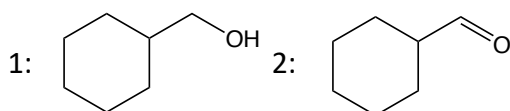


Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2017
Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta
Roma, 19 maggio 2017

Chimica organica

Esercizio n° 1

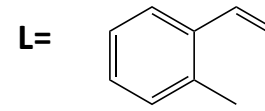
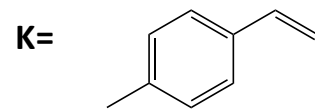
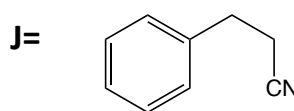
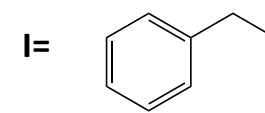
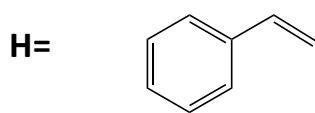
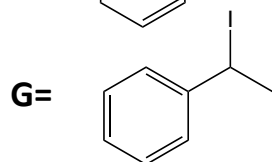
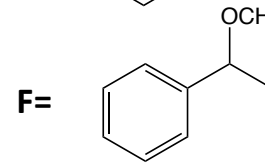
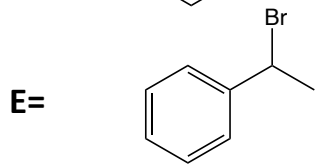
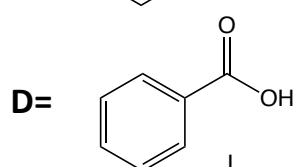
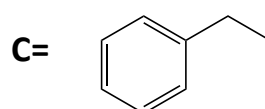
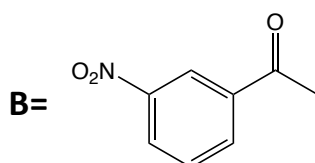
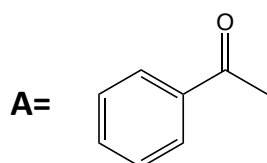
1. a: NaBH_4 , H_2O b: PBr_3 o SOCl_2



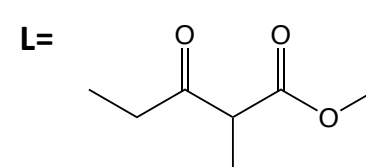
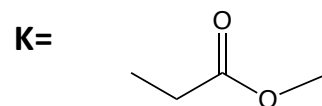
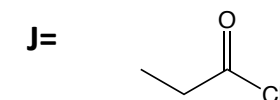
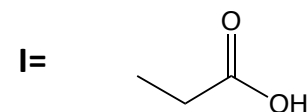
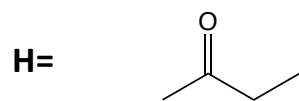
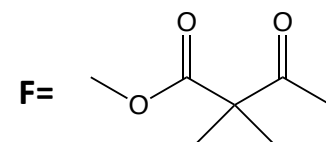
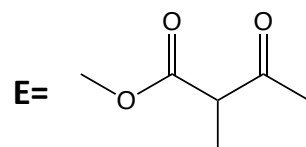
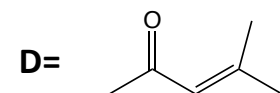
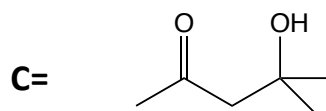
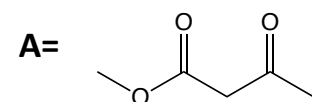
c: $\text{Ph-CH}_2\text{-Br}$, Mg in etere, H_3O^+ d: H_2SO_4 , Δ

2. Nell'ultimo passaggio si forma l'alchene meno sostituito perché il doppio legame del prodotto di reazione che si viene a formare è coniugato con il sistema π dell'anello aromatico e questa coniugazione aumenta notevolmente la stabilità del prodotto. Inoltre la formazione del prodotto più stabile (prodotto termodinamico) è garantita dal fatto che la mia reazione di disidratazione è completamente reversibile (sono in ambiente acido, la formazione dell'alchene è seguita dalla riprotonazione e quindi col tempo si forma solo il più stabile).

Esercizio n° 2



Esercizio n° 3



Esercizio n° 4

Scriviamo per ognuno dei composti le caratteristiche:

1°: otticamente inattivo, non reagisce con HIO_4 (-OH non vicinali) 1 = C

2°: otticamente inattivo, reagisce con HIO_4 dando un solo composto (CH_3COH) 2 = D

3°: otticamente attivo, reagisce con HIO_4 dando un solo composto (CH_3COH) 3 = A

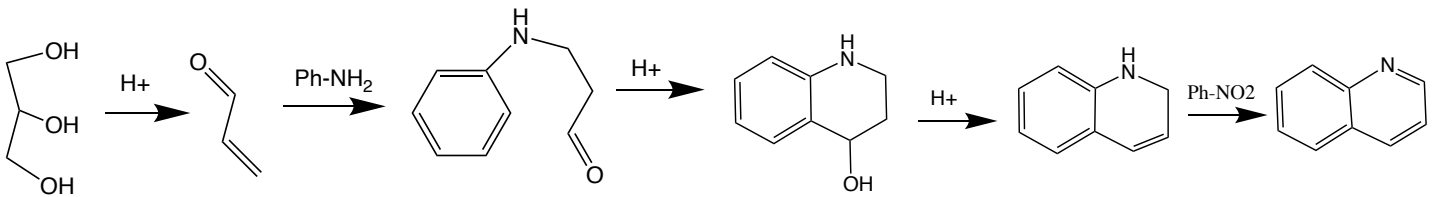
4°: otticamente attivo, reagisce con HIO_4 dando 2 composti (CH_3COH e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$) 4 = E

5°: otticamente attivo, non reagisce con HIO_4 (-OH non vicinali) 5 = B

Esercizio n° 5

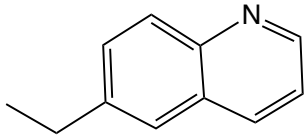
1. Si ottiene l'acroleina: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COH}$ (disidrata l'OH al centro, fa tautomeria e poi ridisidrata)

2. Sintesi:

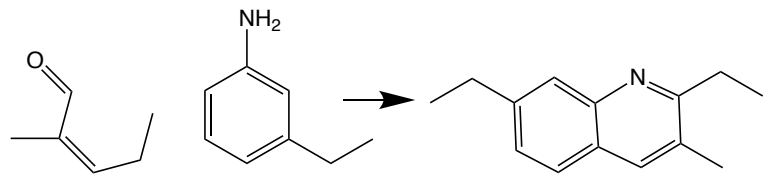


3. E' stato scelto il nitrobenzene come ossidante perché la reazione forma come prodotto, oltre alla chinolina, l'anilina, che viene riutilizzata nel secondo step della sintesi.

4.

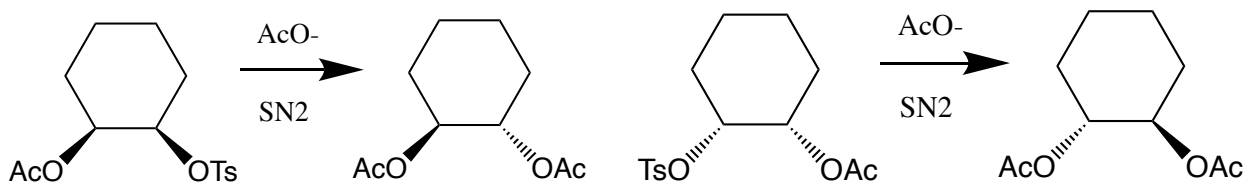


5.

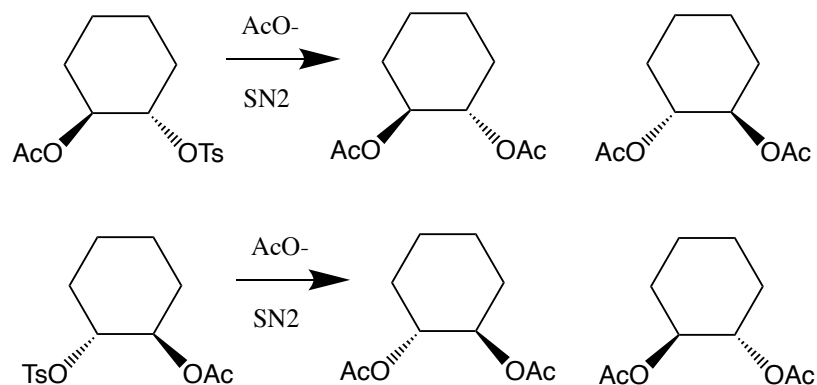


Esercizio n° 6

1. Ogni reagente cis da semplice sostituzione SN_2 e si ha la formazione di due enantiomeri trans a partire dai due enantiomeri cis; la reazione è stereospecifica.

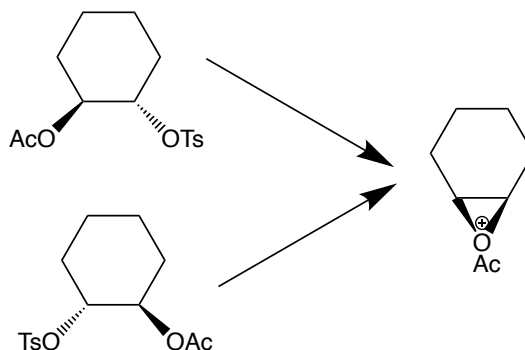


2. Nei reagenti trans il meccanismo è leggermente diverso e passa attraverso una doppia SN_2 , con il risultato complessivo della ritenzione (spiegazione nel punto 3):



3. I reagenti trans reagiscono più velocemente dei reagenti cis perché interviene un effetto cinetico, chiamato assistenza anchimerica, da parte del gruppo acetato. Esso promuove la rimozione del gruppo uscente tramite una reazione SN2 (il gruppo acetato nei reagenti cis non può adottare la conformazione adatta per promuovere la rimozione del tosilato).

I sostituenti devono essere trans e devono essere entrambi in **posizione assiale**



Esercizio n° 7

1. Etilene: %s = 33%, J = 167 Acetilene: %s = 50%, J = 250
2. Sostituendo si ottiene una %s pari a 32%. L'ibridazione del ciclopropano è molto vicina a un'ibridazione sp² perché le tensioni angolari e torsionali presenti in esso creano un legame, denominato 'banana bond', in cui gli angoli sono di circa 120°, come ci si aspetterebbe da un carbonio ibridato sp².

Chimica fisica

Esercizio n° 8

Il rendimento è definito come:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_{ass}|} = \frac{|Q_{ass}| - |Q_{ced}|}{|Q_{ass}|} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{|Q_{ass}|}$$

- Nel passaggio 1->2 il calore scambiato è uguale a zero (trasformazione adiabatica)
- Nel passaggio 2->3 il calore viene assorbito ed è pari a $Q_{ass} = n \cdot C_v \cdot (T_3 - T_2)$ (isocora)
- Nel passaggio 3->4 il calore scambiato è uguale a zero (trasformazione adiabatica)
- Nel passaggio 4->1 il calore viene ceduto ed è pari a $Q_{ced} = n \cdot C_p \cdot (T_1 - T_4)$ (isobara)

Sostituendo le espressioni ottenute per il calore e sapendo che $\gamma = C_p/C_v$ ottengo che:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{|Q_{ass}|} = 1 - \frac{n C_p |T_1 - T_4|}{n C_v |T_3 - T_2|} = 1 - \gamma \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

L'espressione del rendimento è quindi stata dimostrata.

NB. Nel passaggio 2->3 il calore viene assorbito perché a seguito di una compressione isocora la pressione del gas aumenta a volume costante; questo aumento di P a V costante implica un aumento di T del sistema, quindi nel calcolo $T_3 > T_2$ e Q sarà positivo (assorbito dal sistema).

Nel passaggio 4->1 invece il calore viene ceduto perché a seguito di una compressione isobara il volume del gas diminuisce a pressione costante; questa diminuzione di V a P costante implica una diminuzione di T del sistema, quindi nel calcolo $T_4 > T_1$ e Q sarà negativo (ceduto dal sistema).

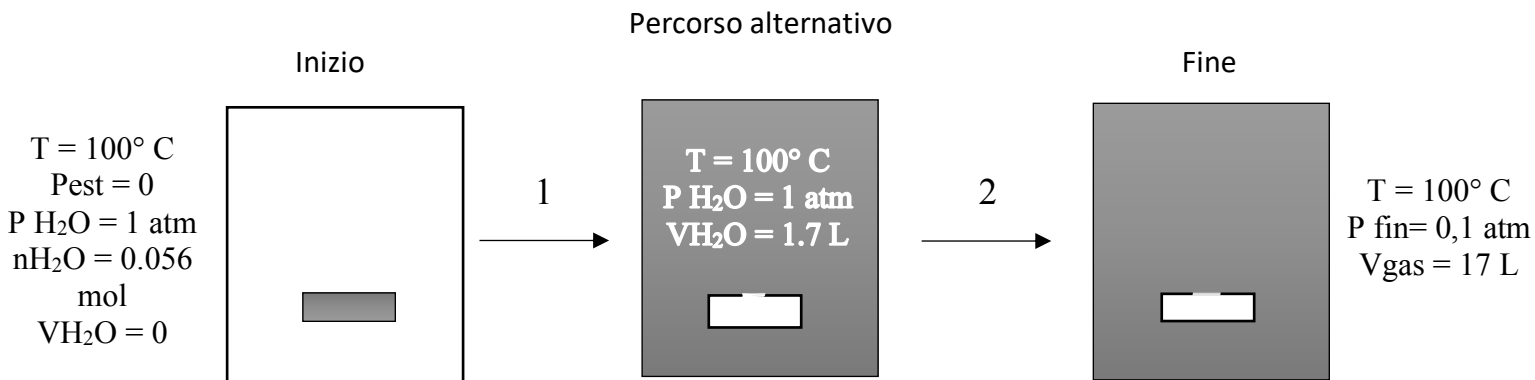
Il segno del Q ceduto verrà poi corretto nell'espressione del rendimento utilizzando il modulo.

Esercizio n° 9



Bisogna fare alcune considerazioni preliminari:

1. La pressione finale del vapore è 0,1 atm, ciò significa che il vapore è evaporato completamente perché se fosse presente ancora liquido la pressione del vapore in equilibrio con esso a 100° C sarebbe 1 atm. Quindi $n_{\text{gas}} = 0.056 \text{ mol}$
2. Il volume iniziale di liquido è pressoché nullo, quindi $V_{\text{iniz}} = 0$
3. Il lavoro della trasformazione (in assenza di lavori extra come il lavoro elettrico) equivale all'integrale del prodotto tra la pressione esterna e la variazione di volume. Si può considerare, ai fini di poter risolvere l'esercizio, che la p_{ex} sia nulla in ogni istante dell'espansione. Di conseguenza avrò che $W = 0$, ovvero $Q_{\text{tot}} = \Delta U_{\text{tot}}$
4. Visto che il calore totale equivale all'energia interna il suo valore sarà indipendente dal percorso seguito, quindi possiamo scegliere un percorso alternativo mantenendo le stesse condizioni iniziali e finali che mi permetta di calcolare tutte le incognite del problema.



Trasformazione 1: Evaporazione del liquido (Transizione di fase)

$$\Delta H_1 = \Delta H^\circ \cdot m = 2260 \text{ J}; \Delta S_1 = \Delta H_1 / T = 6.056 \text{ J/K (per l'acqua)}; \Delta U_1 = \Delta H_1 - p(\Delta V)_1 = 2087.5 \text{ J}$$

Trasformazione 2: Espansione isoterma

$$\Delta U_2 = 0 \text{ (principio equipartizione dell'energia)}; \Delta H_2 = \Delta U_2 + \Delta(pV)_2 = 0; \Delta S_2 = nR \ln \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{in}}} = 1.063 \text{ J/K}$$

Nel totale avremo che:

$$Q = \Delta U_1 = 2087.5 \text{ J}, W = 0, \Delta H = 2260 \text{ J}, \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 7.119 \text{ J/K}, \Delta S_{\text{amb}} = -q/T = -5.59 \text{ J/K}, \Delta S_{\text{univ}} = 1.52 \text{ J/K}$$

Come ci aspettavamo $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ dato che la trasformazione è irreversibile.

Esercizio n° 10

DATI

- $\ln P = 18.814 - 7518/T$ liquido/vapore
- $\ln P = 28.946 - 13010/T$ solido/vapore
- ? = $\Delta S_{\text{evaporazione}}$, $T_{\text{evaporazione}}$ (760 mmHg), T_{fusione} , $\Delta H_{\text{fusione}}$

SVOLGIMENTO

Le espressioni che correlano la temperatura e la tensione di vapore sono espressioni che derivano dalla forma dell'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\ln P = \Delta S/R - \Delta H/RT$$

1. Possiamo determinare la T di evaporazione sostituendo 760 mmHg e risolvendo l'equazione:

$$\ln 760 = 18.814 - 7518/T \rightarrow T_{\text{evaporazione}} = 617 \text{ K}$$

2. Posso trovare i ΔS e i ΔH di evaporazione e di sublimazione dalle espressioni:

$$18.814 = \Delta S_{\text{evaporazione}}/R \rightarrow \Delta S_{\text{evaporazione}} = 156.344 \text{ J/K}$$

$$-7518 = -\Delta H_{\text{evaporazione}}/R \rightarrow \Delta H_{\text{evaporazione}} = 62474.6 \text{ J}$$

$$28.946 = \Delta S_{\text{sublimazione}}/R \rightarrow \Delta S_{\text{sublimazione}} = 240.54 \text{ J/K}$$

$$-13010 = -\Delta H_{\text{sublimazione}}/R \rightarrow \Delta H_{\text{sublimazione}} = 108113 \text{ J}$$

3. Essendo ΔS e ΔH funzioni di stato ho che:

$$\Delta S_{\text{fusione}} = \Delta S_{\text{sublimazione}} - \Delta S_{\text{evaporazione}} = 84.196 \text{ J/K}$$

$$\Delta H_{\text{fusione}} = \Delta H_{\text{sublimazione}} - \Delta H_{\text{evaporazione}} = 45638.4 \text{ J/K}$$

- Posso ora calcolare la T_{fusione} sapendo che in una transizione di fase $\Delta G = 0$;

$$\Delta G_{\text{fus}} = 0 = \Delta H_{\text{fus}} - T_{\text{fus}} \Delta S_{\text{fus}} \rightarrow T_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fusione}} / \Delta S_{\text{fusione}} = 542 \text{ K}$$

Chimica analitica

Esercizio n° 11

Per prima cosa bisogna identificare il punto di equivalenza. Al p.e. ho che:

$$n_{\text{HCOOH}} = n_{\text{OH}^-} \rightarrow V_{\text{HCOOH}} * C_{\text{HCOOH}} = V_{\text{OH}^-} * C_{\text{OH}^-} \rightarrow V_{\text{OH}^-} = 25 \text{ mL (Volume equivalente)}$$

Il calcolo del pH cambia in base alla zona della curva di titolazione in cui mi trovo:

1. Prima del punto di equivalenza (18.0, 21.0 e 24.0 mL) ho un sistema tampone e si deve utilizzare l'equazione di Handerson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{pKa}_{\text{HCOOH}} + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \text{pKa}_{\text{HCOOH}} + \log \frac{n_{\text{OH}^-}}{n_i - n_{\text{OH}^-}}$$

2. Al punto equivalente il contributo al pH sarà dato unicamente da HCOO^- ; essendo una base deboleavrò che:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log \sqrt{kb * [\text{HCOO}^-]} = 14 + \log \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [\text{HCOO}^-]}$$

3. Dopo il punto di equivalenza (27.0, 30.0 e 33.0) sarà l'eccesso di OH^- a dettare il valore di pH (si trascura il contributo della base debole data la bassissima dissociazione in presenza di OH^-):

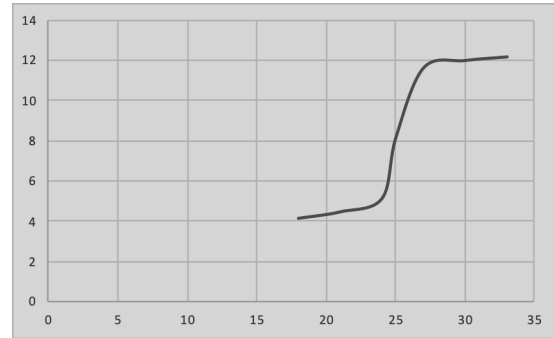
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-]_{\text{ecc}} = 14 + \log \frac{n_{\text{OH}^-} - n_i}{V_{\text{tot}}}$$

Svolgendo i calcoli per ogni valore completerà la tabella dei pH ($n_i = V_{\text{HCOOH}} * C_{\text{HCOOH}}$ iniziali)

V_{NaOH} (ml)	18.0	21.0	24.0	25.0	27.0	30.0	33.0
pH	4.15	4.47	5.13	8.14	11.6	11.96	12.14

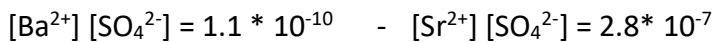
PRIMA DEL PE
↑
PE
DOPO IL PE

La curva di titolazione ottenuta è la seguente:



Esercizio n° 12

DATI



50.0 mL di $[\text{Ba}^{2+}]_i = 0.01 \text{ M}$ + 60.0 mL di $[\text{SO}_4^{2-}]_i = 0.05 \text{ M}$ + 50.0 mL di $[\text{Sr}^{2+}]_i = 0.02 \text{ M}$

? = $[\text{Sr}^{2+}]_{\text{eq}}$, $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}}$ e $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$

SVOLGIMENTO

1. Ipotizziamo inizialmente che le due precipitazioni siano complete:

IONE	MOLI INIZIALI	MOLI PRECIPITATE	MOLI RESIDUE
Ba^{2+}	0.5 mmol	0.5 mmol	--
Sr^{2+}	1 mmol	1 mmol	--
SO_4^{2-}	3 mmol	1.5 mmol	1.5 mmol

2. Trasformare le moli in concentrazioni e scrivere le reazioni di dissoluzione dei due sali utilizzando le notazioni Δ F:

	Ba^{2+}	SO_4^{2-}
I	0	0.0136
Δ	+ x	+ x
F	x	0.0136 + x

	Sr^{2+}	SO_4^{2-}
I	0	0.0136
Δ	+ y	+ y
F	y	0.0136 + y

3. Ora impostiamo il sistema a 2 equazioni con 2 incognite:

$1.1 * 10^{-10} = x * (0.0136 + x + y)$; $2.8 * 10^{-7} = y * (0.0136 + x + y)$

Approssimando $(0.0136 + x + y)$ a 0.0136 risolvo e ottengo che:

$x = [\text{Ba}^{2+}] = 8.08 * 10^{-9} \text{ M}$; $Y = [\text{Sr}^{2+}] = 2.06 * 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.0136 \text{ M}$

L'approssimazione risulta valida.

Esercizio n° 13

DATI

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / ([\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2) = 1.7 \cdot 10^7$$

$$[\text{Ag}^+]_i = 0.05 \text{ M}, [\text{NH}_3]_i = 0.5 \text{ M}$$

? = E_{Argento}

SVOLGIMENTO

1. La reazione di complessazione dell'argento in ammoniaca una reazione molto spostata verso il prodotto ($K \gg \gg 1$) considero la reazione completa e faccio lo schema IΔF:

	Ag^+	2NH_3	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
I	0.05	0.50	0
Δ	-0.05	-0.10	+ 0.05
F	0	0.40	0.05

2. Ora consideriamo la reazione inversa, ma di equilibrio:

	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	Ag^+	2NH_3
I	0.05	0	0.4
Δ	-x	+x	+2x
F	0.05-x	x	0.4 + 2x

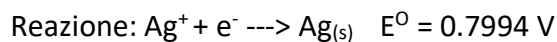
3. Attraverso il valore della K_{eq} inversa trovo il valore di X:

$$([\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2) / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = K_{\text{eq}}^{-1} = 5.9 \cdot 10^{-8} = x \cdot (0.4 + 2x) / (0.05 - x)$$

Trascurando x in (0.05 - x) e in (0.4 + 2x) si trova che:

$$x = [\text{Ag}^+] = 7.38 \cdot 10^{-9}; [\text{NH}_3] = 0.4 \text{ M}; [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] = 0.05 \text{ M} \rightarrow \text{Approssimazioni valide}$$

4. A questo punto determino $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ usando l'equazione di Nernst (T=298.15 K):



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+] = 0.3186 \text{ V}$$