

40<sup>a</sup> Olimpiade  
Internazionale della  
Chimica

# Problemi Teorici

**17 Luglio 2008**  
Budapest, Ungheria

# Istruzioni

- Scrivi il tuo nome ed il tuo codice su ciascuna pagina.
- Hai a disposizione 5 ore per risolvere i problemi. Inizia solo quando il comando "START" ti verrà dato.
- Usa solamente la penna ed il calcolatore forniti.
- Tutti i risultati devono essere scritti nei riquadri appropriati. Qualsiasi cosa scritta altrove non verrà valutata. Utilizza il retro delle pagine se hai bisogno di carta per la brutta copia.
- Scrivi, quando è necessario, i calcoli rilevanti nei riquadri appropriati. Se, per problemi complessi, fornisci solamente i risultati finali, anche se corretti, non verrà assegnato punteggio.
- Quando hai terminato la tua prova, devi mettere i tuoi fogli nella busta fornita. Non sigillare la busta.
- Devi terminare il tuo lavoro immediatamente quando il comando di STOP verrà dato. Un ritardo superiore a 3 minuti nell'eseguirlo potrebbe causare l'annullamento del tuo esame.
- Non alzarti dalla tua sedia se non hai il permesso dei supervisori.
- Questo esame è costituito da 26 pagine.
- La versione ufficiale in Inglese di questo esame è disponibile a richiesta solo per chiarimenti.

# Costanti e Formule

Costante di Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Equazione dei gas perfetti:	$pV = nRT$
Costante dei Gas:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energia di Gibbs:	$G = H - TS$
Costante di Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Costante di Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Equazione di Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Velocità della luce:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia di un fotone:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zero della scala Celsius:	273.15 K	Legge di Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

Nei calcoli delle costanti di equilibrio tutte le concentrazioni sono riferite alla concentrazione standard di  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Considera tutti i gas come ideali.

Tabella periodica con le masse atomiche relative.

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

**Problema 1****6% del totale**

1a	1b	1c	1d	Task 1
4	2	8	8	22

L'etichetta su una bottiglia contenete una soluzione acquosa diluita di un acido era danneggiata. Solamente la sua concentrazione era rimasta leggibile. Avendo a disposizione un pHmetro, una misura rapida rilevò che la concentrazione dello ione idrogeno era uguale al valore sull'etichetta.

- a) Scrivi le formule di quattro acidi che potrebbero essere contenuti nella soluzione, se il valore del pH cambia di una unità dopo una diluizione di 10 volte.

--	--	--	--

- b) La soluzione diluita potrebbe contenere acido solforico?

Acido solforico:  $pK_{a2} = 1.99$

Si  No

Se la risposta è sì, calcola il pH (o almeno prova a stimarlo) ed illustra il tuo lavoro.

pH:

Nome:

Codice: ITA-

c) La soluzione potrebbe contenere acido acetico?

Acido Acetico:  $pK_a = 4.76$

Si  No

Se la risposta è sì, calcola il pH (o almeno prova a stimarlo) scrivendo i tuoi calcoli.

pH:

Nome:

Codice: ITA-

d) La soluzione potrebbe contenere EDTA (acido etilendiammino tetraacetico)? Per decidere puoi utilizzare approssimazioni ragionevoli.

EDTA:  $pK_{a1} = 1.70$ ,  $pK_{a2} = 2.60$ ,  $pK_{a3} = 6.30$ ,  $pK_{a4} = 10.60$

Si    No

Se la risposta è sì, calcola la concentrazione.

CEDTA:

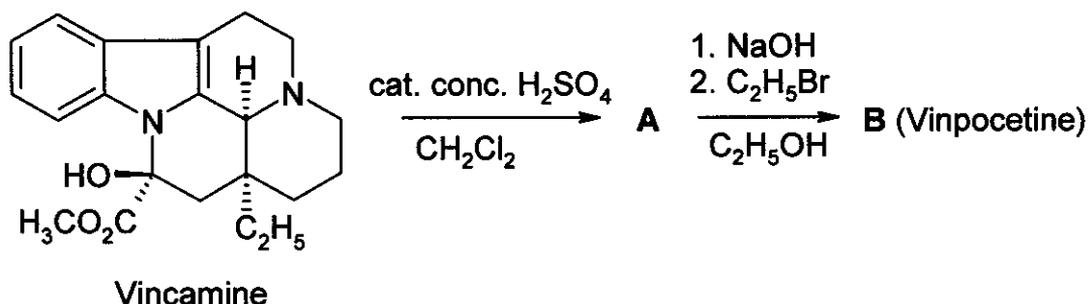


## Problema 3

6% del totale

3a	3b	3c	Task 3
4	8	2	14

La Vinpocetina (Cavinton®, Calan®) è uno dei farmaci originali più venduti sviluppato in Ungheria. La sua preparazione parte da un precursore naturale, (+)-vincamina ( $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ), la quale è stata isolata dalla vite *vinca minor*. La trasformazione della (+)-vincamina in vinpocetina è ottenuta nei due stadi descritti sotto:



Tutti i composti (A-F) sono enantiomericamente puri.

- L'analisi elementare di A è: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B ha altri 3 stereoisomeri.

a) Proporre le strutture dell'intermedio A e della vinpocetina (B).

A	B

Lo studio del metabolismo del farmaco costituisce una parte sostanziale di questo documento. Quattro sono i principali metaboliti, tutti formati a partire dalla vinpocetina (B): C e D si formano in reazioni di idrolisi o di idratazione, mentre E e F sono prodotti di ossidazione.

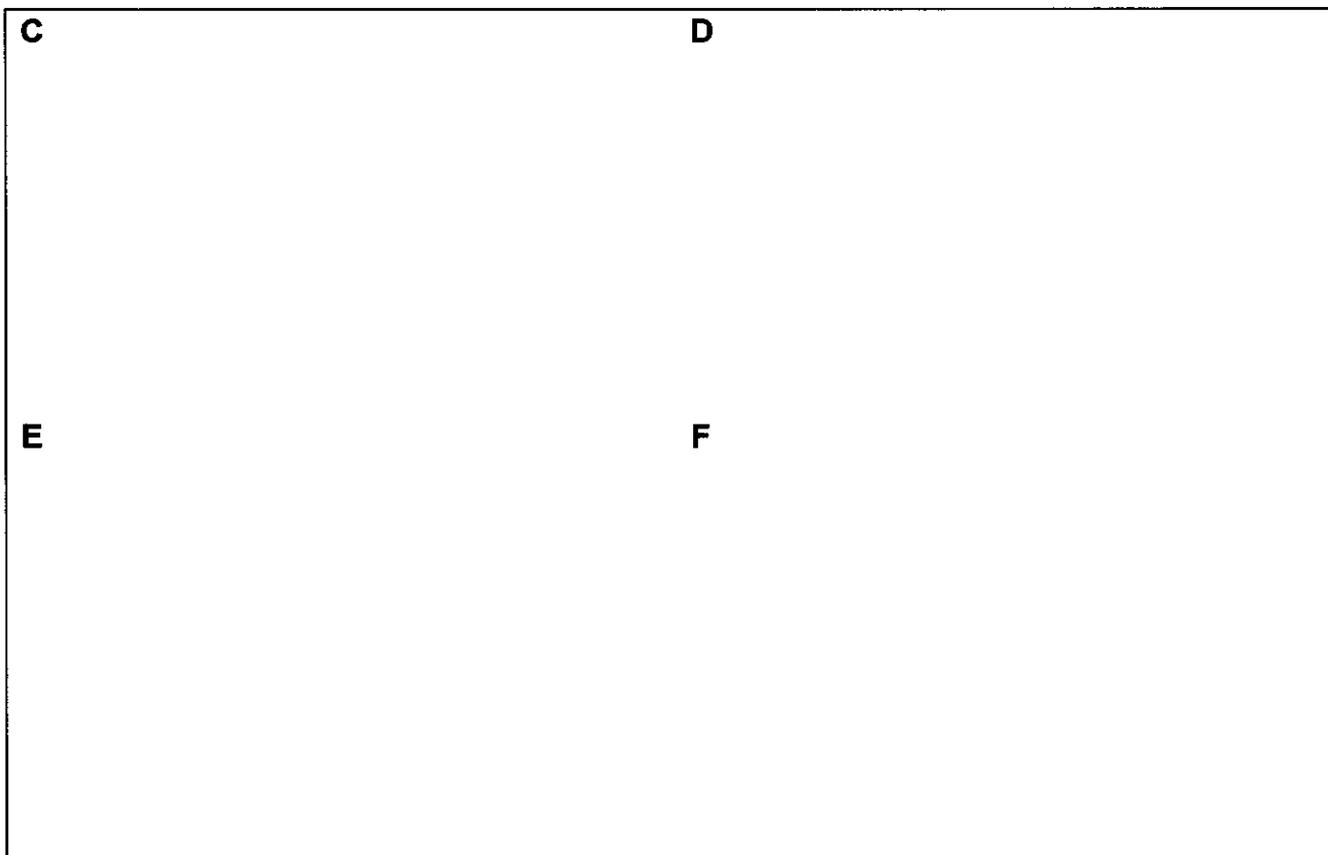
Nome:

Codice: ITA-

Suggerimenti:

- L'acidità dei metaboliti diminuisce nell'ordine  $C \gg E \gg D$ . Mentre **F** non contiene nessun idrogeno acido.
- **C** ed **E** hanno ciascuno 3 altri stereoisomeri, mentre **D** ed **F** hanno ciascuno altri 7 stereoisomeri.
- **F** è una struttura pentaciclica zwitterionica ed ha la stessa analisi elementare di **E**: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- La formazione di **E** a partire da **B** avviene con una reazione elettrofilica.
- La formazione di **D** a partire da **B** è contemporaneamente regio- e stereoselettiva.

b) Proporre una possibile struttura per ciascuno dei metaboliti **C**, **D**, **E** and **F**!



c) Disegna una struttura di risonanza per **B** che spieghi la formazione regioselettiva di **D** ed il fatto che non si formi l'altro regioisomero.



# Problema 4

## 6% del totale

4a	4b	4c	4d	4e	Task 4
6	2	6	8	6	28

La principale via di trasformazione degli ossirani (epossidi) è l'apertura dell'anello. Questa può essere realizzata in vari modi.

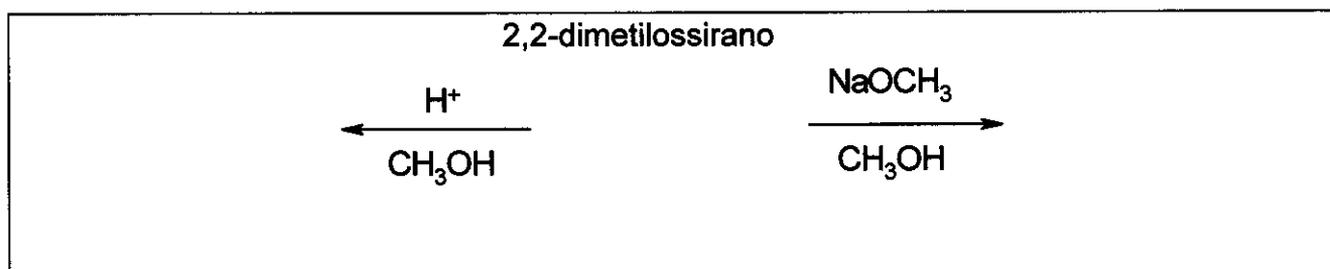
Mediante catalisi acida la reazione procede attraverso una specie di tipo cationico (a carattere carbocationico). Per ossirani sostituiti la direzione di apertura dell'anello (ovvero la rottura di uno o dell'altro legame C-O) dipende dalla stabilità del carbocatione intermedio. Più stabile è l'intermedio a carattere carbocationico, più probabile è la sua formazione. Tuttavia un carbocatione aperto (con una struttura planare) si forma solamente se terziario, benzilico o allylico.

Mediante catalisi basica si rompe preferenzialmente il legame C-O meno impedito stericamente.

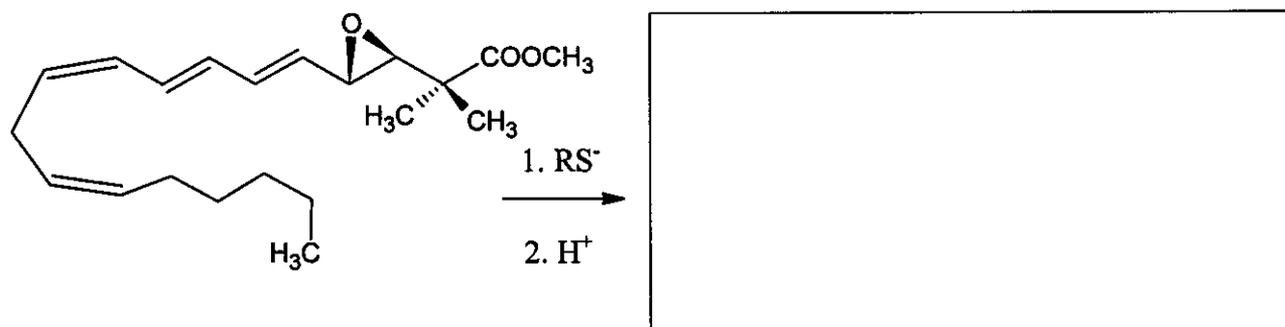
Nella risoluzione dell'intero problema fai attenzione gli aspetti stereochimici. Per descrivere la stereochimica utilizza, dove è necessario, solo i simboli di legame:

◄ ..... — , e niente altro.

- a) Disegna la struttura del reagente ed i prodotti principali quando il 2,2-dimetil-ossirano (1,2-epossi-2-metilpropano) reagisce con metanolo a bassa temperatura, catalizzato da:
- acido solforico
  - NaOCH<sub>3</sub>.



- b) Disegna la struttura del prodotto principale quando l'anello epossidico del seguente derivato del leucotriene è aperto con un tiolato (RS<sup>-</sup>).



Alluminosilicati porosi e **acidi** possono anche essere utilizzati per catalizzare la trasformazione di alchil diossirani. In aggiunta all'apertura dell'anello, si trova che la dimerizzazione ciclica è la via di reazione principale, generando derivati dei 1,4-diossani (anelli saturi a sei termini contenenti due atomi di ossigeno nelle posizioni 1,4).

Nome:

Codice: ITA-

- c) Disegna la(e) struttura(e) del(i) più probabile(i) 1,4-diossano(i) sostituito(i) partendo dal (*S*)-2-metilossirano ((*S*)-1,2-epossipropano). Fornisci anche la struttura del reagente.

(*S*)-2-metilossirano

prodotto

- d) Disegna la(e) struttura(e) del(i) 1,4-diossano(i) sostituito(i) partendo dall'epossido (*R*)-1,2-epossi-2-metilbutano ((*R*)-2-etil-2-metilossirano). Fornisci anche la struttura del reagente.

(*R*)-1,2-epossi-2-metilbutano:

- e) Disegna la(e) struttura(e) del(i) 1,4-diossano(i) sostituito(i) partendo dall'epossido racemo 1,2-epossi-2-metilbutano (2-etil-2-metilossirano).

Nome:

Codice: ITA-

**Problema 5****7% del totale**

5a	5b	Task 5
67	33	100

**A** e **B** sono sostanze bianche cristalline. Entrambe sono solubili in acqua e possono essere riscaldate moderatamente (fino a 200 °C) senza cambiamenti, ma entrambe sono decomposte a temperatura più alta. Se una soluzione acquosa di **A** (20.00 g) sostanza leggermente basica ( $\text{pH} \approx 8.5-9$ ) viene aggiunta ad una soluzione acquosa di **B** (11.52 g) (che invece è leggermente acida,  $\text{pH} \approx 4.5-5$ ) si ottiene **C**, un precipitato bianco che dopo filtrazione, lavaggio e anidificazione ha la massa di 20.35 g. Le acque madri sono essenzialmente neutre e danno una reazione colorata bruna per trattamento con una soluzione acida di KI. Quando sono fatte bollire, esse evaporano senza lasciare alcun residuo. Il solido bianco **D** può essere preparato per riscaldamento di **A** in assenza di aria. La reazione di **D** con acqua è esotermica e dà una soluzione incolore. Tale soluzione, se lasciata in un contenitore aperto, fa precipitare lentamente un solido bianco **E**, inoltre libera acqua. Dopo prolungata esposizione all'aria, anche il solido **D** si trasforma in **E**. Tuttavia, riscaldando **D** a 500 °C in presenza di aria, produce una diversa sostanza **F** di colore bianco. Essa si scioglie in acqua con difficoltà e ha una massa pari solo all' 85.8% di quella di **E** che si forma dalla stessa quantità di **D**. **F** per reazione con una soluzione acida di KI, dà una colorazione bruna.

**E** può essere riconvertita in **D** ma, per ottenere ciò, è necessario un arrostitimento al di sopra di 1400 °C. **B** e **D** per reazione con acqua formano un precipitato **C** la cui formazione è accompagnata da un caratteristico odore.

a) Dai le formule delle sostanze A - F

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

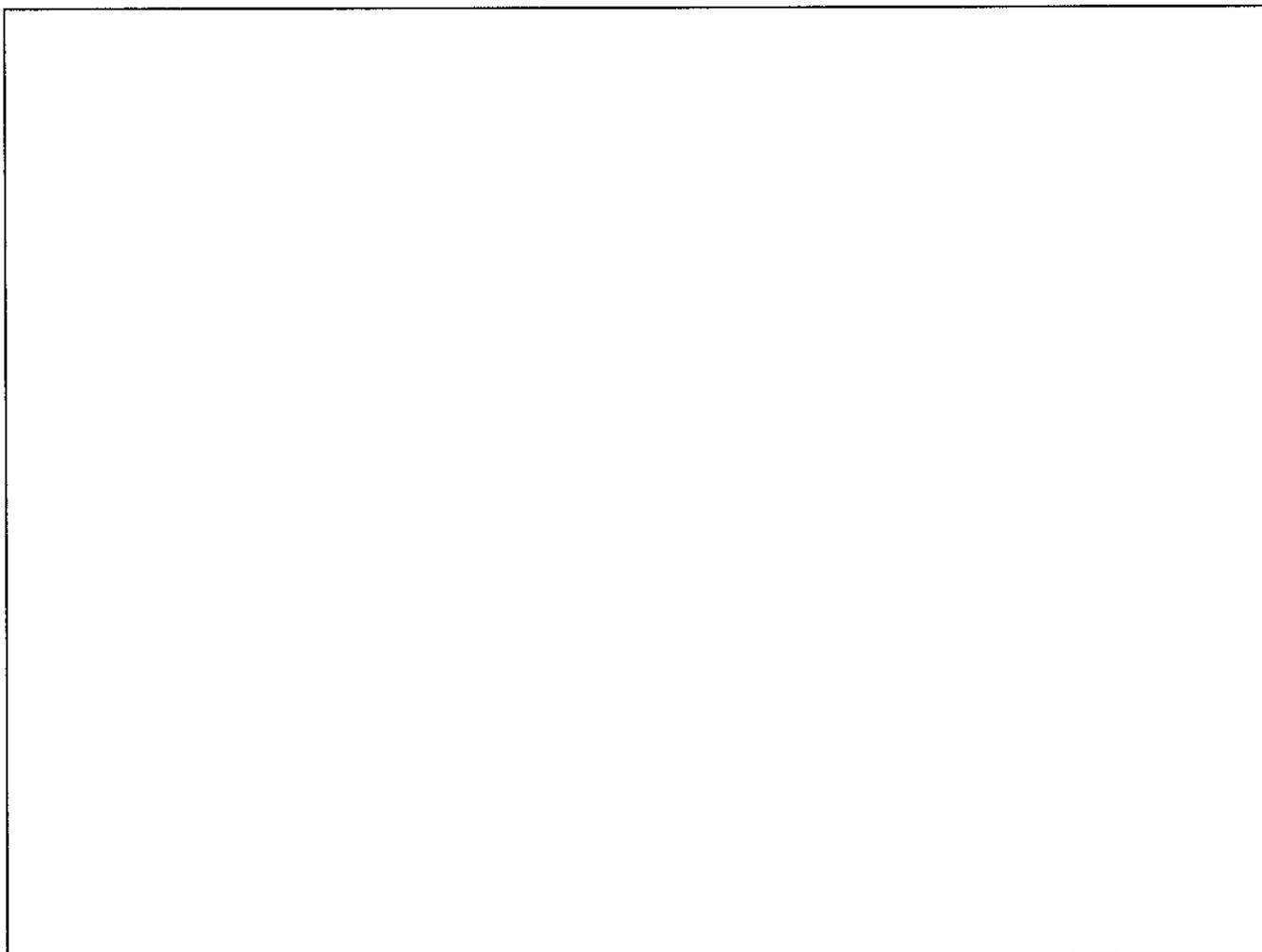
b) Scrivi le reazioni bilanciate per tutte le reazioni citate. (Non devi scrivere quella della decomposizione termica di **B**)

Reazioni bilanciate:

Nome:

Codice: ITA-

---



**Problem 6****7% del totale**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Task 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Se si fa gorgogliare cloro gassoso in acqua, si osserva un precipitato solido soffice e verdastro. Simili precipitati si osservano con altri gas quali metano e gas nobili. Tali materiali sono interessanti in quanto si suppone che in natura esistano notevoli quantità di materiali detti idrati di metano (in quantità paragonabile a quella di altri depositi gassosi).

Questi precipitati hanno strutture analoghe. Le molecole di acqua già appena al disopra del loro punto di congelamento formano una struttura rigida a legami a ponte di idrogeno. Le molecole di gas stabilizzano questa struttura infiltrandosi e riempiendo le cavità piuttosto larghe presenti nella struttura rigida dell'acqua e formando così clatrati.

I cristalli dei clatrati di cloro e metano hanno struttura analoga. Le loro caratteristiche principali sono dodecaedri formati da 20 molecole di acqua. La cella elementare del cristallo può essere immaginata come una disposizione cristallina cubica a corpo centrato costituita da tali dodecaedri che sono oggetti quasi sferici. I dodecaedri sono connessi mediante ulteriori molecole di acqua poste nelle facce della cella elementare. In ciascuna faccia della cella elementare si possono inserire due molecole d'acqua. La cella elementare ha uno spigolo di dimensioni pari a 1.182 nm.

Nella struttura ci sono due tipi di cavità. Quelle dette (A) sono rappresentate dallo spazio interno al dodecaedro. Queste sono notevolmente minori delle cavità di tipo (B), che sono 6 per ciascuna cella elementare.

a) Quante cavità di tipo A possono essere trovate in una cella elementare?

b) Quante molecole d'acqua ci sono in una cella elementare?

c) Se tutte le cavità contengono una molecola ospite, qual è il rapporto tra il numero di molecole di acqua e il numero di molecole ospiti?

d) Il metano idrato è formato dalla struttura riportata in c) a temperature comprese nell'intervallo 0-10 °C. Qual è la densità del clatrato?

Nome:

Codice: ITA-

Densità:

- e) La densità del cloro idrato è  $1.26 \text{ g/cm}^3$ . Qual è il rapporto tra il numero di molecole di acqua e di ospite nel cristallo ?

Ratio:

Quali cavità è più probabile che siano riempite in un cristallo perfetto di di cloro idrato?  
Indica una o più risposte.

Un pò A     Un pò B     Tutto A     Tutto B

Il raggio covalente rispecchia la distanza degli atomi legati covalentemente. Il raggio di non legame o di van der Waals dà una misura della dimensione degli atomi quando essi non sono legati covalentemente (immaginate come sfere rigide).

Atomo	Raggio Covalent (pm)	Raggio di non legame (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

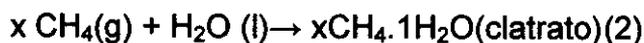
Nome:

Codice: ITA-

f) Sulla base dei raggi covalenti e di non legame di questi atomi, valuta i limiti inferiore e superiore del raggio medio delle cavità, dove è possibile. Mostra il tuo ragionamento.

$$\langle r(\text{A}) \rangle < \langle r(\text{B}) \rangle$$

Considera i seguenti processi



g) Quali sono i segni delle seguenti variazioni molari delle funzioni termodinamiche riferite a queste reazioni considerate nella direzione mostrata a 4 °C? Indica con un segno -, o con un segno +.

	segno
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

**Problem 7****8% del totale**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Task 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Lo ione ditionato ( $S_2O_6^{2-}$ ) è uno ione piuttosto inerte. Esso può essere preparato facendo gorgogliare in continuo diossido di zolfo in acqua fredda alla quale viene aggiunto poco alla volta diossido di manganese. In queste condizioni si formano ioni ditionato e solfato.

a) Scrivi le equazioni chimiche bilanciate delle due reazioni.

Quando la reazione è completa, si aggiunge  $Ba(OH)_2$  fino a completa precipitazione degli ioni solfato. Quindi si addiziona  $Na_2CO_3$ .

b) Scrivi l'equazione bilanciata per la reazione che ha luogo dopo addizione di  $Na_2CO_3$ .

Il ditionato di sodio è quindi cristallizzato facendo evaporare parte del solvente. I cristalli ottenuti si sciolgono facilmente in acqua e non danno alcun precipitato per aggiunta di una soluzione di  $BaCl_2$ . Se si scalda un campione di cristalli a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  e si mantiene a questa temperatura, si osserva una perdita di peso del 14.88 %. Si ottiene una polvere bianca che si scioglie in acqua e non forma alcun precipitato quando viene trattata con una soluzione acquosa di  $BaCl_2$ . Un secondo campione di cristalli iniziali è mantenuto a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  per poche ore, in tali condizioni si osserva una perdita di peso pari al 41.34 %. La polvere bianca risultante si scioglie in acqua e dà un precipitato bianco con la soluzione di  $BaCl_2$ .

c) Scrivi la composizione dei cristalli preparati e scrivi equazioni bilanciate per le reazioni che avvengono durante il riscaldamento.

Formula:

Equazione ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Equazione ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):



Nome:

Codice: ITA-

In esperimenti paralleli simili, a 75 °C, vengono usati come ossidanti cloro, ione bromato, perossido di idrogeno e ione cromato. Le equazioni di velocità per questi processi sono analoghe a quella osservata col bromo, le unità di tutte le costanti di velocità sono le stesse, i valori sono  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), and  $2.54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Venivano inoltre effettuati alcuni esperimenti con una soluzione di ditionato acida senza aggiungere alcun ossidante. Seguendo il processo mediante spettroscopia UV, si osservava la lenta comparsa di una nuova banda di assorbimento attorno a 275 nm. Sebbene lo ione idrogenosolfato sia un prodotto determinabile della reazione, esso non assorbe attorno a 200 nm.

- f) Scrivi la formula della specie responsabile della banda di assorbimento dovuta alla specie che si forma in assenza di ossidanti, e scrivi l'equazione bilanciata della reazione chimica che avviene in assenza di ossidanti.

Specie:

Reazione:

Si effettuò un esperimento per seguire l'assorbanza a 275 nm e a 75 °C, con le seguenti concentrazioni iniziali:  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$ . Si ottenne una curva cinetica del pseudo primo ordine con un tempo di semivita di 10 ore e 45 minuti.

- g) Calcolate la costante di velocità della reazione.

k:

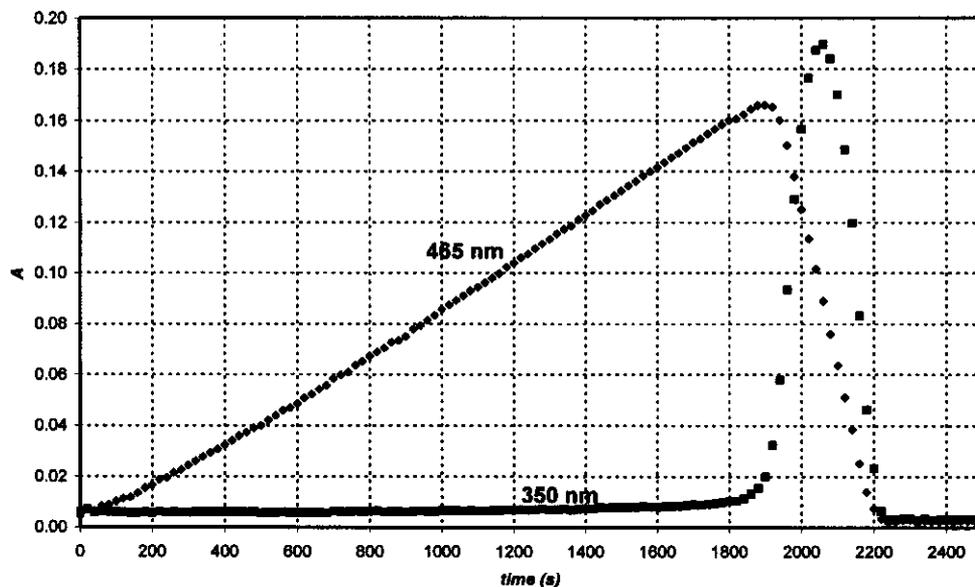
Suggerite un'equazione chimica bilanciata per il passaggio che determina la velocità di reazione nei casi in cui si utilizza un ossidante.

Passaggio che determina la velocità:

Quando si usava come ossidante dello ione ditionato lo ione periodato (presente in soluzione acquosa come  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$ ), a 75 °C, si ottenevano le due curve cinetiche riportate nel grafico. Esse si riferiscono a due diverse lunghezze d'onda e allo stesso esperimento. Le concentrazioni iniziali erano  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$ . A 465 nm, assorbe solo  $\text{I}_2$  e il suo coefficiente di assorbimento molare è  $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . A 350 nm, assorbe solo  $\text{I}_3^-$  e mostra un coefficiente di assorbimento molare pari a  $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Il cammino ottico era 0.874 cm.

Nome:

Codice: ITA-



- h) Scrivi equazioni chimiche bilanciate per le reazioni che avvengono nella regione dove l'assorbanza aumenta a 465 nm, e nella regione in cui l'assorbanza decresce a 465 nm.

Aumento:

Diminuzione:

Calcolate il tempo previsto corrispondente al massimo di assorbanza della curva cinetica misurato a 465 nm.

$t_{\max}$ :

Valuta il rapporto atteso per le pendenze della parte crescente e decrescente della curva cinetica ottenuta a 465 nm

Rapporto delle pendenze:

# Problema 8

# 7 % del totale

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Task 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

La Sig. Z era una studentessa brillante che aveva un tema di ricerca riguardante la misura della formazione del complesso degli ioni lantanio(III) con un nuovo ligando di nuova ideazione. Un giorno ella registrò in uno spettrofotometro l'assorbimento UV-vis con il Ce(III) e un ligando particolarmente poco valido. Ella si accorse che alla fine dell'esperimento durato 12 ore, si erano formate nella cella chiusa alcune piccole bolle. Subito ella capì che la presenza del ligando non era necessaria per vedere la formazione delle bolle e continuò l'esperimento con una soluzione acidificata di  $\text{CeCl}_3$ . La formazione delle bolle non avveniva mai quando si metteva la soluzione nello spettrofotometro senza accendere lo strumento. Quindi, usò un piccolo pallone di quarzo, in cui immerse un elettrodo selettivo per gli ioni cloruro e poté anche determinare campioni per determinazione spettrofotometriche di routine. Ella tarò l'elettrodo per la determinazione dello ione cloruro usando due diverse soluzioni di ioni NaCl e ottenne i seguenti risultati:

$c_{\text{NaCl}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$E$ (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Dai la formula per calcolare la concentrazione degli ioni cloro di un campione sconosciuto sulla base della lettura del voltaggio dell'elettrodo ( $E$ ).

[Cl<sup>-</sup>] =

La Sig. Z determinò anche il coefficiente di assorbimento molare degli ioni  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) a 295 nm, e, per precauzione, anche degli ioni  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

- b) Dai una formula da applicare al calcolo della concentrazione di  $\text{Ce}^{3+}$  avendo l'assorbanza a 295 nm ( $A$ ) misurata in una soluzione contenente  $\text{CeCl}_3$  (con lo spessore della cuvette pari a: 1.000 cm).

[Ce<sup>3+</sup>] =

Ms. Z preparò una soluzione che conteneva  $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$  e  $0.1050 \text{ mol/dm}^3$  di HCl, e iniziò l'esperimento accendendo una lampada di quarzo. HCl non assorbe a 295 nm.

- c) Quali erano l'assorbanza iniziale attesa e il voltaggio letto?

$A_{295\text{nm}} =$

$E =$

Nome:

Codice: ITA-

Prima dell'analisi quantitativa la Sig. Z raccolse il gas formato in una soluzione neutralizzata di metilarancio (indicatore acido-base e redox). Sebbene avesse visto le bolle emergere attraverso la soluzione, il colore non cambiò nè si attenuò persino dopo un giorno.

- d) Scrivi la formula di due gas, che potrebbero derivare dagli elementi presenti nel campione irradiato, ma che, visti i risultati ottenuti, non possono essere presenti.

Durante l'esperimento quantitativo, ella registrò regolarmente i valori di assorbanza e di voltaggio. L'incertezza delle misure spettrofotometriche è  $\pm 0.002$  l'accuratezza delle misure di voltaggio è  $\pm 0.3$  mV.

tempo (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E$ (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e) Valuta la velocità media della variazione di concentrazione degli ioni  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , e  $\text{H}^+$ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

Il giorno seguente la Sig. Z usò un raggio di luce monocromatica (254 nm) con un'intensità di 0.0500 W. Passò la luce attraverso un fotoreattore di quarzo lungo 5-cm, riempito con la stessa soluzione acida di  $\text{CeCl}_3$  che aveva usato prima. Ella misurò il coefficiente di assorbimento molare per  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) a 254 nm.

- f) Quale percentuale di luce è assorbita in questo esperimento messo a punto?

L'attrezzatura premise alla ricercatrice di passare il gas, prima attraverso un tubo di essiccamento che rimuoveva le tracce di vapor d'acqua, e quindi in una camera chiusa avente il volume di  $68 \text{ cm}^3$ . La camera era equipaggiata con un manometro di alta precisione e un dispositivo di accensione. Essa dapprima riempì la camera con argon anidro ad una pressione di 102165 Pa e quindi ella accese la lampada. In 18,00 ore, la pressione raggiunse il valore di 114075 Pa. La temperatura dell'apparecchiatura era di  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nome:

Codice: ITA-

g) Valuta la quantità chimica del gas raccolto nella camera.

$n_{\text{gas}}$ :

A questo punto, Ms. Z spense la luce e premette il pulsante di innesco. Quando la camera si raffreddò alla temperatura iniziale, la pressione finale era di 104740 Pa.

Suggerisci la formula(e) del(o dei) gas formato(i) e raccolto(i) e dai l'equazione bilanciata per la reazione originale che avviene per irraggiamento.

Gas(s):

Reazione:

h) Quale dovrebbe essere la pressione finale dopo l'accensione se la camera era rimasta piena per 24 ore prima dell'accensione?

$p =$

i) Valuta la resa quantica della formazione di prodotto nella soluzione di Ce(III).

Resa quantica:

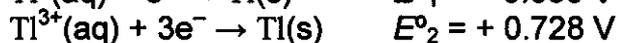
## Problema 9

6 % del totale

9a	9b	9c	9d	Task 9
12	21	15	9	57

Il Tallio esiste in due differenti stati di ossidazione:  $Tl^+$  and  $Tl^{3+}$ . Gli ioni ioduro si possono combinare con iodio per formare gli ioni triioduro ( $I_3^-$ ) in soluzione acquosa.

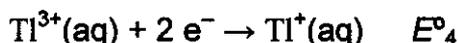
I potenziali standard di ossidoriduzione di alcune reazioni rilevanti sono:



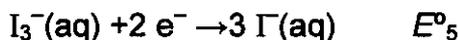
La costante di equilibrio per la reazione  $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ :  $K_1 = 0.459$ .

Nel quesito considera  $T=25^\circ\text{C}$ .

a) Calcola il potenziale di ossidoriduzione per le reazioni seguenti:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Scrivi le formule empiriche per tutti i composti neutri teoricamente possibili che contengono uno ione tallio e qualsiasi numero di anioni ioduro e/o tri-ioduro.

C'è una formula empirica che potrebbe appartenere a due composti differenti. Quale?

Nome:

Codice: ITA-

Bansandoti sui potenziali di ossidoriduzione standard, quale dei due isomeri citati sopra è quello stabile in condizioni standard? Scrivi la reazione chimica di isomerizzazione dell'altro isomero del tallio ioduro.

Più stabile:

Isomerizzazione:

La formazione di un complesso può spostare questo equilibrio. La costante globale di formazione del complesso per la reazione  $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$  è  $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Scrivi la reazione che ha luogo quando una soluzione dell'isomero più stabile del tallio ioduro è tratto con un eccesso di KI. Calcola la costante di equilibrio per questa reazione.

Reazione:

$K_2$ :

Se la soluzione dell'isomero più stabile è trattata con una base forte si può osservare la formazione di un precipitato nero. Dopo rimozione dell'acqua contenuta nel precipitato, il materiale rimanente contiene l' 89.5% (in massa) di tallio.

- d) Qual è la formula empirica di questo composto? Mostra i tuoi calcoli. Scrivi una equazione bilanciata per la sua formazione.

Nome:

Codice: ITA-

Formula:

Equazione: