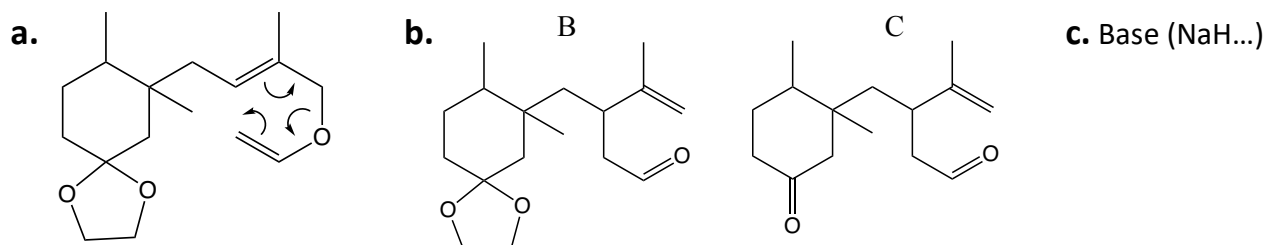


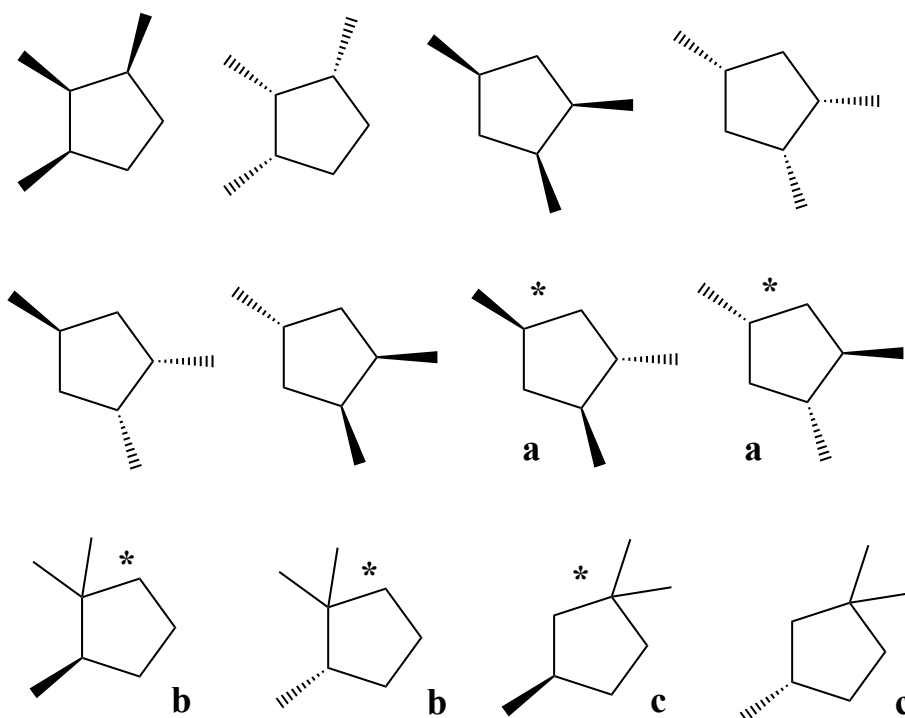
**Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2018**  
**Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta**  
 Roma, 18 maggio 2018

**Chimica organica**

**Esercizio n° 1**



**Esercizio n° 2**



**Esercizio n° 3**

**A:**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3\text{CH}_2 / \text{EtO}^-$  in EtOH

**C:**  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\Delta$

**E:** 1. LDA in THF a  $-78^\circ\text{C}$  2.  $\text{CH}_3\text{Br}$

**G:** 1. LDA in THF a  $-78^\circ\text{C}$  2.  $\text{CH}_3\text{COH}$

**I:** 1. LDA in THF a  $-78^\circ\text{C}$  2.  $\text{HCOOEt}$

**B:** NaH (base) ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$

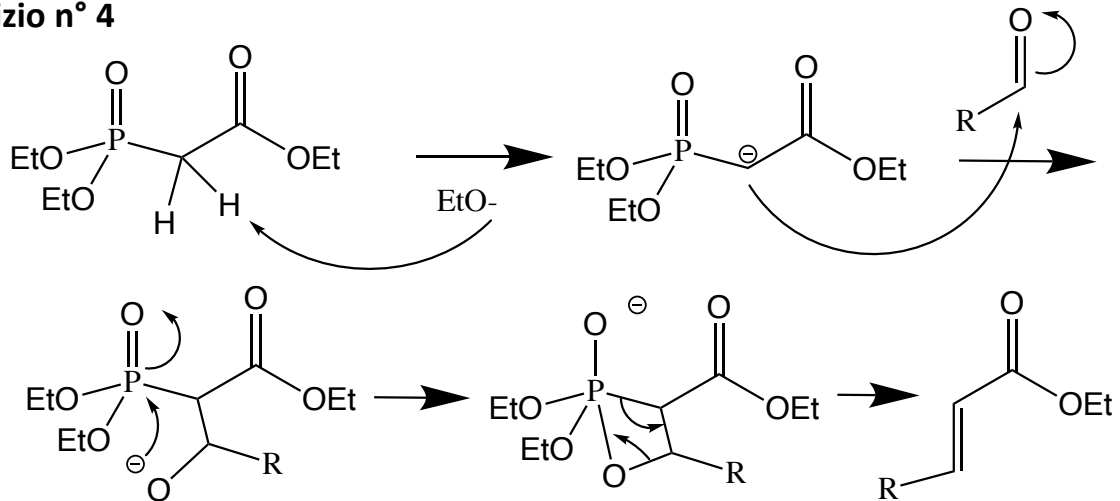
**D:** 1.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ , Mg in THF 2.  $\text{H}_3\text{O}^+$

**F:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\Delta$

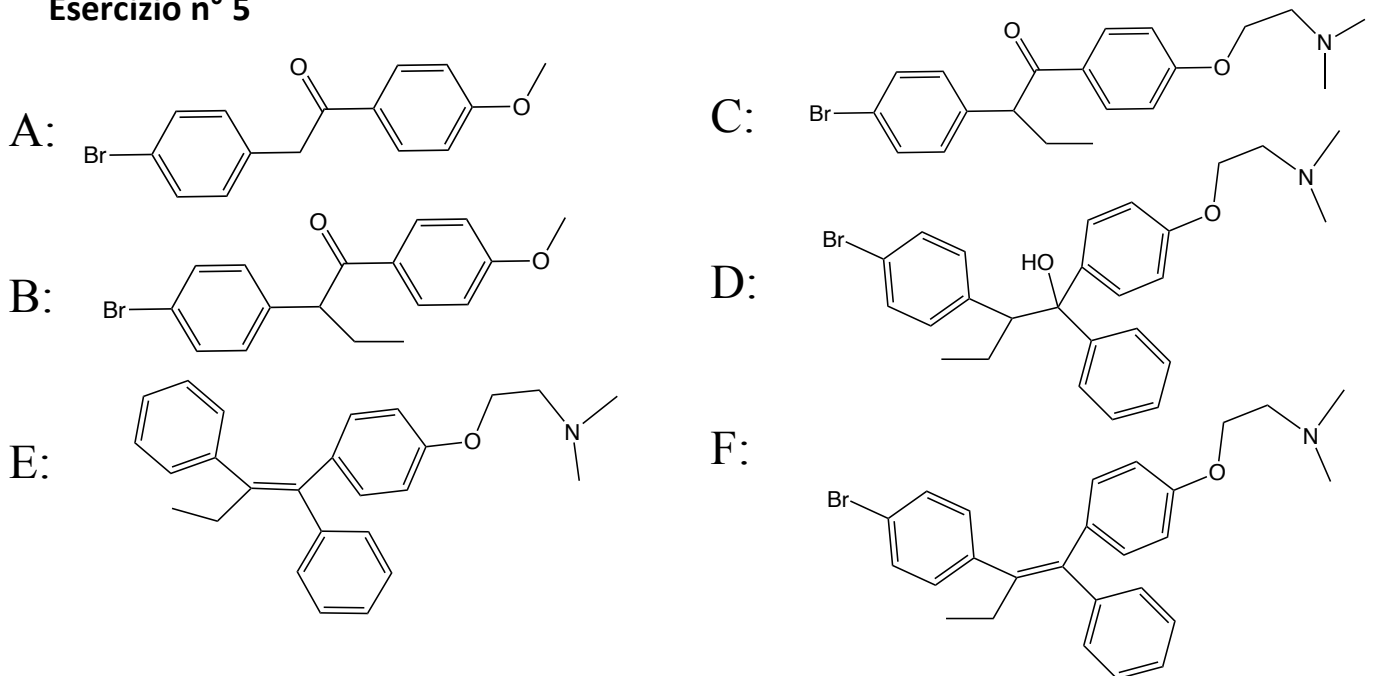
**H:** 1 eq.  $\text{NaBH}_4$  oppure  $\text{H}_2$ , Pd/C

\* La scelta della base permette di governare sulla regioselettività della reazione: usando basi come LDA si ottiene il prodotto cinetico (essendo molto ingombrato la deprotonazione dalla parte più sostituita è cineticamente impedita e la T è molto bassa). Una base come NaH (o l'uso di un siliil enol etere) permette di ottenere l'attacco dalla parte più sostituita (prodotto termodinamico).

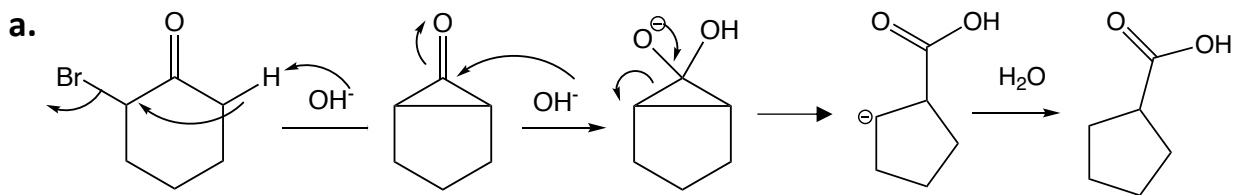
**Esercizio n° 4**



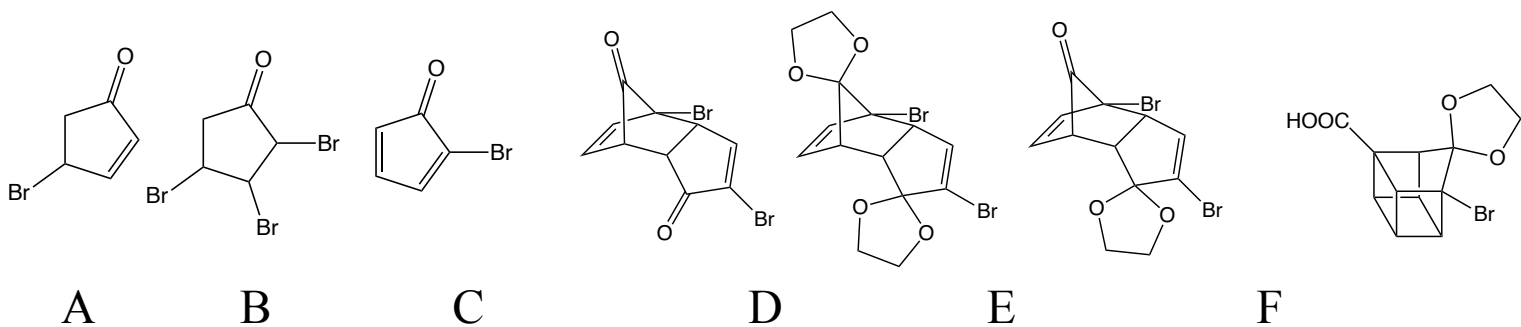
**Esercizio n° 5**



**Esercizio n° 6**



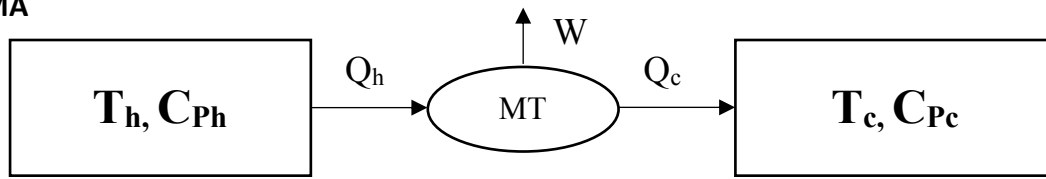
**b.**



## Chimica fisica

### Esercizio n° 1

#### SCHEMA



#### SVOLGIMENTO

- a.** Secondo il principio zero della termodinamica due corpi sono in equilibrio termico fra loro se si trovano alla stessa temperatura. Di conseguenza se i due corpi sono in equilibrio termico lo scambio di calore tra i due corpi cesserà e la macchina termica si arresterà. Quindi si arresterà quando  $T_h$  e  $T_c$  raggiungeranno una stessa temperatura, che chiameremo  $T_m$ .
- b.** Il secondo principio della termodinamica sancisce che è impossibile realizzare teoricamente una macchina termica con rendimento maggiore del rendimento della macchina di Carnot; segue che il rendimento massimo della mia macchina termica sarà espresso come:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Il rendimento quindi sarà massimo nel momento in cui faccio partire la macchina, perché  $T_c$  è il valore più basso e  $T_h$  è il valore più alto possibile. Di conseguenza, partendo da  $T_h$  e  $T_c$  e arrivando a una  $T_m$  media per entrambe le macchine, il lavoro che avremo sarà:

$$W = |Q_h| - |Q_c| = \left| C_{ph} \int_{T_h}^{T_m} dT \right| - \left| C_{pc} \int_{T_c}^{T_m} dT \right|$$

Per trovare  $T_m$  basta fare una considerazione sull'entropia della trasformazione; sapendo infatti che l'entropia dell'universo per una trasformazione reversibile rimane costante abbiamo che:

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{macchina}} + dS_{\text{ambiente}} + dS_{\text{sorgente fredda}} + dS_{\text{sorgente calda}} = 0$$

Sappiamo inoltre che  $dS_{\text{ambiente}} = 0$  perché viene scambiata unicamente lavoro e che  $dS_{\text{macchina}} = 0$  perché la trasformazione è ciclica e l'entropia è una funzione di stato. Avremo quindi che:

$$dS_{\text{sorgente fredda}} = -dS_{\text{sorgente calda}}$$

Essendo entrambe le sorgenti a pressione costante si ha  $dS = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ :

$$C_{pc} \ln \frac{T_m}{T_c} = -C_{ph} \ln \frac{T_m}{T_h}$$

Da questa equazione otteniamo  $T_m$  in funzione unicamente dei calori specifici e delle temperature delle 2 sorgenti; l'espressione ottenuta la sostituiamo nell'equazione sopra e otteniamo un'espressione che correla il lavoro alla temperatura e ai calori specifici delle 2 sorgenti.

### Esercizio n° 2

#### DATI

1 → 2 : Adiabatica reversibile ;  $T_1 = 298 \text{ K}$  ;  $P_1 = 1 \text{ atm}$  ;  $P_2 = 0,1 \text{ atm}$  ;  $n = 1 \text{ mole}$   
 He → Gas ideale monoatomico →  $C_v = 3/2R$  e  $C_p = 5/2R$

#### SVOLGIMENTO

-  $Q = 0$  (adiabatica)      -  $W = \Delta U = nC_v \Delta T$       -  $P_1^{(1-\gamma)/\gamma} T_1 = P_2^{(1-\gamma)/\gamma} T_2$       -  $\gamma = C_p/C_v = 1.67$

Svolgendo opportuni calcoli si ottiene che:  $T_2 = 118.6 \text{ K}$        $W = \Delta U = -2236 \text{ J}$        $Q = 0$

### Esercizio n° 3

#### DATI

$\Delta H_{\text{evap}} (298.15 \text{ K}) = 44 \text{ kJ/mol}$  ;  $P_v (298.15 \text{ K}) = 23.8 \text{ mmHg.}$  ;  $P_v \text{ atm.} = 22.2 \text{ torr (mmHg)}$

?= Umidità relativa a 30° , Temperatura di rugiada

#### SVOLGIMENTO

1. Calcoliamo la  $P_v(303.15)$  dell'acqua con l'equazione di Clausius-Clapeyron ( $\Delta H$  considerato costante dato il  $\Delta T$  molto piccolo) e successivamente otteniamo l'umidità relativa UR rapportando il valore ottenuto con la  $P_v$  nell'atmosfera:

$$\ln \frac{P_v(303.15)}{P_v(298.15)} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) ; P_v(303.15) = 31.9 \text{ mmHg.} ; \text{U.R.} = \frac{22.2 \text{ mmHg}}{31.9 \text{ mmHg}} = 0.70 = 70 \%$$

2. La temperatura di rugiada è definita come la temperatura alla quale la miscela aria-vapore diviene satura di vapore acqua. Di conseguenza avrò che  $\text{UR} = 1$  e che la mia  $P_v$  equivale a 22.2 mmHg. Utilizzando nuovamente l'equazione di Clapeyron con il nuovo valore di pressione ottengo la temperatura alla quale  $\text{UR}=1$ , ovvero la  $T$  di rugiada:

$$\ln \frac{P_v(\text{Trug})}{P_v(298.15)} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{1}{\text{Trug}} \right) ; \text{Trug} = 297 \text{ K} = 23.85 \text{ K}$$

## Chimica analitica

### Esercizio n° 1

Per svolgere l'esercizio bisogna scrivere tutti i bilanci di materia e eventualmente i bilanci di carica:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-15.1} \text{ ---> Prodotto di solubilità} \\ [\text{PbF}^+]/[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-] = 10^{1.3} \text{ ---> Keq1} \\ [\text{PbF}_2][\text{F}^-][\text{Pb}^{2+}] = 10^{2.5} \text{ ---> Keq2} \\ [\text{F}^-] + [\text{PbF}^+] + 2*[\text{PbF}_2] = 0.5 \text{ M ---> Bilancio su } [\text{F}^-] \text{ iniziale} \end{array} \right. \quad \text{4 equazioni, 4 incognite } ([\text{OH}^-] = 10^{-5.9} \text{ M})$$

Per risolvere il sistema si esprimono  $[\text{PbF}^+]$  e  $[\text{PbF}_2]$  in funzione di  $[\text{F}^-]$  e si inseriscono nell'ultima equazione. Effettuando i calcoli si ottiene che:

- a.  $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3.3} = 5 * 10^{-4} \text{ M}$
- b.  $[\text{F}^-] = 0.4355 \text{ M}$
- c.  $[\text{PbF}^+] = 4.355 * 10^{-3} \text{ M}$
- d.  $[\text{PbF}_2] = 0.03 \text{ M}$

La solubilità è espressa come:

- a.  $s = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbF}^+] + [\text{PbF}_2] = 0.035 \text{ M}$

## Esercizio n° 2

DATI

$$P_{\text{NH}_3} = 10^4 \text{ Pa (costanti)}$$

$$10^{-4.7} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-][\text{NH}_3]$$

$$5.6 * 10^{-8} \text{ M/Pa} = [\text{NH}_3] / P_{\text{NH}_3}$$

SVOLGIMENTO

Essendo la  $P_{\text{NH}_3}$  costante possiamo determinare la  $[\text{NH}_3]$  all'equilibrio:

$$[\text{NH}_3] = 5.6 * 10^{-8} \text{ (M/Pa)} * 10^4 \text{ Pa} = 5.6 * 10^{-4} \text{ M}$$

Come ci dice il testo, si può trascurare l'equilibrio dell'acqua ( $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ ), quindi:

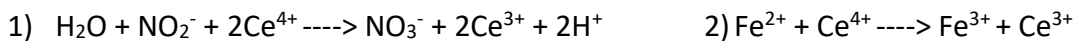
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt[2]{10^{-4.7} \text{ M} * 5.6 * 10^{-4} \text{ M}} = 10^{-4} \text{ M}; \text{ pH} = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 10$$

La solubilità dell' $\text{NH}_3$   $s_{\text{NH}_3}$  è data da:

$$s_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 6.6 * 10^{-4} \text{ M}$$

## Esercizio n° 3

DATI



$m_{\text{solido}} = 4.03 \text{ g}$  in  $0.5 \text{ L H}_2\text{O}$

$$V_{\text{Ce}^{4+}} = 50.0 \text{ mL} \quad C_{\text{Ce}^{4+}} = 0.119 \text{ M}$$

$$V_{\text{Fe}^{2+}} = 31.1 \text{ mL} \quad C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.0429 \text{ M}$$

$$V_{\text{NO}_2^-} = 25.0 \text{ mL}$$

SVOLGIMENTO

La nostra soluzione contenente il nitrito è stata titolata utilizzando inizialmente la soluzione di  $\text{Ce}^{4+}$  e successivamente l'eccesso di  $\text{Ce}^{4+}$  è stato titolato usando una soluzione di ione  $\text{Fe}^{2+}$ . Considerando la stechiometria delle reazioni avremo che:

$$n\text{Ce}^{4+} \text{ totali} = n\text{Fe}^{2+} + n\text{NO}_2^- * 2$$

che, sostituendo  $n$  con  $V * C$ , diventa:

$$50.0 \text{ mL} * 0.119 \text{ M} = 31.1 \text{ mL} * 0.0429 \text{ M} + 25.0 \text{ mL} * C_{\text{NO}_2^-} * 2$$

Risolviendo l'equazione ottengo  $C_{\text{NO}_2^-} = 0.0923 \text{ M}$

Visto che il mio campione iniziale è stato sciolto in  $500 \text{ mL}$  posso calcolare le moli e successivamente la massa dello ione nitrito nel campione iniziale:

$$m_{\text{NO}_2^-} = M_{\text{NO}_2^-} * n_{\text{NO}_2^-} = 46 \text{ g/mol} * 0.0923 \text{ M} * 0.5 \text{ L} = 2.12 \text{ g}$$

La percentuale di nitrito nel campione sarà:

$$\% \text{NO}_2^- = m_{\text{NO}_2^-} / m_{\text{tot}} = 2.12 \text{ g} / 4.03 \text{ g} * 100 = 52.7 \%$$