

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2013
Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta
 Frascati, 25 maggio 2013

Esercizio 1

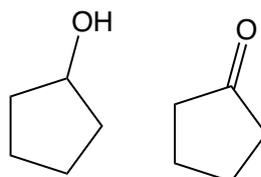
1) $V = k [A]^2[B]$ 2) Ordine totale = 2 + 1 = 3 3) $k = V / ([A]^2[B]) = 35.625 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Esercizio 2

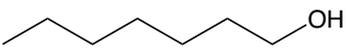
1) Ordine di reazione: 3° ordine 2) $K = 3 / (2 [A_0]^2 t) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mi}^{-1}$

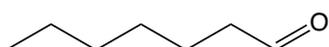
Esercizio 3

A = Ciclopentanololo B = Ciclopentanone



Esercizio 4

C = 1-eptanolo 

D = 1-eptanale 

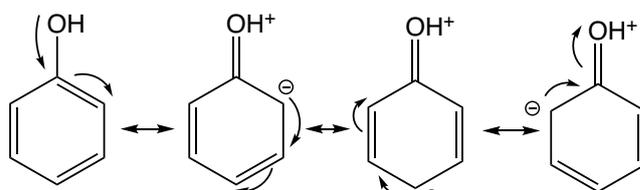
Molecole escluse: 2-eptanolo, 3-eptanolo e 4-eptanolo perché i 2 idrogeni per avere chemical shift 3.6 dovevano essere adiacenti all'OH, quindi dovevamo avere un alcol primario/terminale.

Esercizio 5

1) $z = Mm \cdot I \cdot t / m \cdot F = 4$

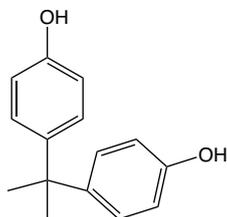
Esercizio 6

1) Attiva l'anello:

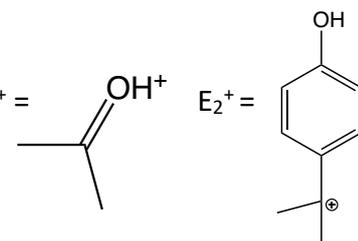


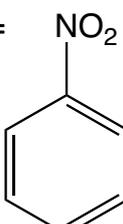
2) A = Acetone

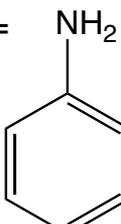
B =

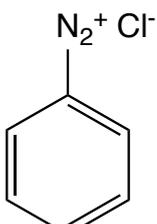


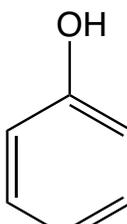
Doppia SEAr con attacco al carbonile in H_3O^+ ; $\text{E}_1^+ =$



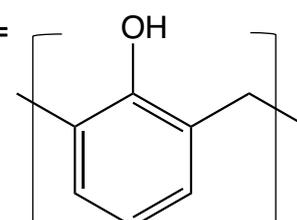
3) C = 

D = 

E = 

F = 

Bachelite =



Esercizio 7

DATI

$$T = 373.15 \text{ K}$$

$$P_{\text{esterna}} = 101325 \text{ Pa}$$

$$m_{\text{evaporata}} = 10 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$Q = + 22,2 \text{ kJ}$$

$$V_{\text{iniziale}} = 0 \text{ (liquido di volume trascurabile)}$$

$$? = W, \Delta U, \Delta H \text{ e } \Delta H_{\text{molare}}$$

SVOLGIMENTO

Calcoliamo il volume finale dall'equazione di stato dei gas perfetti ($n = 10 \text{ g} / 18 \text{ g/mol} = 0.556 \text{ mol}$):

$$V_{\text{finale}} = nRT / P = 0.017 \text{ m}^3$$

Calcoliamo il lavoro svolto dal sistema sull'ambiente:

$$W = \int_{\text{in}}^{\text{fin}} p dV = p_{\text{est}} * (V_{\text{fin}} - V_{\text{in}}) = p_{\text{est}} * V_{\text{fin}} = 1722.7 \text{ J}$$

Calcoliamo ΔU della trasformazione:

$$\Delta U = Q - W = 22200 \text{ J} - 1722.7 \text{ J} = 20477.3 \text{ J}$$

Essendo una trasformazione a p costante (isobara) il ΔH equivale a:

$$\Delta H = Q_p = 22,2 \text{ kJ}$$

Il ΔH_{molare} si ottiene dividendo il ΔH nella trasformazione per il numero di moli evaporate:

$$\Delta H_{\text{molare}} = 22,2 \text{ kJ} / 0.556 \text{ mol} = 39.96 \text{ kJ}$$

Esercizio 8

DATI

$$T_{\text{in}} = 270 \text{ K}$$

$$P_{\text{esterna}} = 600 \text{ torr} = 79993 \text{ Pa}$$

$$n_{\text{O}_2} = 4 \text{ mol}$$

$$V_{\text{finale}} = 3 * V_{\text{iniziale}} = 0.06 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{iniziale}} = 0.02 \text{ m}^3$$

$$? = W, \Delta U, \Delta H \text{ e } \Delta H_{\text{molare}}$$

SVOLGIMENTO

a) $Q = 0$ (adiabatica); $W = \int_{\text{in}}^{\text{fin}} p dV = p_{\text{est}} * (V_{\text{fin}} - V_{\text{in}}) = 3.2 \text{ kJ}$

b) Essendo $Q = 0$, $\Delta U = -W = n * C_v * \Delta T$, $C_{v\text{O}_2} = 5R/2$, $\Delta T = -W / nC_v = -38.5$, $T_{\text{fin}} = 231.5 \text{ K}$

c) $\Delta U = -W = -3.2 \text{ kJ}$

d) $\Delta H = nC_p\Delta T = 4 * 7R/2 * (-38.5) = -4.48 \text{ kJ}$

Esercizio 9

DATI

$$T = 298 \text{ K}$$

$$P_{\text{TOT}} = 101325 \text{ Pa}$$

$$V_{\text{tot}} = 7.5 \text{ mL}$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2.45 \text{ mL}$$

$$m_{\text{BaCO}_3} = 31.4 \text{ mg}$$

$$? = X \text{ e } P_{\text{parz}} \text{ per ogni gas}$$

SVOLGIMENTO

a) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow X_{\text{C}_2\text{H}_6} = V_{\text{C}_2\text{H}_6} / V_{\text{tot}} = 0.327$; $P_{\text{C}_2\text{H}_6} = X_{\text{C}_2\text{H}_6} * P_{\text{TOT}} = 33133.3 \text{ Pa}$

b) $\text{CO}_2 \rightarrow$ Reazione = $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $n_{\text{CO}_2} = n_{\text{BaCO}_3} = 1.6 * 10^{-4} \text{ mol}$

Le moli totali sono date dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$n_{\text{tot}} = PV_{\text{tot}}/RT = 3.06 * 10^{-4} \text{ mol}; X_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} / n_{\text{tot}} = 0.522; P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} * P_{\text{TOT}} = 52891.7 \text{ Pa}$$

c) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow X_{\text{N}_2\text{O}_5} = 1 - X_{\text{CO}_2} - X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.151$; $P_{\text{N}_2\text{O}_5} = 101325 - 52891.7 - 33133.3 = 15300 \text{ Pa}$

Esercizio 10

DATI

$$T_{in} = 22.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{fin} = 24.9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = 0.05 \text{ mol}$$

$$V_{\text{finale}} = 200 \text{ mL} = 200 \text{ g soluzione}$$

$$C = 4.184 \text{ J}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{g})$$

$$? = Q_{\text{neutralizzazione}}$$

SVOLGIMENTO

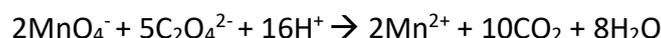
Troviamo il calore assorbito dall'acqua usando la formula fondamentale della calorimetria:

$$Q_{\text{reazione}} = m \cdot C \cdot \Delta T = 200 \cdot 4.184 \cdot (2.4 \text{ } ^\circ\text{C}) = 3016.8 \text{ J}$$

Sapendo che il numero di reazione è 0.05 mol possiamo determinare il Q_{neutr} molare come:

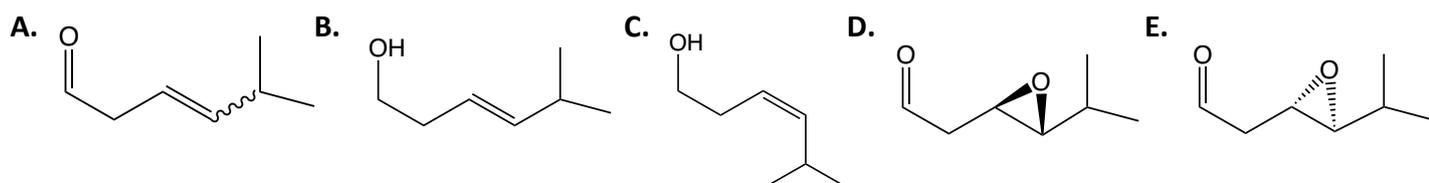
$$Q_{\text{neutralizzazione}} = Q_{\text{reaz}} / 0.05 \text{ mol} = 60.336 \text{ kJ/mol}$$

Esercizio 11



V (mL)	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
m (mg)	100.5	103.85	107.2	110.55	113.9	117.25	120.6	123.95	127.3	130.65	134

Esercizio 12



Esercizio 13

$$[A]_{\text{finale}} = 0.01 \cdot [A]_{\text{iniziale}} \rightarrow 0.01 = e^{-kt} \Rightarrow t = 92.1 \text{ sec}$$

Esercizio 14

Si calcolano la $[\text{OH}^-]$ per far cominciare la precipitazione dei 2 sali:

- Per $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $[\text{OH}^-] = (\text{Kps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} / [\text{Fe}^{3+}])^{1/3} = 2.715 \cdot 10^{-13} \text{ M}$
- Per $\text{Mg}(\text{OH})_2$: $[\text{OH}^-] = (\text{Kps}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} / [\text{Fe}^{3+}])^{1/2} = 8.426 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Precipita prima $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Quando comincia a precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$ avremo che:

$$[\text{OH}^-] = 8.426 \cdot 10^{-6} \text{ M} ; [\text{Fe}^{3+}] = \text{Kps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} / [\text{OH}^-]^3 = 3.34 \cdot 10^{-24} \text{ M} ; \% \text{ precipitazione} = 100 \%$$

La separazione dei due metalli è quindi possibile. Per trovare l'intervallo di pH per separarli prendo il caso limite, ovvero che $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{fin}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{in}} / 1000 = 10^{-4} \text{ M}$. Quando $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$ avrò che:

$$[\text{OH}^-] = (\text{Kps}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} / [\text{Fe}^{3+}])^{1/3} = 2.714 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

Visto che all'aumentare del pH la $[\text{Fe}^{3+}]$ diminuisce, la separazione è efficace con $\text{pH} > 2.43$.

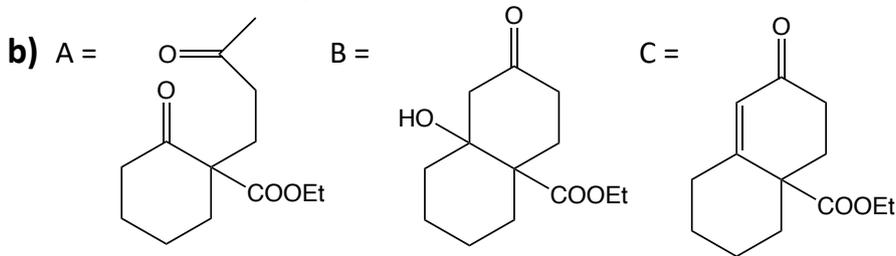
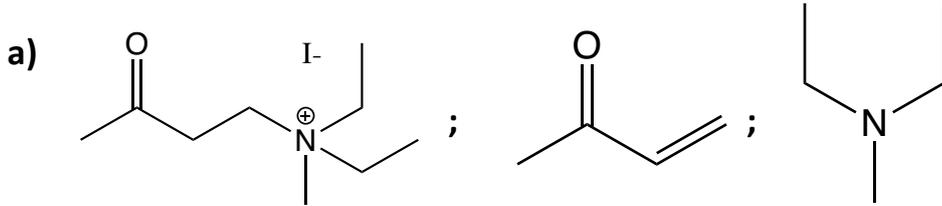
Esercizio 15

Molarità	CCl_3COOH	H_2O	CCl_3COO^-	H_3O^+
I	0.1744	/	0	0
Δ	$-0.1744 \cdot 0.73$	/	$+0.1744 \cdot 0.73$	$+0.1744 \cdot 0.73$
F	0.0471	/	0.1273	0.1273

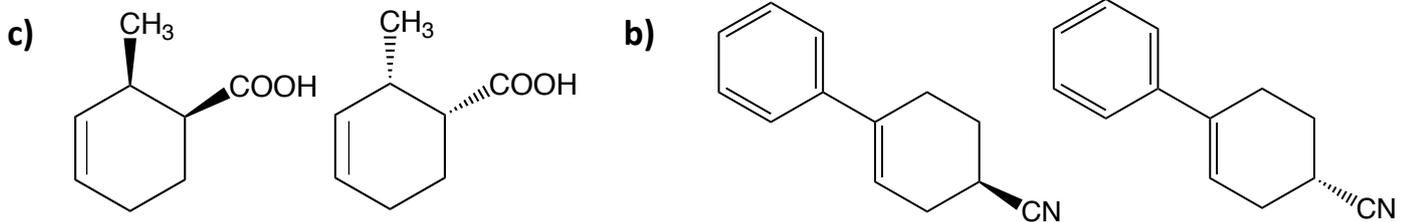
Concentrazioni analitiche: $[\text{CCl}_3\text{COOH}] + [\text{CCl}_3\text{COO}^-] = 0.1744 \text{ M}$

Concentrazioni all'equilibrio: $[\text{CCl}_3\text{COOH}] = 0.0471 \text{ M} ; [\text{CCl}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1273 \text{ M}$

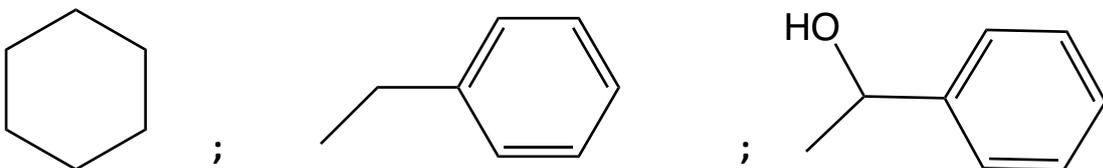
Esercizio 16



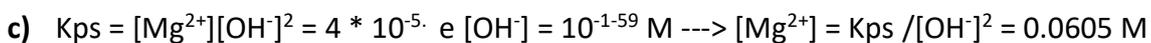
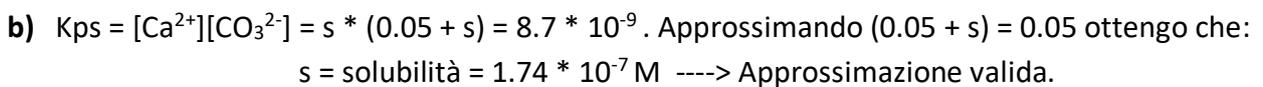
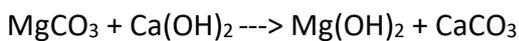
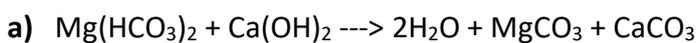
Esercizio 17



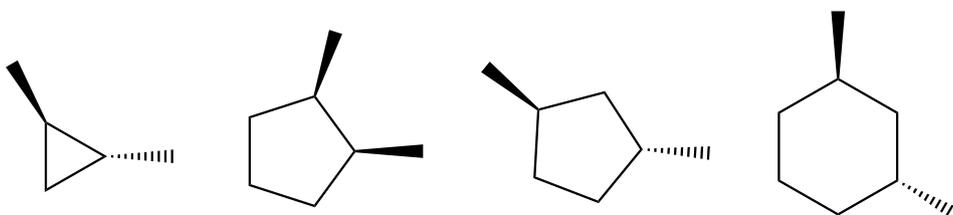
Esercizio 18



Esercizio 19

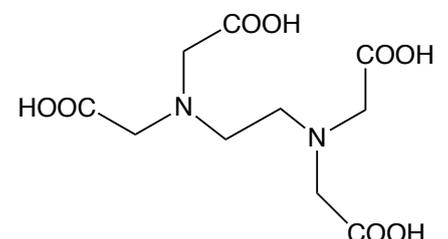


Esercizio 20.



Esercizio Analitica: Titolazioni con EDTA speltini

1) 4 'denti' (2 azoti, 2 ossigeni): geometria dei complessi ottaedrica



$$2) \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA \text{ tot}]} = \frac{ka_1 * ka_2 * ka_3 * ka_4}{ka_1 * ka_2 * ka_3 * ka_4 + [H^+] * ka_1 * ka_2 * ka_3 + [H^+]^2 * ka_1 * ka_2 + [H^+]^3 * ka_1 + [H^+]^4} = 0.000503$$

3) Determiniamo la $[Ag^+]_{in}$ sapendo che al p.e. $[Ag^+] = [Cl^-]$:

$$[Ag^+]_{in} = 2 * 10^{-3} \text{ M}$$

a) Prima dell'aggiunta di titolante: $Ag^+ + Y^{4-} \rightarrow [AgY]^{3-}$. A pH 7 : $[Y^{4-}] = 5 * 10^{-6} \text{ M}$. Ipotizzando la reazione di complessazione completa avrò che $[Ag^+]_{libero} = 1.995 * 10^{-3} \text{ M}$

b) Dopo aver aggiunto 10 mL: $n_{Cl^-} = 10^{-5} \text{ mol}$. Considerando la reazione di precipitazione completa avrò che $[Ag^+]_{libera} = ([Ag^+]_{in} - [Cl^-]_{ad} - [Y^{4-}]) / 2 = 2.5 * 10^{-6} \text{ M}$

c) Al punto equivalente e nei volumi successivi quasi tutto l' Ag^+ si trova come precipitato in AgCl. La minima quantità in equilibrio con il sale insolubile viene complessata dall' Y^{4-} in grande eccesso, di conseguenza la $[Ag^+]_{libera}$ sarà prossima allo zero.

N.B. In assenza dei valori della costante di solubilità di AgCl e della costante di complessazione di Ag^+ con Y^{4-} risulta impossibile determinare con esattezza la $[Ag^+]_{libera}$.

Esercizio Inorganica: Proprietà dei composti di coordinazione

1.1) Numero di coordinazione: 2

Nome: dicianoro(III)



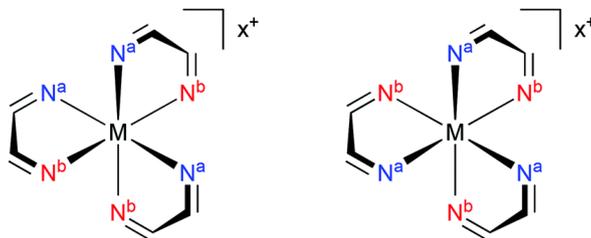
Atomo donatore: C

1.2) La soluzione basica garantisce la presenza di CN^- altrimenti in forma protonata (HCN)

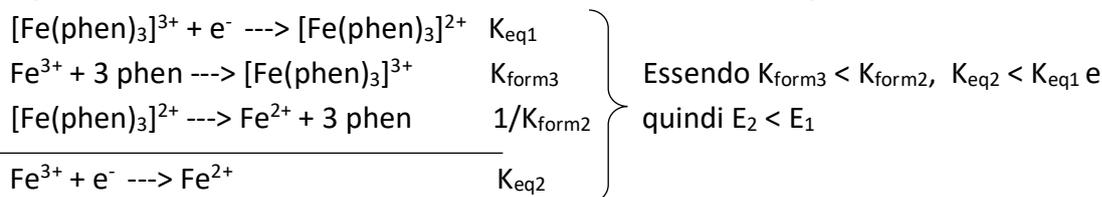
1.3) $4Au + 8CN^- + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4[Au(CN)_2]^+ + 12OH^-$

1.4) $E^{\circ}_{redox} = E_{cat}^{\circ} - E_{an}^{\circ} = -0.29 \text{ V}$, $dG_{reazione} = -554.213 \text{ kJ}$

2.1) Numero di coordinazione: 6, $Fe(phen)_3^{x+}$.



2.2) Il potenziale sarà diverso; sommando le 3 reazioni si ottiene quella di riduzione del Fe^{3+} :



2.3) $E^{\circ} = 1.195 \text{ V}$

3.1) $[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$

3.2) $2[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Fe_2(H_2O)_8OH_2]^{4+} + 2H^+$

3.3) Quasi tutti i metalli di transizione in soluzione acquosa formano complessi della forma $[M(H_2O)_n]^{m+}$ in cui l'unico ligando è l'acqua ed essi sono in grado di ionizzare cedendo un protone e rendendo la soluzione acida.

Esercizio Chimica fisica: Interpretazione e analisi di semplici diagrammi di fase

1) Si definisce punto triplo quel particolare punto del diagramma di fase in cui si ha la coesistenza delle 3 fasi della sostanza in equilibrio termodinamico tra di loro; è localizzato ad una temperatura e una pressione specifica e il sistema in questo stato termodinamico possiede varianza pari a zero. Inoltre il punto triplo esprime la più bassa pressione alla quale può esistere la fase liquida della sostanza.

A pressioni vicine a quella atmosferica la CO₂ non può più esistere in forma liquida ma può esistere solamente in forma solida (se la temperatura del sistema è molto bassa) o in forma gassosa se le temperature non sono estremamente basse.

2) Il segno della pendenza della linea che separa stato solido e stato liquido della CO₂ sarà positivo come si può vedere dal grafico riportato sull'esercizio e ciò è spiegato dal fatto che la densità della CO₂ liquida è minore della densità della CO₂ solida e di conseguenza il volume molare della fase liquida sarà maggiore del volume molare della fase solida.

Nell'acqua invece la densità del liquido è maggiore della densità del solido, di conseguenza il volume molare del solido sarà maggiore del volume molare del liquido e la pendenza della linea che separa stato solido e stato liquido dell'acqua sarà negativa.

3) Utilizziamo l'equazione di Clausius-Clapeyron che vale solamente per gli equilibri liquido-vapore e solido vapore:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Isolando ΔH e risolvendo l'equazione si ottiene:

$$\Delta H = 30.819 \text{ kJ/mol}$$

4) Sapendo che durante una transizione di fase $T = \Delta H / \Delta S$, la $T_{\text{ebollizione}}$ a 1 atm sarà:

$$T = \Delta H / \Delta S = 30819 \text{ J} / 87.2 \text{ J/K} = 350 \text{ K} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$$