Giochi della Chimica 2024
Fase nazionale a squadre

Quesito 1

La permanganometria è il metodo ufficiale di analisi per determinare i volumi di ossigeno in soluzioni di perossido di idrogeno. Il volume di ossigeno rappresenta il volume in litri di ossigeno liberati in condizioni normali (0 °C e 1 atm) a seguito della decomposizione di un litro di H_2O_2 secondo la reazione (1) (da bilanciare):

(1) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$

Una soluzione di permanganato 0,01979 mol/L viene utilizzata per titolare, in ambiente acido, 25,0 mL di una soluzione di perossido di idrogeno, ottenuta diluendo dieci volte una soluzione madre circa al 3% m/v.
In base ai dati forniti, rispondere ai seguenti quesiti.

a) Bilanciare la reazione (1).
b) Scrivere e bilanciare la reazione di ossido-riduzione fra permanganato e perossido di idrogeno.
c) Calcolare le millimoli (mmol) di perossido di idrogeno consumate in funzione del volume di titolante riportato in tabella:

V di titolante (mL)	n di H_2O_2 consumate (mmol)
0	
1	
5	
10	
20	
22,1 (punto di fine titolazione)	

d) Suggerire un metodo per rilevare il punto di fine titolazione.
e) Calcolare i volumi di ossigeno nel campione, tenendo conto della diluizione effettuata e della reazione (1).
f) Calcolare il log della K_{eq} della reazione sapendo che in ambiente acido i potenziali standard di riduzione E° sono +1,51 V per la riduzione del permanganato e +0,68 V per la riduzione di O_2 a H_2O_2.
g) Supponendo che la reazione venga condotta a pH = 12, ti aspetti che il prodotto di riduzione del permanganato sia sempre Mn^{2+}? Altrimenti, quale prodotto ti aspetti che si formi?

Quesito 2

Un sistema termodinamico è descritto da grandezze fisiche, i cui valori dipendono dalle condizioni in cui il sistema si trova. Tali grandezze sono chiamate funzioni di stato. Riportare brevemente le definizioni delle tre funzioni di stato fondamentali: entropia, entalpia ed energia interna.

Quesito 3

Un elemento fondamentale in molte sintesi multistadio è il cosiddetto "allungamento della catena". Esso consiste nel "prolungare" di uno o due atomi di carbonio un composto organico con un gruppo funzionale reattivo ad un'estremità, mantenendo la presenza di un gruppo funzionale reattivo all'estremità del composto prodotto. Considerate la sequenza di reazioni riportata qui sotto:

Rispondere ai seguenti quesiti.

a) Individuate la struttura chimica dei composti A, B, C e D

b) Quale/i dei quattro passaggi sintetici può essere considerato un "allungamento della catena"?

c) Proponete altri due metodi per trasformare il composto di partenza nel composto B (potrebbero richiedere un numero diverso di passaggi)

d) In due casi (il primo e l'ultimo passaggio) la reazione viene completata aggiungendo una soluzione di acido cloridrico in acqua: qual è lo scopo di tale operazione?

e) La purificazione del prodotto grezzo mediante estrazione è spesso una procedura conveniente nel caso di composti organici poco polari come sono i composti A-D, per quali di essi tale procedura non deve essere assolutamente utilizzata?

f) Il secondo passaggio comporta della complicazioni pratiche, l'anidride carbonica è un gas o un solido che sublima rapidamente (ghiaccio secco) e quindi è difficile da dosare. Quale sarebbe il sottoprodotto principale della reazione se l'anidride carbonica fosse sottodosata? Quali accorgimenti aggiuntivi sarebbero necessari per purificare il prodotto B.

g) Quale saggio potrebbe facilmente confermare la struttura del composto D?

h) Quale analisi spettroscopica potrebbe facilmente confermare la struttura del composto D?

Quesito 4

L'idrogeno molecolare (H_2) è considerato il combustibile del futuro in sostituzione dei combustibili fossili perché non produce CO_2.

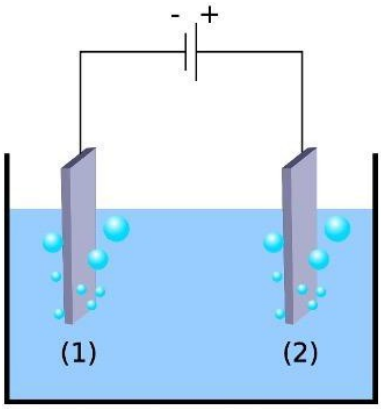
a) Scrivere l'equazione chimica a supporto di questa affermazione.

Sulla Terra l'idrogeno molecolare non esiste e, quindi, deve essere prodotto. Uno dei metodi che può essere utilizzato consiste nella separazione dell'acqua nei suoi elementi (water splitting).

b) Utilizzando solo i dati termodinamici sotto riportati, stabilire se la reazione di water splitting a 298 K è termodinamicamente favorita.

Composto	$H_{2\,(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$	$O_{2\,(g)}$
$\Delta H_f°$ (kJ mol^{-1})	0	–285,8	–241,8	0
Sm° (J mol^{-1} K^{-1})	130,6	69,9	188,7	205,2

Il processo di water splitting può essere ottenuto mediante elettrolisi dell'acqua acida (vedi figura qui sotto)



c) Scrivere le semi-reazioni bilanciate che si verificano ad ogni elettrodo della cella elettrolitica.

d) Scrivere l'equazione bilanciata del processo globale di elettrolisi dell'acqua, utilizzando 1 come coefficiente stechiometrico dell'acqua.

Per far avvenire l'elettrolisi dell'acqua occorre corrente elettrica che può essere ottenuta in modi più o meno sostenibili.

e) Elencare almeno quattro tecnologie di produzione di energia elettrica a partire da fonti non fossili e a basse emissioni di biossido di carbonio.

L'idrogeno molecolare come combustibile può essere utilizzato in vari ambiti.

f) Descrivere almeno due campi di applicazione di questo combustibile.

Risposte ai quesiti della competizione a squadre

Risposte Quesito 1

a) $2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$

b) $2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O$

c) Vedi la tabella qui sotto:

V di titolante (mL)	n di H_2O_2 consumate (mmol)
0	0
1	0,0495
5	0,247
10	0,495
20	0,990
22,1 (punto di fine titolazione)	1,093

d) Il permanganato funge da auto indicatore. La prima goccia di permanganato in eccesso colora la soluzione in rosa poiché non viene più consumato dall'acqua ossigenata formando Mn^{2+} incolore.

e) $1{,}093 \cdot 10^{-3}$ mol / 2 (rapporto molare tra H_2O_2 e O_2 nella reazione) / 0,025 ·10 (rapporto di diluizione) □ 22,414 L / mol (a 0 °C e 1 atm) = 4,9 L (O_2)

f) $\log K_{eq} = 5 \cdot 2 \cdot (1{,}51 - 0{,}68) / 0{,}05916 = 140$

g) No, in ambiente alcalino si forma $MnO_{2\,(s)}$.

Risposte Quesito 2

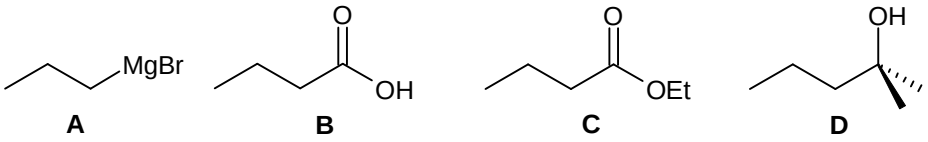
L'entalpia è una funzione di stato di un sistema ed esprime la quantità di energia che esso può scambiare con l'ambiente. Ad esempio, in una reazione chimica, l'entalpia scambiata dal sistema consiste nel calore assorbito o rilasciato nel corso della reazione. La definizione formale dell'entalpia è: H = U + PV. Dove U rappresenta l'energia interna del sistema, P la pressione, V il volume. Essendo H una forma di energia, l'unità di misura adottata nel Sistema Internazionale è il joule. L'entropia S è una proprietà intrinseca di ogni sistema, dipende dagli stati iniziali e finali e non dal commino percorso. Per un processo reversibile si ha che $\Delta S = Q/T$. La variazione di entropia di ogni sistema e di ciò che lo circonda è positiva e tende a zero per tutti i processi che sono approssimabili alle condizioni di reversibilità di un processo.

L'energia interna U di un sistema termodinamico è data dalla somma di tutte le energie cinetica e potenziale delle particelle che lo compongono. Un sistema, quindi, contiene un'energia che dipende principalmente dall'energia cinetica delle particelle e dall'energia chimica (energia potenziale) legata ai legami chimici (energia di legame) e alle posizioni reciproche delle particelle cariche.

L'energia cinetica è coinvolta nelle trasformazioni fisiche mentre l'energia potenziale in quelle chimiche. Affinché ci sia una trasformazione da uno stato di equilibrio A ad uno diverso B, occorre che ci sia uno scambio di energia con l'ambiente: il sistema può cedere calore (energia termica Q) all'ambiente e l'ambiente può cederlo al sistema. Il sistema può fare lavoro (energia meccanica L) sull'ambiente e l'ambiente può farlo sul sistema. Da questo deriva che la variazione di energia interna di un sistema è uguale alla somma dell'energia scambiata tra il sistema e l'ambiente, sia sotto forma di lavoro che di calore. $\Delta U = Q - L$ (primo principio della termodinamica).

Risposte Quesito 3

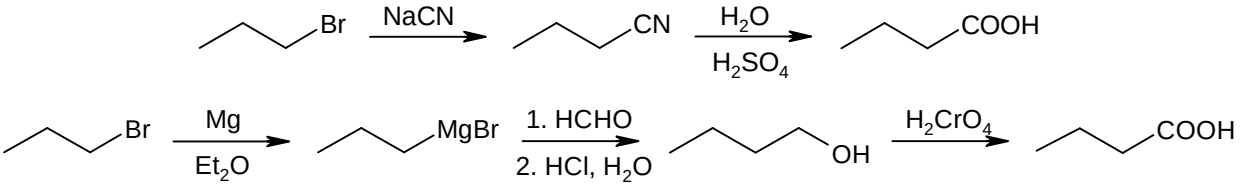
a) La struttura chimica dei composti A, B, C e D è la seguente



A **B** **C** **D**

b) Il secondo passaggio, che trasforma il propilmagnesio bromuro in acido butanoico è un allungamento di catena. Tutti gli altri passaggi rappresentano trasformazioni di gruppi funzionali o aumento delle dimensioni dello scheletro molecolare che non mantiene però il gruppo funzionale all'estremità della catena.

c) Esistono almeno due altri composti utilizzabili per l'allungamento della catena di un atomo di carbonio: l'anione cianuro e la formaldeide. Le sequenze di reazioni possono quindi essere le seguenti:



d) Entrambi i passaggi consistono in reazioni di reattivi di Grignard con derivati carbossilici il cui prodotto primario è un anione (un carbossilato nella reazione con CO_2 e un alcolato nella reazione con l'estere etilico), il trattamento acido consente di protonare l'anione convertendolo in un prodotto neutro che può essere più facilmente isolato dai sottoprodotti (ad esempio mediante estrazione in fase organica).

e) Il composto A, bromuro di propilmagnesio, è una base molto forte ed è quindi in grado di reagire con acidi anche molto deboli trasformandosi in idrocarburo e sale bromuro di magnesio. Di conseguenza non può essere esposto all'acqua. Una purificazione mediante estrazione comporterebbe la completa distruzione del prodotto, oltre ai rischi derivanti da una reazione fortemente esotermica.

f) Come accennato nella risposta al quesito precedente, qualora la quantità di CO_2 fosse sub-stechiometrica, il sottoprodotto principale sarebbe l'idrocarburo corrispondente, in questo caso il propano, che si formerebbe al momento del trattamento con acido cloridrico acquoso. Il propano è però un gas a temperatura ambiente, e quindi si allontanerebbe dalla miscela di reazione senza compromettere la purezza del prodotto, ma solo la resa.

g) Trattandosi di un alcol terziario, la sua struttura potrebbe essere confermata eseguendo il saggio di Lucas. Trattando il prodotto con una miscela di acido cloridrico concentrato e cloruro di zinco, si osserverebbe il veloce intorbidimento della miscela a causa della formazione del 2-cloro-2-metilpentano, che essendo insolubile in acqua andrebbe a formare un'emulsione.

h) La spettroscopia IR consente di individuare con facilità il gruppo OH per la presenza di una banda più o meno larga a 3500-3200 cm^{-1}, l'assenza della banda intensa e caratteristica degli acidi carbossilici a 1700 cm^{-1} confermerebbe l'identificazione con un alcol e non con un acido carbossilico.

Risposte Quesito 4

a) $2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$

b) $\Delta_rH° = 285{,}8$ kJ mol−1 $\Delta_rS° = 163{,}3\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

Alla temperatura di 298 K, $\Delta_rG° = 237{,}1\ kJ\ mol^{-1} > 0$, che corrisponde ad una K° data da:

$K° = e^{(-\Delta G°/RT)} = 2{,}75 \cdot 10^{-42} = 10^{-41{,}6} << 1$

Di conseguenza, la reazione NON è termodinamicamente favorita

c) Sull'elettrodo (1): $2\ H+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$

Sull'elettrodo (2): $H_2O \rightarrow 2\ H^+ + ½\ O_2 + 2\ e^-$

(d) $H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2\,(g)} + ½\ O_{2\,(g)}$

e) Energia solare fotovoltaica (fotocatalisi diretta e indiretta), biomassa, eolico, idroelettrico (anche onde e maree), geotermico, cella a combustibile di H_2.

f) Motori termici (a combustione interna); celle a combustibile.

SCI – Società Chimica Italiana
Digitalizzato da Mauro Tonellato