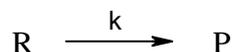


**Giochi della Chimica 1994**  
**Finale nazionale**  
**Problemi a risposta aperta**

**Chimica Fisica 1** (50 punti)

Si consideri la reazione del 1° ordine



(dove R e P sono due generiche specie chimiche e k è la costante di velocità) per la quale valgono le seguenti caratteristiche di reattività:

- 1) la reazione avviene in un reattore tubolare la cui lunghezza assiale è di  $x$  cm
- 2) lungo il reattore la temperatura varia assialmente secondo il profilo:  $T = 1000 - 0,5 x$
- 3) se  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) è la costante cinetica, l'energia di attivazione vale  $E = 198 \text{ cal/mol}$  e la costante preesponenziale di Arrhenius vale  $2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
- 4) La portata di reagenti e prodotti è assicurata da un flusso a pistone che avanza assialmente con velocità  $v = 2 \text{ cm/min}$

Calcolare:

- A) il tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ ) di R
- B) il tempo di fine reazione ( $t_f$ ) pari al 30 % in più di quello di dimezzamento di R
- C) la lunghezza  $x$  del reattore ( $l_r$ )
- D) la temperatura di fine reazione ( $T_f$ )
- E) la percentuale di conversione ( $\alpha_f$ ) di R a fine reazione

**Chimica Fisica 2** (40 punti)

Con riferimento ad 1 kg di sostanza, si consideri la seguente tabella di valori sperimentali per i punti di fusione ( $^{\circ}\text{C}$ ) dell'acqua a diverse pressioni (bar) e le corrispondenti variazioni di volume ( $\text{cm}^3$ ) nella transizione tra la fase solida e quella liquida:

bar	0.987	582	750	1076	1520	1739	1885
p.f. $^{\circ}\text{C}$	0.0	-5.0	-6.7	-10.0	-15.0	-18.0	-20.0
$\text{cm}^3$	-90.00	-101.60	-105.20	-112.20	-122.00	-127.58	-131.30

- A) calcolare il calore di fusione  $\Delta H_f$  (joule) della sostanza in esame alla temperatura di  $-12 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- B) calcolato il valore medio di  $\Delta H_f$  ( $\text{bar cm}^3$ ) e il valore medio di  $\Delta V$  ( $\text{cm}^3$ ) tra le temperature di  $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , determinare la funzione  $p = f(T)$  per il caso in esame ( $\text{bar} \Rightarrow \text{ }^{\circ}\text{K}$ )
- C) confrontare i dati della tabella con i valori della funzione ricavata al punto B): elaborare una nuova tabella a parità di temperatura
- D) scrivere una nuova funzione  $p = f(T)$  che medi i valori di pressione (bar) a parità di temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ) tra la tabella data e quella elaborata in C)
- E) estrapolare l'equazione ricavata in D), calcolando mediante essa la temperatura di fusione ( $^{\circ}\text{C}$ ) alla pressione di 1885 bar

### Chimica Analitica 1 (20 punti)

Calcolare la  $K_a$  per l'acido solfanilico (HA) sapendo che la cella



sviluppa un potenziale di 0,543 V [ $E^\circ_{\text{SCE}} = 0,244 \text{ V}$ ]

### Chimica Analitica 2 (30 punti)

I prodotti di solubilità di  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{AgCl}$  sono rispettivamente:

$$K_{\text{ps}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} = 2,0 \cdot 10^{-18} \quad K_{\text{ps}(\text{AgCl})} = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

La costante di stabilità di  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  è:

$$K_{\text{s}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)} = 1,7 \cdot 10^7$$

Ad una soluzione acquosa contenente ioni  $\text{Ag}^+$  ed  $\text{Hg}_2^{2+}$  entrambi in concentrazione 0.10 M, viene aggiunto lentamente  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ :

- A) calcolare la solubilità in acqua di  $\text{AgCl}_{(\text{s})}$  e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$  espressa in  $\text{mol L}^{-1}$
- B) calcolare la concentrazione degli ioni  $\text{Cl}^-$  all'inizio della precipitazione per ciascun cloruro. Quale precipiterà per primo? Questo metodo è utilizzabile per la separazione quantitativa dei due cloruri?
- C) calcolare la solubilità di  $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ , espressa in  $\text{g L}^{-1}$ , in una soluzione 2,0 M di  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$

### Chimica Analitica 3 (40 punti)

Un acido diprotico  $\text{H}_2\text{X}$  ha le seguenti costanti di ionizzazione:  $K_1 = 5,0 \cdot 10^{-4}$  e  $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-7}$

- A) calcolare il pH delle soluzioni acquose  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  di  $\text{H}_2\text{X}$ ,  $\text{NaHX}$  e  $\text{Na}_2\text{X}$ .

$\text{Na}_2\text{X}_{(\text{s})}$  viene aggiunto a circa 50 mL di soluzione contenente una quantità non nota di  $\text{H}_2\text{X}$ . Il pH della soluzione risultante è 3,5. Questa soluzione viene poi titolata con  $\text{NaOH}_{(\text{aq})} 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Il volume equivalente è 6,0 mL [si usa mellarancio ( $\text{pK} = 3,4$ ) come indicatore].

- B) Calcolare la quantità di  $\text{H}_2\text{X}$  presente nei circa 50 mL di soluzione acquosa prima dell'aggiunta di  $\text{Na}_2\text{X}_{(\text{s})}$

### Chimica Generale 1 (30 punti)

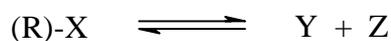
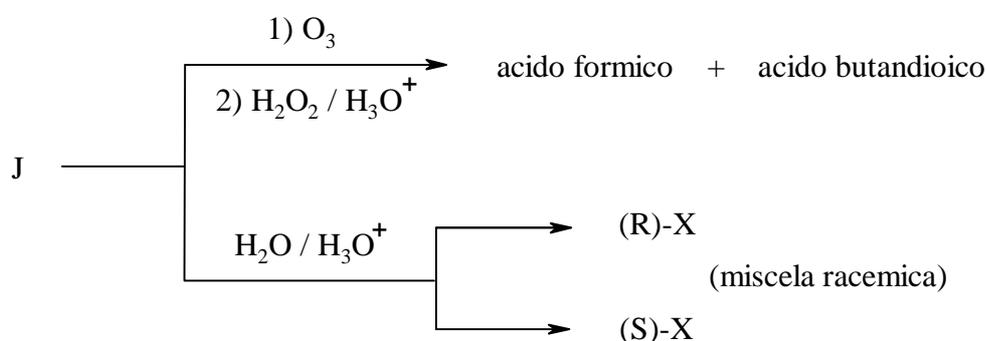
3,0 litri di  $H_2$ , misurati in condizioni normali, sono miscelati con 2,5 litri di  $N_2$  misurati a 755 torr ed a  $45,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Si aggiunge il volume di  $O_2$ , misurato a TPS, necessario per ossidare ad  $H_2O$  metà dell' $H_2$  presente ed il sistema viene portato in condizioni tali da ottenere la formazione di  $H_2O$ .

Calcolare le pressioni finali della miscela, contenuta in un volume di 3,0 litri, rispettivamente alle temperature di  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $125\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Chimica Organica 1 (40 punti)

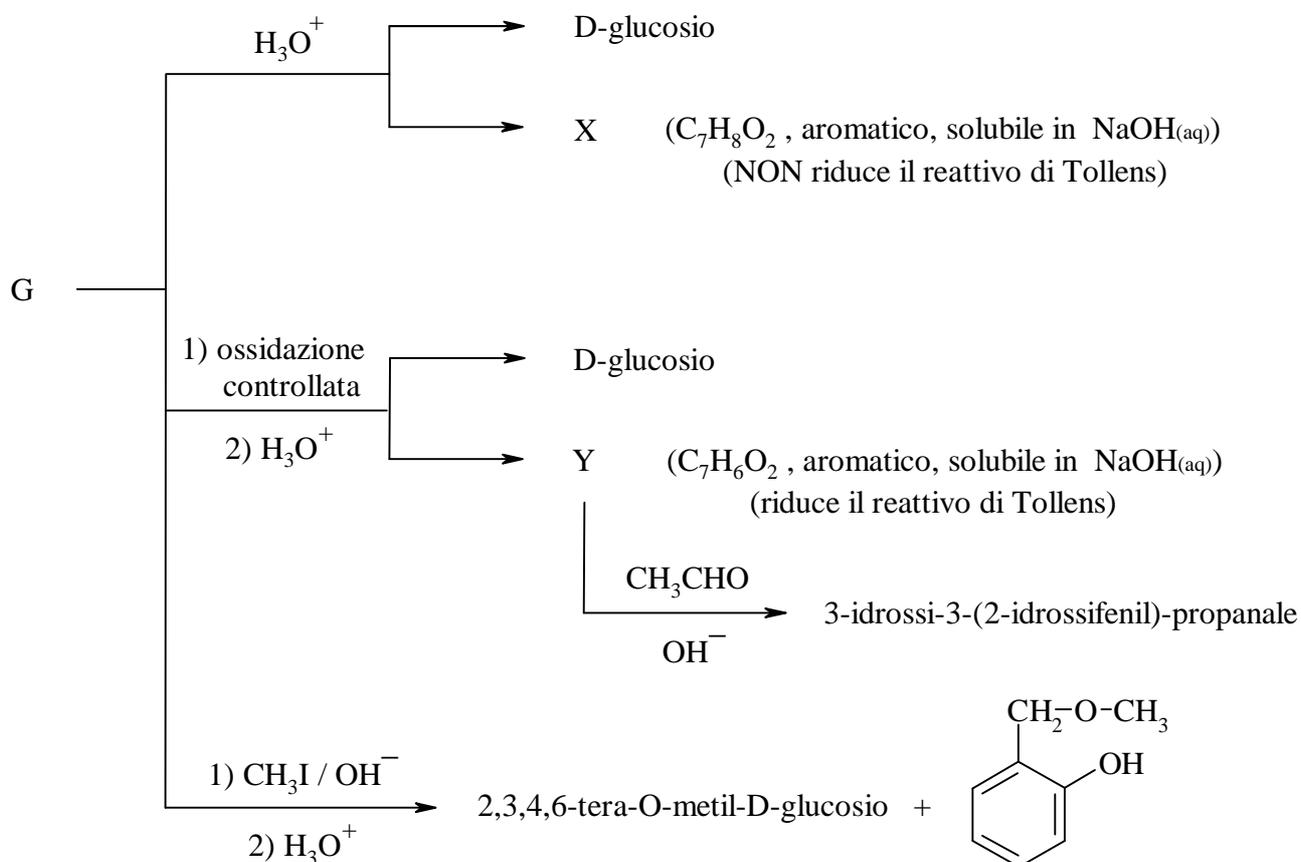
Un'aldeide insatura J dà le seguenti reazioni:



- A) Descrivere la reazione di ozonolisi di J
- B) Descrivere la reazione di J con  $H_2O / H_3O^+$
- C) Descrivere le reazioni di equilibrio indicate per (R)-X ed (S)-X
- D) Utilizzando strutture adatte a mostrare la stereochimica dei centri chirali, scrivere i composti (R)-X, (S)-X, Y, Y', Z, Z', indicando la configurazione R, S dei carboni asimmetrici.

**Chimica Organica 2** (50 punti)

Un generico glicoside G viene sottoposto alle seguenti reazioni:

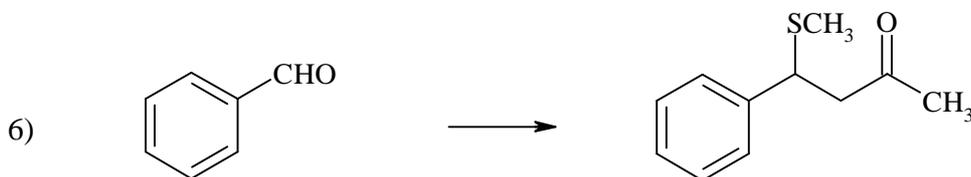
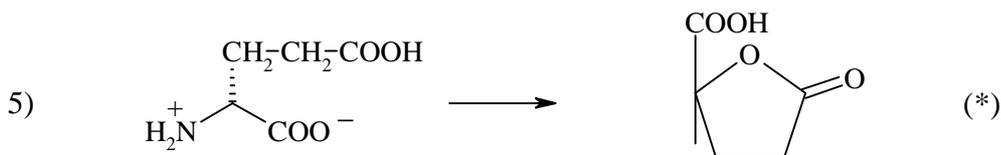
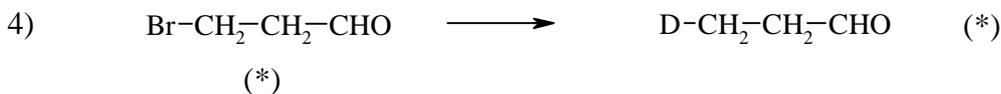
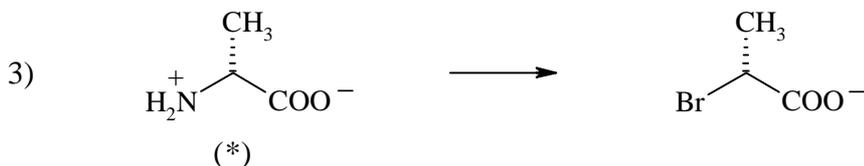
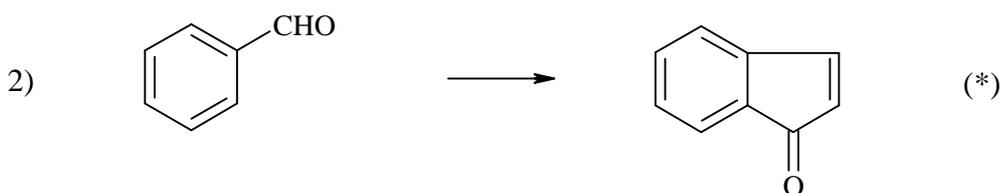
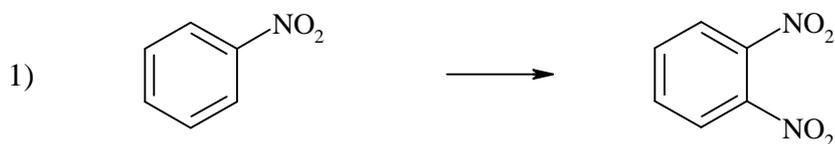


- Scrivere le strutture di: D-glucosio, X, Y, e 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosio
- Scrivere la struttura di G
- Descrivere il meccanismo della reazione di Y con  $\text{CH}_3\text{CHO}$
- Scrivere, in proiezione di Fischer, i due enantiomeri che si formano nella reazione precedente ed attribuire al carbonio asimmetrico la configurazione R,S
- Descrivere il meccanismo di metilazione di un generico alcol  $\text{R-OH}$  con  $\text{CH}_3\text{I} / \text{OH}^-$

**Chimica Organica 3** (50 punti)

A) Per ciascuna delle seguenti trasformazioni indicare reagenti e condizioni necessarie.

B) Per uno solo a vostra scelta, fra i composti contrassegnati con asterisco, fornire una sommaria descrizione degli spettri IR ed  $^1\text{H}$ NMR che vi attendereste.



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