riportate a riguardo del composto **E**.

Chimica Analitica (60 punti)

I clorofluorocarburi (CFC) sono considerati tra i responsabili della diminuzione dello strato di ozono stratosferico che ripara la terra dalle pericolose radiazioni UV. Perciò è importante analizzare la quantità di questi composti presenti nell'atmosfera anche per valutare la quantità di cloro che viene rilasciata nella stratosfera.

Un campione di aria viene analizzato mediante gas-cromatografia per determinare la concentrazione nell'atmosfera dei clorofluorocarburi CF_2Cl_2 (CFC12) e CFCl_3 (CFC11). Il campione viene ottenuto pompando due litri di aria attraverso una colonnina adsorbente di carbone sul quale i composti di interesse vengono adsorbiti.

Il campione è quindi iniettato nel gas-cromatografo riscaldando velocemente la colonnina di carbone con la tecnica del flash-heating. Prove precedenti hanno mostrato che in questo modo viene recuperato dalle trappole l'85 % di CFC12 e il 92 % di CFC11.

Si ottengono aree cromatografiche di 1158 e 6054 unità per il CFC12 e il CFC11 rispettivamente. Tubi di permeazione sono stati usati per generare una miscela standard dei composti; i composti, saldati allo stato liquido in piccoli tubi di teflon, vengono posti in una corrente di azoto (80 mL/min) a temperatura costante (298K). La velocità di permeazione attraverso le pareti del tubo è di 290 e 140 ng/min per CFC12 e CFC11 rispettivamente.

Una aliquota di 1 mL dell'effluente (azoto) dai tubi di permeazione viene iniettato nel gascromatografo. Le aree dei picchi cromatografici sono 810 unità per CFC12 e 3150 unità per CFC11.

Domande:

- a) Calcolare i nanogrammi di standard iniettati per entrambi i composti;
- b) Calcolare la concentrazione dei due composti nell'atmosfera espressi in parti per trilione ($\text{ppt} = 10^{-12}$) per volume.

Chimica Organica (60 punti)

L'ambucaina ($C_{17}H_{28}N_2O_3$) è un anestetico locale derivato dall'acido benzoico. Il suo spettro IR mostra un tipico assorbimento vicino a 1730 cm^{-1} e due bande nella regione tra $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Sperimentalmente la sua sintesi a partire dal benzoato di metile è più conveniente di quella a partire dall'acido benzoico stesso. La sintesi inizia con la nitrurazione mediante la miscela acido nitrico - acido solforico, seguita da saponificazione.

Dopo neutralizzazione dei sali sodici si isola un composto **A** ($C_7H_5NO_4$) che viene sottoposto a reazione con idrogeno in presenza di palladio come catalizzatore per ottenere **B**.

Il composto ridotto **B** viene fatto reagire con acido nitroso e, dopo riscaldamento in acqua, fornisce **C** ($C_7H_6O_3$).

Una successiva nitrurazione di **C** in presenza di acido cloridrico fornisce **D**.

Per riscaldamento di **D** in etanolo in presenza di acido nitrico si ottiene **E** ($C_9H_9NO_5$).

E viene trattato con idrossido di potassio e bromuro di butile per dare **F** ($C_{13}H_{17}NO_5$).

La successiva saponificazione di **F** con KOH e la reazione con cloruro di tionile ed infine con dietilanolammina fornisce **G** ($C_{17}H_{26}N_2O_5$).

L'ambucaina si ottiene per idrogenazione catalica di **G**.

Domande:

- Scrivere la formula dei composti **A-G**;
- Scrivere lo schema sintetico.

Chimica Fisica (60 punti)

L'atmosfera primitiva della Terra conteneva carbonio essenzialmente sotto forma di metano. Si ritiene che in un tempo relativamente breve il metano sia stato trasformato in ossido di carbonio e diossido di carbonio per reazione con il vapor d'acqua bollente rilasciato dal magma incandescente:



I valori standard a 25 °C per le entalpie e le entropie delle specie sopra descritte sono:

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)	-74,9	-241,8	-110,5	-393,5	0
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	186,2	188,7	197,6	213,6	130,6

Assumere che questi valori siano indipendenti dalla temperatura.

Domande:

- a) Quale sarà l'effetto di un aumento della temperatura sulle suddette reazioni quando sono all'equilibrio?
- b) Trovare la pressione parziale di idrogeno in equilibrio a $T = 1000\text{K}$ con vapor d'acqua alla pressione parziale di 0,5 atm e con:
- b1) metano e monossido di carbonio a uguali pressioni parziali per la reazione I;
- b2) metano e diossido di carbonio a uguali pressioni parziali per la reazione II.
- c) Assumendo che entrambe le reazioni siano all'equilibrio a 1000K, trovare il valore del rapporto $p(\text{CO}_2) / p(\text{CO})$ quando $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,50$ atm e $p(\text{H}_2) = 1,00$ atm. Quale sarà l'effetto di un innalzamento della temperatura sul suddetto rapporto?
- d) L'idrogeno, essendo molto più leggero degli altri gas atmosferici, si accumula nella parte superiore dell'atmosfera. Nella termosfera ($h > 100$ km) la temperatura raggiunge valori molto elevati (fino a 2000 K all'altezza di 400 km) e la pressione è eccezionalmente bassa (circa 10^{-11} atm a $h = 300$ km). In queste condizioni le molecole di H_2 sono, per la maggior parte, dissociate in atomi.
- Trovare la radice quadrata della velocità quadratica media degli atomi di idrogeno a 2000 K e paragonarla alla loro velocità di fuga dal campo gravitazionale della terra ($v_f = 10,85$ km s⁻¹ a $h = 400$ km).
- Qual è la frazione di atomi di idrogeno che hanno un'energia cinetica maggiore o uguale a $\frac{1}{2} m v_f^2$ (energia cinetica di fuga)?

SCI – Società Chimica Italiana

Digitalizzato da:

Prof. Mauro Tonellato – ITIS Natta – Padova