

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2013 Fase nazionale - Problemi a risposta aperta

Frascati, 25 maggio 2012

Cerca di risolvere il maggior numero di quesiti. Rispondi anche parzialmente alle domande. Tutto ciò che è chimicamente corretto sarà valutato.

Esercizio 1

Per la reazione: $A + 2 B \rightarrow P$

sono stati condotti tre esperimenti cinetici a diverse concentrazioni iniziali dei reagenti.

I valori iniziali delle concentrazioni e i valori calcolati delle velocità iniziali sono:

Prova	$[A_0]$ mol L ⁻¹	$[B_0]$ mol L ⁻¹	$v_{o=}$ mol L ⁻¹ s ⁻¹
1	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-7}$
3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$22,8 \cdot 10^{-7}$

1) scrivere l'equazione cinetica

2) calcolare l'ordine totale della reazione

3) calcolare la costante di velocità della reazione

Esercizio 2

Per la reazione: $A \rightarrow B + C$

condotta in soluzione, a temperatura di 298 K, sono stati determinati i tempi di semitrasformazione per diverse concentrazioni iniziali di A.

$[A_0]$ mol L ⁻¹	2,5	2,0	1,5	1,0
$t_{1/2}$ (min)	80	125	223	500

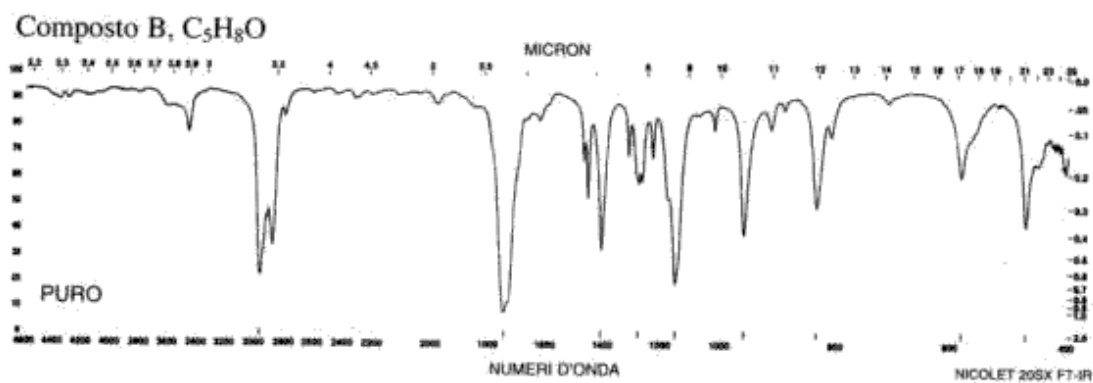
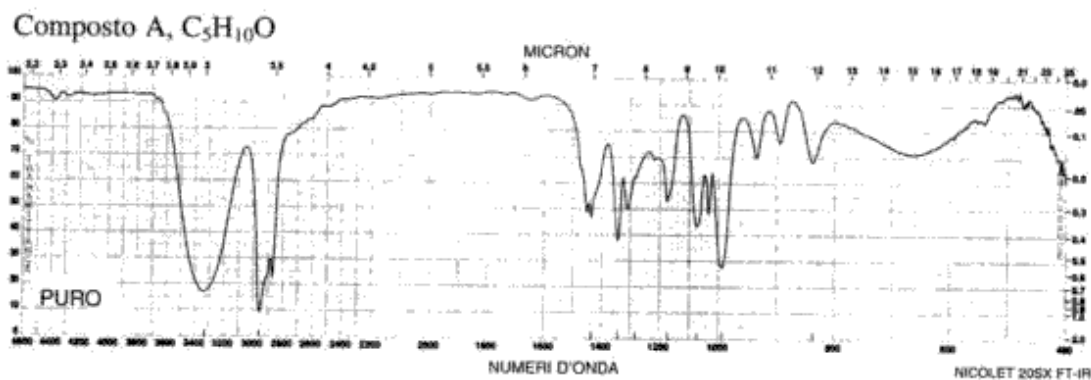
Determinare:

1) l'ordine di reazione

2) la costante di velocità

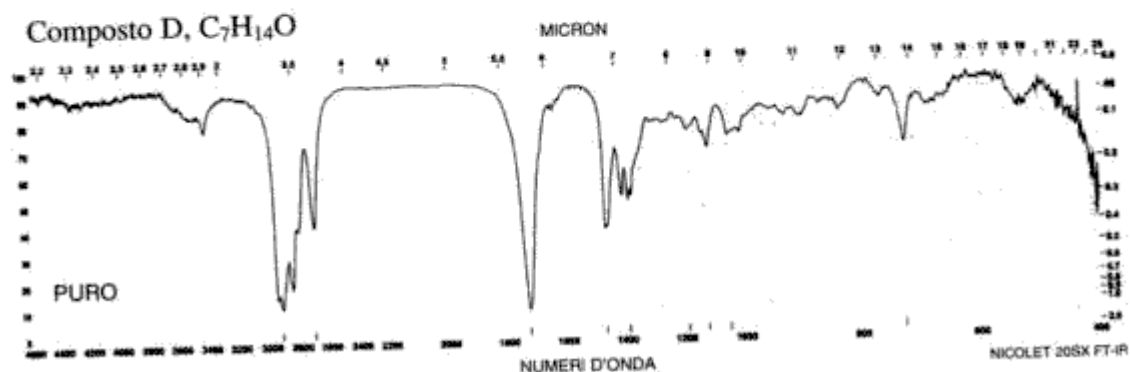
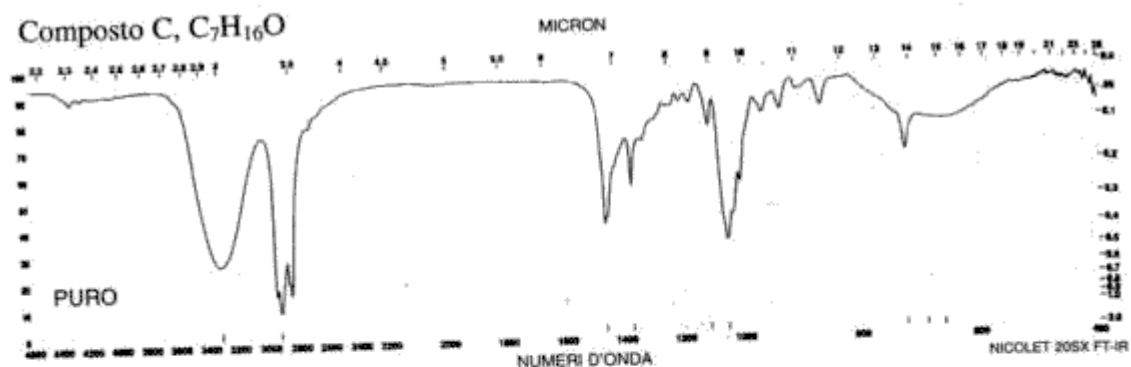
Esercizio 3

Il composto A, $C_5H_{10}O$, avente lo spettro infrarosso riportato di seguito, reagisce con acido cromico formando B, C_5H_8O , che mostra lo spettro infrarosso della figura successiva. Sapendo che né A né B reagiscono con Br_2 in CCl_4 o con una soluzione acquosa diluita di $KMnO_4$, dare le strutture di A e di B.



Esercizio 4

Il composto C, di formula molecolare $C_7H_{16}O$, viene ossidato da anidride cromica in piridina o da clorocromato di piridinio formando un composto D, di formula $C_7H_{14}O$. Gli spettri IR dei composti C e D sono riportati di seguito. Lo spettro 1H -NMR del composto C presenta bande a δ 0,9 (3 H, t), 1,3 (10 H, m), 2,2 (1 H, s) e 3,6 ppm (2 H, t). Il suo spettro ^{13}C -NMR presenta segnali di assorbimento a δ 14,2; 23,1; 26,4; 29,7; 32,4; 33,2 e 62,2 ppm. Lo spettro ^{13}C -NMR del composto D mostra il segnale più caratteristico a 202,2 ppm. Assegnare le strutture più plausibili a C e D ed escludere alcune strutture sulla base degli spettri NMR.



Esercizio 5

Una soluzione acquosa di un sale di platino è sottoposta a elettrolisi con passaggio di corrente di 2,50 A per 2 h. Come risultato si ottengono, al catodo, 9,9 g di platino metallico.

Calcolare la carica degli ioni platino in soluzione.

Risposta

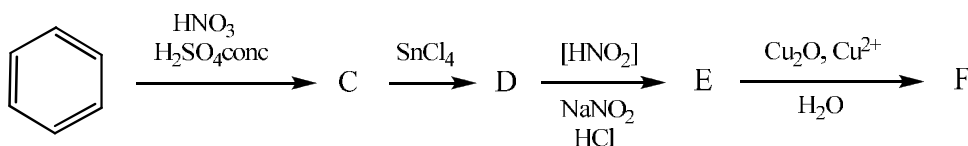
Esercizio 6

Il fenolo è un composto molto importante dal punto di vista industriale, in quanto precursore di molte molecole importanti. La sua più importante sintesi industriale è stata proposta dal chimico sovietico R. Udris nel 1942.

1) Indicare se il fenolo attiva o disattiva l'anello aromatico, disegnare le formule di risonanza che avvalorano la tesi sostenuta.

2) Nella sua sintesi industriale, vengono messi a reagire benzene e propene ad alte pressione e temperatura in ambiente acido e in presenza di ossigeno, formando fenolo e un composto **A**. In ambiente acido, però, fenolo e **A** reagiscono formando un composto **B**, molto importante per la formazione di resine e altri polimeri. Indicare la struttura di **A** e **B**, proponendo un meccanismo per la formazione di **B**.

3) La bachelite è un polimero, oggi superato, ma molto usato negli anni '50 per la produzione di telefoni, manopole di utensili e oggetti resistenti al calore. La sintesi della bachelite avviene con un processo simile a quello della produzione di **B**.



Il composto F viene quindi trattato con formaldeide per formare il polimero bachelite. Il composto B e il monomero della bachelite hanno una struttura molto simile, le differenze sono dovute alle differenze steriche ed elettrofile tra A e la formaldeide. Infatti in B l'anello, o gli anelli, sono monosostituiti in para, mentre nella bachelite gli anelli sono sostituiti in orto, orto primo e para. Proporre la struttura dei composti C, D, E, F e del monomero della bachelite.

Esercizio 7

Un pistone, a 100 °C, viene adagiato sulla superficie dell'acqua contenuta in un cilindro, ed esercita su di essa la pressione di 101,325 kPa. Ciò fa diminuire la pressione di una quantità infinitesima, col risultato di far evaporare 10 g di acqua facendo assorbire 22,2 kJ di calore. Calcolare w , ΔU , ΔH e ΔH_m (molare) per tale processo.

Esercizio 8

Una quantità di ossigeno molecolare (4 mol) occupa un volume di 20 L a 270 K. Si effettua una espansione adiabatica a pressione esterna costante $P = 600$ Torr, fino a triplicare il volume. Calcolare q , w , ΔT , ΔU e ΔH .

a) q, w b) ΔT c) ΔU d) ΔH **Esercizio 9**

Una soluzione gassosa (7,5 mL) è composta da CO_2 , N_2O_5 , e C_2H_6 si trova a 101,325 kPa e 298 K. Essa viene fatta gorgogliare attraverso una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ che assorbe in modo quantitativo CO_2 e N_2O_5 formando carbonato e nitrato di bario. Se alle stesse condizioni di T e P, il volume del gas residuo è pari a 2,45 mL, e il BaCO_3 ottenuto, filtrato e pesato accuratamente, ha una massa di 31,4 mg, calcolare la pressione parziale e la frazione molare dei singoli gas.

Esercizio 10

Si mescola una quantità nota di HCl ($1,00 \cdot 10^2$ mL, 0,500 M) con NaOH ($1,00 \cdot 10^2$ mL, 0,500 M). Le due soluzioni, inizialmente alla temperatura di 22,50 °C, dopo miscelazione danno una soluzione con temperatura di 24,90 °C. Calcolare il calore di neutralizzazione della reazione, ammettendo che la densità e il calore specifico delle soluzioni siano uguali a quelli dell'acqua ($1,00\text{g mL}^{-1}$ e $4,184\text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Esercizio 11

Si è preparata una soluzione acquosa 0,010 M di KMnO_4 (2 L) e la si vuole standardizzare usando $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ quale standard primario. Scrivere la reazione bilanciata e indicare le masse di standard primario che bisogna pesare se si vogliono usare da 30 a 40 mL di soluzione di reagente.

Reazione:

Masse:

Esercizio 12

Un composto organico A, di formula $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ non ruota il piano della luce polarizzata perché è otticamente inattivo. All'IR mostra un picco di assorbimento a 1715 cm^{-1} e all'H-NMR mostra un segnale caratteristico a 0,98 ppm formato da un doppietto.

Trattato con NaBH_4 in metanolo-alcool isopropilico, dà, dopo trattamento acquoso, due composti B e C di formula $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ che risultano isomeri geometrici. Per reazione con perossiacidi, il composto A dà un solo prodotto D di formula $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ che può essere risolto in due enantiomeri.

Assegnare la formula ad A, B, C e ai 2 enantiomeri D.

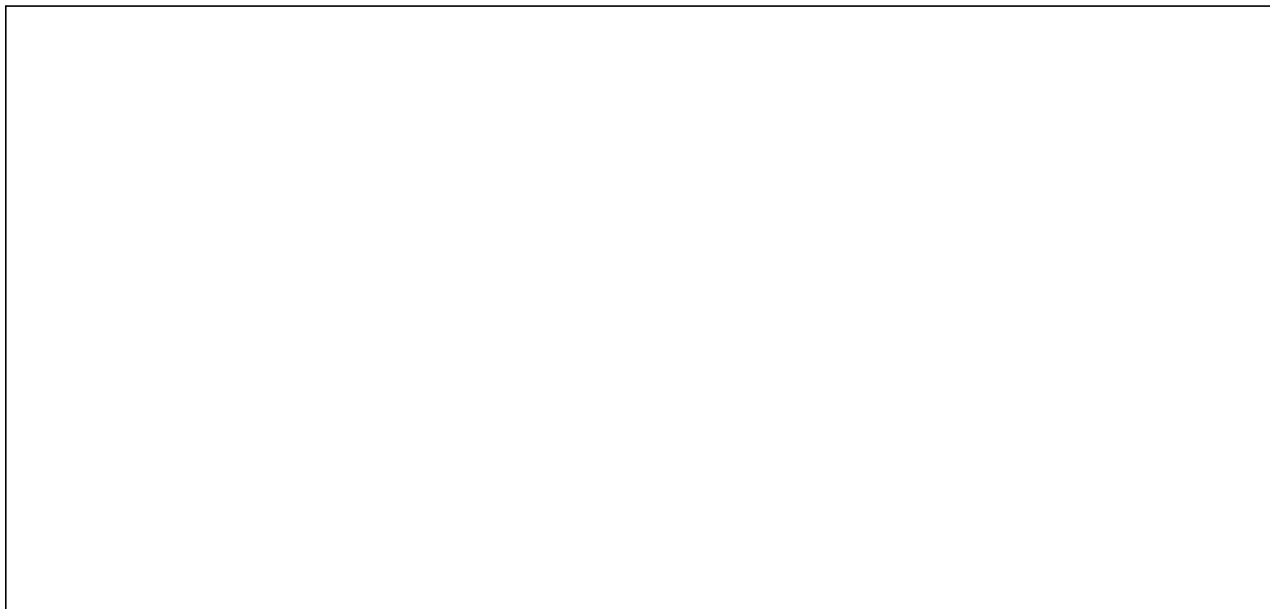
Esercizio 13

Calcolare il tempo richiesto per una reazione del primo ordine con $k = 0,0500\text{ s}^{-1}$ per procedere fino al 99% di completezza.

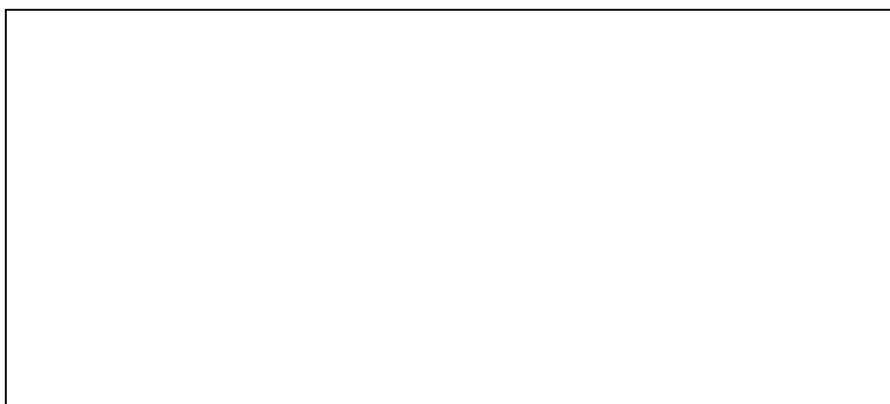
Esercizio 14

Spiegare con una dimostrazione quantitativa se è possibile separare come idrossidi gli ioni Fe^{3+} e Mg^{2+} da una soluzione 0,10 M in ciascuno dei cationi. Se ciò è possibile, calcolare in quale intervallo di concentrazioni di OH^- è consentita la separazione, conoscendo le costanti dei prodotti di solubilità dei due idrossidi. $K_{\text{ps}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 2 \cdot 10^{-39}$ e $K_{\text{ps}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 7,1 \cdot 10^{-12}$.

N.B: si ritiene quantitativa una precipitazione quando dalla soluzione è stato rimosso lo ione a meno di una parte su 1000.

**Esercizio 15**

Calcolare le concentrazioni molari analitiche e di equilibrio di acido tricloroacetico, CCl_3COOH ($163,4 \text{ g mol}^{-1}$) in una soluzione acquosa in cui si è sciolto l'acido (285 mg in 10,0 mL di soluzione) sapendo che l'acido in acqua è ionizzato per il 73%.

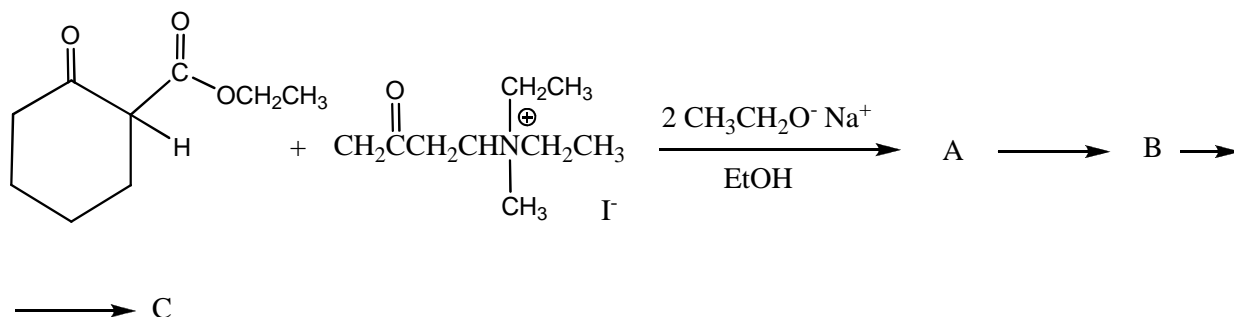


Esercizio 16

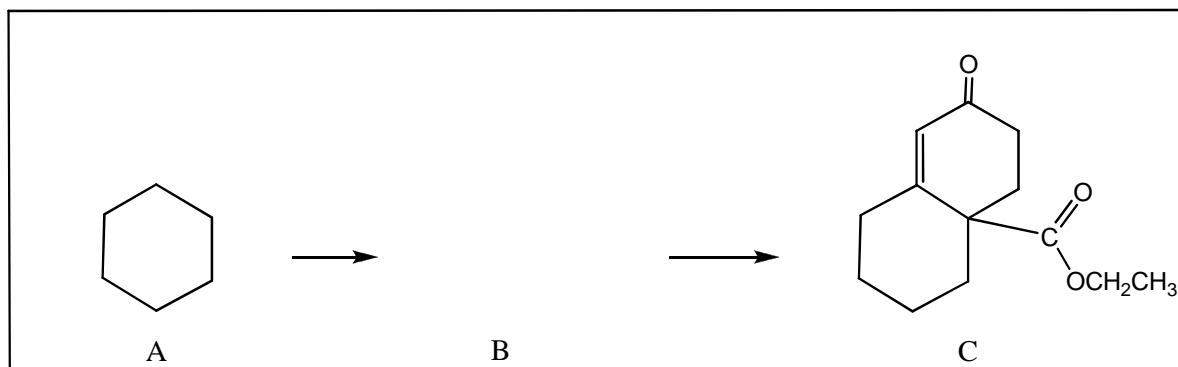
Scrivere i prodotti



b) Scrivere nel riquadro i prodotti A e B

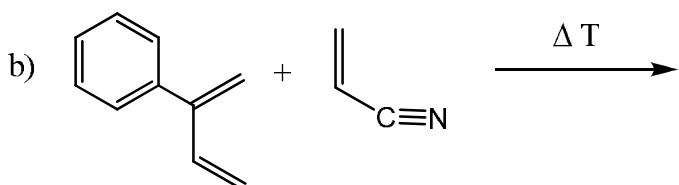
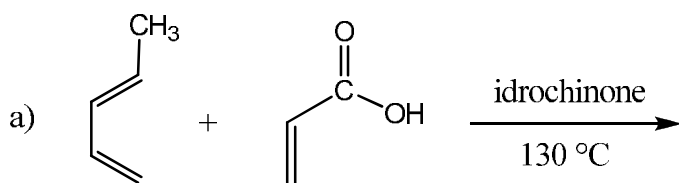


A = prodotto della condensazione di Michael (da completare qui sotto)
 B = intermedio della condensazione aldolica

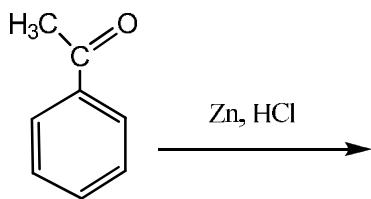
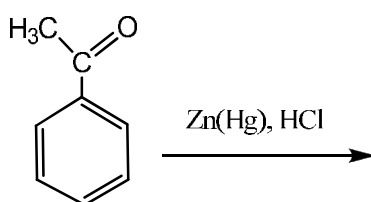
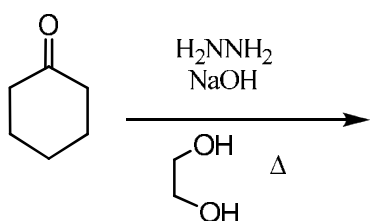


Esercizio 17

Indicare il prodotto principale delle seguenti reazioni

**Esercizio 18**

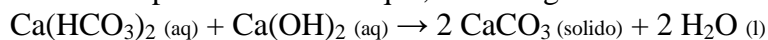
Indicare i prodotti delle reazioni



Esercizio 19

Eliminazione della durezza dell'acqua.

Una comune procedura usata per ridurre la durezza delle acque, contenenti ioni bicarbonato, consiste nell'aggiungere idrossido di calcio (Ca(OH)_2). Potrebbe sembrare strano che si aggiungano ioni calcio per addolcire l'acqua, ma la seguente reazione ne spiega il motivo:



Scrivere le reazioni che avvengono con il bicarbonato e il carbonato di magnesio, tenendo conto che $K_{\text{ps}}(\text{MgCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3) = 8,7 \cdot 10^{-9}$, $K_{\text{ps}}[\text{Mg(OH)}_2] = 1,2 \cdot 10^{-11}$ a 25 °C.

Nel caso di acque dure non contenenti bicarbonati, gli ioni Ca^{2+} possono essere rimossi come CaCO_3 per trattamento con $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Risolvere i seguenti esercizi:

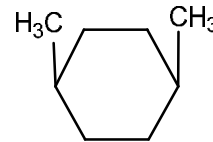
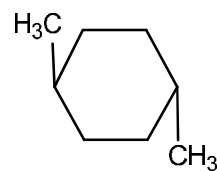
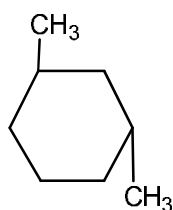
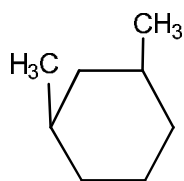
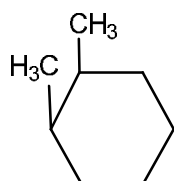
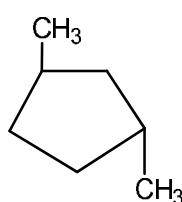
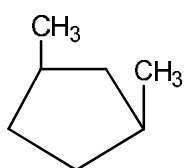
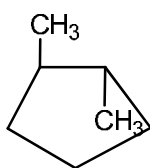
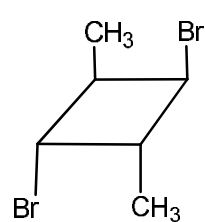
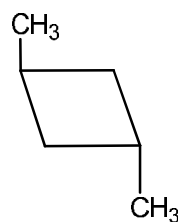
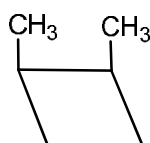
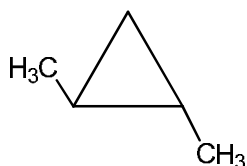
1) La solubilità molare di CaCO_3 è $9,3 \cdot 10^{-5}$ M. Indicare la solubilità molare del sale in una soluzione di Na_2CO_3 0,050 M.

Mostra i calcoli:

2) Ad un campione di acqua permanentemente dura si aggiunge idrossido di calcio fino a $\text{pH} = 12,41$, a 25 °C. Calcolare la concentrazione degli ioni Mg^{2+} in tale soluzione.

Esercizio 20

Indicare con una X i composti chirali:



1. CHIMICA ANALITICA: TITOLAZIONI CON EDTA

L'EDTA, acido etilendiamminotetraacetico, è un reagente molto impiegato in chimica analitica per l'esecuzione di titolazioni complessometriche.

1) Scrivere la formula di struttura dell'EDTA e indicare quanti "denti" possiede, ovvero quanti e quali centri della molecola sono utilizzati come leganti. Indicare, quindi, la geometria dei complessi formati dall'EDTA.

2) La vera specie complessante è l'EDTA tetradeprotonato, che, per semplicità, potrete semplicemente indicare con Y^{4-} . Sapendo che le pK_a dell'EDTA sono $pK_{a1} = 2,0$; $pK_{a2} = 2,66$; $pK_{a3} = 6,16$; $pK_{a4} = 10,24$, indicare la frazione di Y^{4-} in un campione di EDTA a pH 7.

Molti metalli formano complessi con EDTA abbastanza stabili da consentire un'analisi efficace. Il classico esempio di titolazione complessometrica con EDTA è l'analisi della durezza delle acque. In realtà la maggior parte dei metalli di transizione forma complessi con EDTA e questa proprietà può essere sfruttata anche in altri tipi di titolazioni, ad esempio di precipitazione.

Un campione di 10 mL contenente Ag^+ a concentrazione incognita e EDTA a concentrazione 10^{-2} M viene tamponato a pH 7 e, quindi, titolato con una soluzione di ioni cloruro 10^{-3} M.

Sapendo che sono serviti 20 mL di soluzione titolante, calcolare la concentrazione di Ag^+ LIBERO in soluzione:

- prima dell'aggiunta di titolante
- dopo l'aggiunta di 10 mL di titolante
- al punto di equivalenza
- dopo l'aggiunta di 30 mL di titolante

2. CHIMICA INORGANICA: PROPRIETÀ DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

La formazione di complessi di coordinazione influisce sul potenziale di riduzione delle specie metalliche in soluzione, talvolta in modo drastico. Come ben noto, l'oro è un metallo nobile, inossidabile in acqua, aria e ambiente acido. Tuttavia l'immersione di un campione di oro in una soluzione basica di ioni cianuro consente l'ossidazione dell'oro da parte dell'ossigeno atmosferico.

1.1) Sapendo che il complesso dell' Au^{3+} con lo ione cianuro è lineare, indicare il numero di coordinazione dell'oro, specificando il nome del complesso e l'atomo donatore del legante ione cianuro.

1.2) Specificare il motivo per cui è necessario utilizzare una soluzione basica per il processo.

1.3) Scrivere l'equazione bilanciata del processo redox in ambiente basico.

1.4) Sapendo che $E^\circ Au^{3+}/Au = 1,52$ V, $E^\circ O_2/OH^- = 1,23$ V e $K_f = 10^{39}$ calcolare il potenziale della reazione redox in condizioni standard e l'energia libera di Gibbs associata alla reazione.

2) La fenantrolina è un legante bidentato che forma complessi stabili con il ferro in entrambi i suoi stati di ossidazione. La fenantrolina è un eterociclo rigido e planare che possiede due atomi di azoto come donatori.

2.1) Sapendo che il complesso del Fe (in entrambi gli stati di ossidazione) è ottaedrico, indicare il numero di coordinazione del metallo e la struttura del complesso, indicandone tutti gli isomeri possibili, compresi gli enantiomeri.

2.2) Considerando che le costanti di formazione per i complessi $[Fe(phen)^3]^{2+}$ e $[Fe(phen)^3]^{3+}$ sono, rispettivamente, $10^{21,3}$ e $10^{14,1}$ predire, senza effettuare calcoli, se il potenziale di riduzione standard

della coppia $[\text{Fe}(\text{phen})^3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})^3]^{2+}$ sarà maggiore, minore o uguale a quello della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Motivare la risposta.

2.3) Sapendo le costanti di formazione dei complessi e che il potenziale di riduzione standard della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ è $E^\circ = 0,77 \text{ V}$, calcolare il potenziale di riduzione della coppia $[\text{Fe}(\text{phen})^3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})^3]^{2+}$ in condizioni standard.

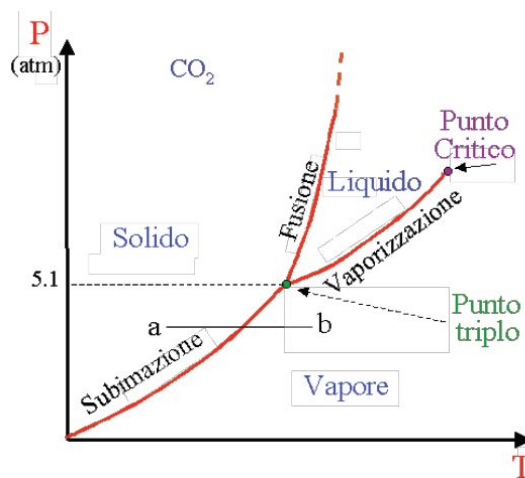
3) La formazione di un composto di coordinazione non influisce esclusivamente sulle proprietà del centro metallico, ma muta, in certa maniera, anche quelle del legante. Ad esempio molti ioni di metalli di transizione presentano un pH acido. Un esempio particolare è costituito dallo ione Fe^{3+} .

3.1) Indicare in che forma è presente lo ione ferrico in soluzione acquosa e indicare la sua base coniugata.

3.2) Lo ione Fe^{3+} in soluzione acquosa a pH prossimi a 0 presenta una colorazione viola, tipica della specie presente in acqua a quel pH. Aumentando il pH della soluzione, arrivando a circa 2-3 unità, la colorazione passa da violetto a giallo pallido, sintomo che già a pH così bassi è presente la forma "deprotonata" dello ione ferrico, o meglio la forma deprotonata della specie che forma lo ione in soluzione acquosa. La forma deprotonata predominante, però, non è la base coniugata trovata nell'esercizio precedente, bensì una specie differente. Sapendo che tale specie contiene 8 molecole d'acqua e che la reazione che porta alla sua formazione è accompagnata dalla liberazione di due ioni H^+ , proporre una struttura per la specie in esame.

3.3) Proporre una possibile spiegazione per il pH acido delle soluzioni acquose di molti metalli di transizione (tenere in considerazione la soluzione del punto 3.1)

3. CHIMICA FISICA: INTERPRETAZIONE E ANALISI DI SEMPLICI DIAGRAMMI DI FASE



La figura mostra il diagramma di fase della CO_2 . Da un diagramma di fase si possono estrapolare molte informazioni circa il comportamento della sostanza al variare di temperatura e pressione.

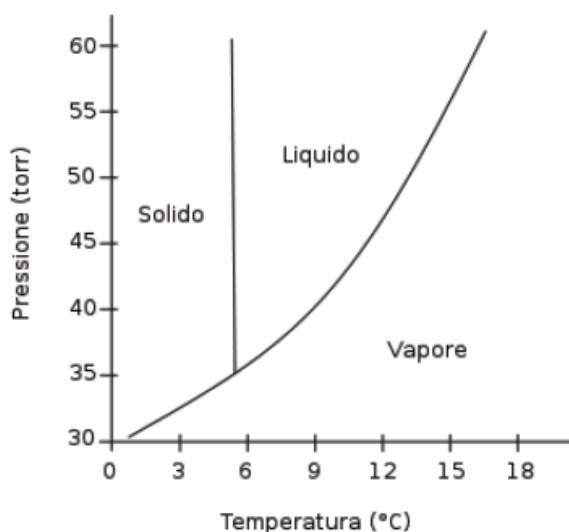
1) Il punto triplo della CO_2 si trova a 5,1 atm e 216,8 K. Dare una definizione di punto triplo e prevedere il comportamento della CO_2 a pressioni vicine a quella atmosferica.

2) Le linee rappresentate nel diagramma di fase rappresentano le condizioni di equilibrio per la transizione di fase. In particolare l'equazione di Clapeyron ci dà informazioni sulla forma di queste linee.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{m,trans}}{\Delta V_{m,trans}}$$

Questa è l'equazione di Clapeyron, dove il membro a sinistra rappresenta la pendenza della linea e il rapporto a destra è quella tra la differenza di entropia e la differenza di volume molare che avvengono durante la transizione di fase.

Predire il segno della pendenza della linea che separa stato solido e stato liquido per la CO_2 (riferita, quindi, al processo di fusione). Come sarà invece per l'acqua? Motivare la risposta.



3) Il diagramma di fase riportato qui a fianco, invece, è quello del benzene. Sapendo che il punto triplo del benzene è a 5,50 °C e 36 Torr e che a 85,97 Torr la sua temperatura di ebollizione è pari a 25 °C, calcolare l'entalpia di vaporizzazione del benzene.

4) Considerando il dato trovato nell'esercizio precedente e sapendo che l'entropia di vaporizzazione del benzene è pari a $87,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calcolare la temperatura di ebollizione del benzene a pressione atmosferica.