

Giochi della Chimica 1995
Fase nazionale
Problemi a risposta aperta
Frascati, 7 giugno 1995

Problema n. 1 (80 punti)

Il metil diidrojasmonate (A) è un prodotto sintetico utilizzato in profumeria che può essere sintetizzato a partire da acido adipico e da pentanale attraverso gli stadi qui riportati.

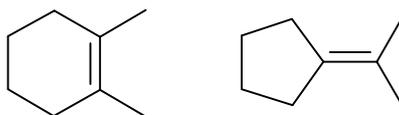
- i) L'acido adipico, riscaldato a circa 290 °C in presenza di idrossido di bario, forma un composto B (C₅H₈O). Questo per reazione con 2,4-dinitrofenilidrazina fornisce un precipitato giallo.
- ii) In soluzione diluita di idrossido di sodio il composto B reagisce con pentanale formando il composto C (C₁₀H₁₈O₂). Per riscaldamento con acidi, C dà un composto D (C₁₀H₁₆O). La reazione di D con una soluzione di permanganato di potassio a freddo porta ad un precipitato bruno.
- iii) Il composto D, per azione di un acido forte concentrato, che agisce da catalizzatore, subisce trasposizione allilica per dare un suo isomero E.
- iv) Il composto E, per trattamento con dimetilmalonato in presenza di metilato sodico in metanolo, forma il composto F (C₁₅H₂₄O₅).
- v) Dopo idrolisi alcalina, seguita da acidificazione e decarbossilazione, il composto F dà luogo ad un acido carbossilico che per esterificazione con metanolo porta infine al composto A.

Lo stadio iii) è il passaggio chiave. Se la conversione del composto D in E non è completa si ottiene alla fine una certa quantità di un altro composto G.

1. Scrivere le reazioni i), ii, iii), iv), v) e le formule dei prodotti A-F.
2. Scrivere la formula di struttura di G e le reazioni per la sua formazione.
3. Indicare i carboni chirali nel composto A utilizzando la nomenclatura R,S.
4. Indicare quale tipo di protone, nello spettro ¹H NMR di A, presenterà il più alto chemical shift (a campi bassi) e quale il più basso (a campi alti).
Prevedere inoltre quale sarà la forma di tali segnali.

Problema n. 2 (40 punti)

1. Per trattamento con un acido forte gli alcoli possono subire una disidratazione e formare olefine. Per esempio, la disidratazione del 2,2-dimetil-1-cicloesanololo porta alle seguenti due olefine:



Descriverne il meccanismo di formazione.

2. I prodotti di disidratazione dei dioli vicinali non sono invece olefine. Per esempio, il 2,3-dimetil-2,3-butandiolo ed il glicol etilenico, per trattamento con acidi, danno luogo rispettivamente a 3,3-dimetilbutanone ed aldeide acetica. Descrivere i meccanismi delle due reazioni.

Problema n. 3 (60 punti)

La seguente cella ha un potenziale di 0.275 V (298 K):

(elettrodo selettivo) $\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ ($a = 1.15 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) // SCE (elettrodo a calomelano saturo)

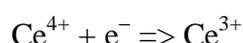
1. Quando la soluzione di calcio di attività nota è sostituita con una soluzione di attività incognita, si misura un potenziale pari a 0.412 V. Qual è l'attività di Ca^{2+} nella nuova soluzione?
2. Assumendo un'incertezza nella misura del potenziale di giunzione di $\pm 0.002 \text{ V}$, qual è l'intervallo di attività di Ca^{2+} associato a questa incertezza?
3. Il coefficiente di selettività per Mg^{2+} misurato con l'elettrodo selettivo per Ca^{2+} è pari a 0.014. Se nella cella di cui sopra si pone una soluzione con una uguale attività di Ca^{2+} e Mg^{2+} , quale sarà l'errore relativo nel calcolo della attività di Ca^{2+} ?

Problema n. 4 (60 punti)

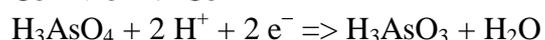
La reazione tra lo ione cerio(IV) e acido arsenioso (H_3AsO_3) è estremamente lenta. Quando si utilizza una traccia di tetrossido di osmio come catalizzatore, la reazione va invece rapidamente a temperatura ambiente e la titolazione dell'acido arsenioso può essere fatta direttamente con una soluzione di cerio(IV). Qui di seguito è descritta la procedura di standardizzazione di una soluzione di solfato ammonio e cerio(IV) con diossido di arsenico.

Si pesano da 0.15 a 0.22 g di diossido di arsenico puro in una beuta da 250 cm^3 . Si aggiungono 15 cm^3 di una soluzione di idrossido di sodio 2 mol dm^{-3} e si riscalda blandamente per favorire la solubilizzazione. Quando il campione è completamente sciolto si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente e quindi si aggiungono 25 cm^3 di una soluzione di acido solforico 1:5. Si diluisce a 100 cm^3 e si aggiungono 3 gocce di una soluzione 0.01 mol dm^{-3} del catalizzatore e una goccia di indicatore. Si titola con una soluzione $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$ di solfato di ammonio e cerio(IV) finché il colore rosso-arancio dell'indicatore vira a un leggero colore blu.

1. Scrivere l'equazione della reazione tra lo ione cerio(IV) e l'acido arsenioso.
2. Se 0,2008 g di ossido arsenioso richiedono $40,13 \text{ cm}^3$ di una soluzione di solfato di ammonio e cerio per la titolazione, qual è la concentrazione del solfato di ammonio e cerio(IV) in mol dm^{-3} ?
3. Sapendo che:



$$E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61 \text{ V}$$



$$E^{\circ}_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3} = 0,56 \text{ V}$$

per $[\text{H}^{+}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e che l'influenza della forza ionica è trascurabile, qual è il rapporto tra le concentrazioni di acido arsenioso ed acido arsenico $[\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4]$ al punto stechiometrico?

La reazione può essere ritenuta completa?

Masse atomiche relative: $A_{\text{r(O)}} = 16.00$; $A_{\text{r(As)}} = 74.92$

Problema n. 5 (70 punti)

1. Il mercurio è uno dei più pericolosi agenti tossici, sebbene il meccanismo con cui esso agisce sul corpo umano non sia ancora del tutto chiaro. Secondo stime dell'Health Institute la massima quantità di vapore di Hg ammessa in 1 m³ di aria è di 1 · 10⁻⁵ g. Calcola di quante volte il contenuto di Hg nell'aria è superiore rispetto al valore massimo ammesso, quando Hg è in equilibrio con il suo vapore nell'aria a 303 K.

2. Il metodo generalmente utilizzato per eliminare i residui di Hg in laboratorio è quello di ricoprire le goccioline con polvere di zolfo. Ammettendo che la reazione sia:



dimostra l'efficacia di questo metodo utilizzando i dati termodinamici riportati in tabella.

A riguardo del metodo sono state sollevate delle obiezioni considerando che è impossibile abbattere completamente il Hg a 298 K e 101.325 kPa, perché qualsiasi reazione porta comunque all'instaurazione di un equilibrio. Esprimi la tua opinione riguardo a questa obiezione.

3. Tensione superficiale, entalpia molare ed entropia molare di vaporizzazione dell'acqua, che sono sensibilmente più alte rispetto a quelle di molti altri liquidi, sono invece più basse di quelle del mercurio. Puoi spiegare queste differenze tra acqua e mercurio mediante il concetto di struttura molecolare?

Sostanza	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(298) \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_{\text{m}}^{\circ}(298) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Hg(l)	0	77.4
S _(ortor.)	0	31.88
HgS(s)	-58.2	77.82

Massa molare del mercurio = 0.2006 kg mol⁻¹ ; entalpia molare di vaporizzazione del mercurio $\Delta H_{\text{vap}} = 60.66 \text{ g kJ mol}^{-1}$; tensione di vapore del mercurio (monoatomico) a 293 K = 0,160 Pa. Assumere che il vapore di mercurio si comporti come un gas ideale.

Problema n. 6 (70 punti)

L'ossido di etilene è un'importante materia prima nell'industria chimica. L'inizio della sua produzione industriale risale al 1930. La sua produzione si è incrementata di circa 1000 volte negli anni '90.

Termodinamica e cinetica della produzione di ossido di etilene per ossidazione dell'etilene possono essere descritte come segue:

1. *Termodinamica dell'ossidazione dell'etilene.* Quasi certamente la principale reazione che porta all'ossidazione dell'etilene passa attraverso i seguenti stadi:

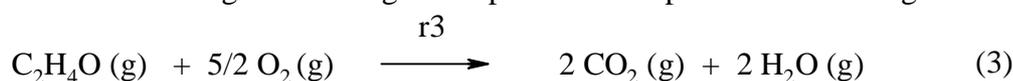


I dati termodinamici sono i seguenti:

Sostanza	ΔH_f° (298) kJ mol ⁻¹	S° (298) J mol ⁻¹ K ⁻¹
C ₂ H ₄ O(g)	-52.6	242.4
C ₂ H ₄ (g)	52.3	219.5
CO ₂ (g)	-393.5	213.6
O ₂ (g)	0	205.0
H ₂ O(g)	-241.8	188.7

Assumendo che ΔH_f° e ΔS° siano indipendenti dalla temperatura, calcolare la costante di equilibrio delle due reazioni indicate a $T_1 = 298$ K e $T_2 = 503$ K e discutere l'eventuale possibilità, dal punto di vista termodinamico, di produrre l'ossido di etilene da etilene e ossigeno.

2. *Cinetica dell'ossidazione dell'etilene.* Il processo industriale utilizza argento come catalizzatore ed aria come sorgente di ossigeno. Il processo comprende anche la seguente reazione:



La reazione complessiva è costituita da diversi stadi sia consecutivi che paralleli. Industrialmente la reazione (3) è controllata ad una velocità molto bassa. Studi cinetici mostrano che l'ordine di reazione rispetto a C₂H₄ e O₂ è lo stesso. Le energie di attivazione per le reazioni (1) e (2) sono rispettivamente $E_1 = -63.6$ kJ mol⁻¹ ed $E_2 = 82.8$ kJ mol⁻¹.

Fornire il rapporto r_1/r_2 a $T_1 = 298$ K e $T_2 = 503$ K, trascurando la differenza nei fattori pre-esponenziali.

Discutere come dai calcoli effettuati possa essere predetta la temperatura ottimale di reazione.

Problema n. 7 (50 punti)

Facendo gorgogliare SO₂ in una soluzione acquosa debolmente acida di Cu(NH₃)₄SO₄ si ottiene un precipitato A; l'analisi elementare mostra che esso è costituito di cinque elementi, Cu, N, S, H e O, con un rapporto molare di Cu, N e S pari a 1:1:1.

Gli spettri IR e Laser Raman di A mostrano la coesistenza di due specie, l'una a geometria piramidale trigonale e l'altra a geometria tetraedrica.

Inoltre, il composto A possiede proprietà diamagnetiche.

1. Scrivere la formula di A

2. Scrivere la reazione di formazione di A

3. Per riscaldamento di A con una soluzione acquosa 1,0 mol dm⁻³ di H₂SO₄, si ottengono: un solido (B), un gas (C) ed una soluzione contenente più composti (D). Il solido B si presenta come una polvere sottile ed è costituito da una sostanza alquanto comune che tuttavia non si è abituati a vedere in questa forma.

Scrivere l'equazione bilanciata per la reazione: $A + \text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow B + C + (D)$

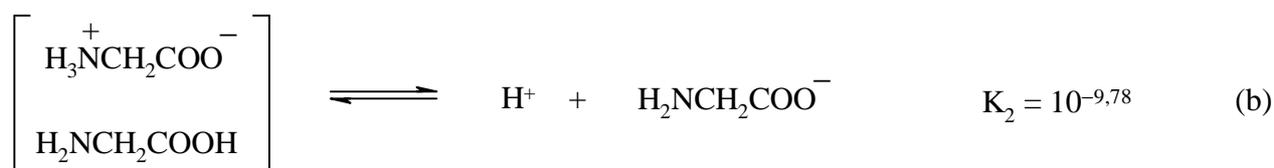
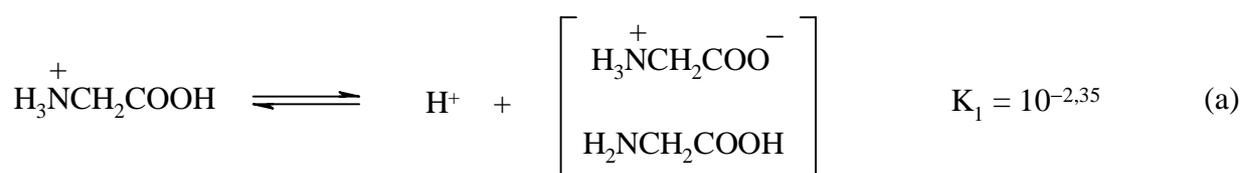
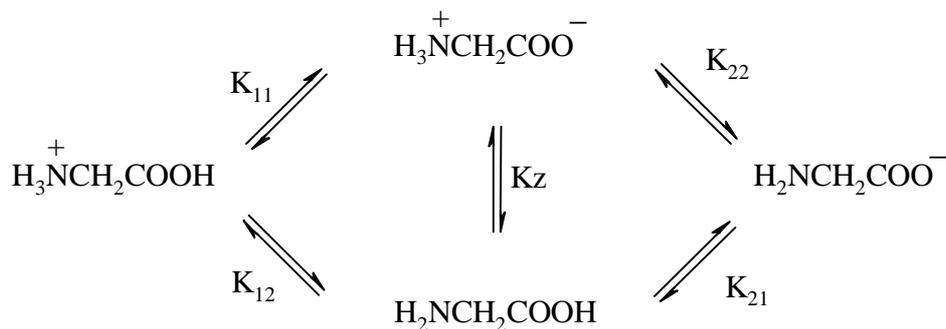
4. Qual è la resa teorica massima di B quando esso si forma come descritto al punto 3?

5. La resa di B può essere superiore a quella stimata al punto 4 se la reazione di A con una sufficiente quantità di H₂SO₄ viene fatta avvenire in un recipiente chiuso.

Qual è in questo caso la resa massima di B? Perché?

Problema n. 8 (50 punti)

Gli equilibri relativi al trasferimento di protoni della glicina in soluzione acquosa sono i seguenti:



Assumendo che la K_{12} della glicina e la analoga K dell'estere metilico della glicina siano entrambe uguali a $10^{-7,70}$

1. calcolare K_{11} , K_{21} , K_{22} e K_z
2. calcolare il punto isoelettrico della glicina.