Società Chimica Italiana

GIOCHI DELLA CHIMICA 2025 – FASE 2 SQUADRE

CHIMICA GENERALE E INORGANICA E CHIMICA ANALITICA

L'esperimento viene eseguito a 30,00 °C. La cella elettrochimica è composta da una semicella a idrogeno [$Pt_{(s)}|H_{2(g)}|H^+_{(aq)}$] contenente un elettrodo di platino immerso in una soluzione tampone sotto pressione di idrogeno gassoso. Questa semicella a idrogeno è collegata a una semicella a striscia metallica (**M**) immersa in una soluzione a concentrazione sconosciuta di $\mathbf{M^{2+}}_{(aq)}$. Le due semicelle sono collegate tramite un ponte salino, come mostrato in Figura 1. I potenziali di riduzione standard sono riportati nella Tabella 1.

Figura 1:

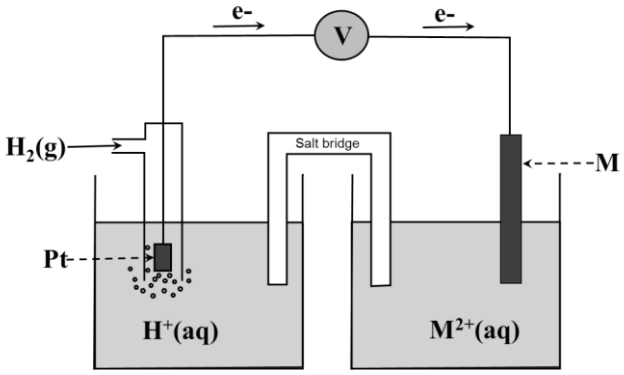


Tabella 1. Potenziali standard di riduzione (range 298-308 K)

Semireazione	**E° (V)**
$Ba^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Ba_{(s)}$	–2.912
$Sr^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Sr_{(s)}$	–2.899
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Ca_{(s)}$	–2.868
$Er^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Er_{(s)}$	–2.000
$Ti^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Ti_{(s)}$	–1.630
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Mn_{(s)}$	–1.185
$V^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow V_{(s)}$	–1.175
$Cr^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	–0.913
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	–0.447
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	–0.403
$Co^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Co_{(s)}$	–0.280
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	–0.257
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	–0.138
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	–0.126
$2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow H2_{(g)}$	0.000
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$	+0.151
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu^+_{(aq)}$	+0.153
$Ge^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Ge_{(s)}$	+0.240
$VO^{2+}_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow V^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	+0.337
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0.340
$Tc^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Tc_{(s)}$	+0.400
$Ru^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Ru_{(s)}$	+0.455

$I_{2(s)} + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-_{(aq)}$	+0.535
$UO_2^{2+}_{(aq)} + 4\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow U^{4+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$	+0.612
$PtCl_4^{2-}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Pt_{(s)} + 4\ Cl^-_{(aq)}$	+0.755
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+0.770
$Hg_2^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg_{(l)}$	+0.797
$Hg^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Hg_{(l)}$	+0.851
$2\ Hg^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Hg_2^{2+}_{(aq)}$	+0.920
$Pt^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Pt_{(s)}$	+1.180
$MnO_{2(s)} + 4\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$	+1.224
$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14\ H^+_{(aq)} + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+}_{(aq)} + 7\ H_2O_{(l)}$	+1.360
$Co^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Co^{2+}_{(aq)}$	+1.920
$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	+2.010

a) Se il quoziente di reazione (Q) dell'intera cella galvanica è pari a $2{,}18 \times 10^{-4}$ a 30,00 °C, la forza elettromotrice è +0,450 V. Calcolare il valore del potenziale di riduzione standard (E°) e identificare il metallo "**M**". Nota: $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$ (punti 2)

b) Scrivere l'equazione bilanciata della reazione redox spontanea della cella galvanica. (punti 2)

c) La concentrazione incognita della soluzione di $\mathbf{M}^{2+}_{(aq)}$ nella cella (Figura 1) può essere analizzata mediante una titolazione iodometrica. Un'aliquota di 25,00 cm^3 di soluzione di $\mathbf{M}^{2+}_{(aq)}$ viene aggiunta in una beuta con un eccesso di KI. Per raggiungere il punto equivalente, è necessario un volume di 25,05 mL di una soluzione di tiosolfato di sodio con una concentrazione di 0,800 mol/L. Scrivere tutte le reazioni redox associate a questa titolazione e calcolare la concentrazione della soluzione di $\mathbf{M}^{2+}_{(aq)}$. (punti 2)
Nota: se uno studente non riesce a trovare la risposta, può utilizzare 0,950 mol/L come concentrazione di $\mathbf{M}^{2+}$ per ulteriori calcoli.

d) Nella Figura 1, se la semicella a idrogeno è immersa in idrogeno gassoso a 0,360 bar e l'elettrodo di platino è immerso in una soluzione tampone di 500 cm^3 contenente 0,050 moli di acido lattico ($HC_3H_5O_3$) e 0,025 moli di lattato di sodio ($C_3H_5O_3Na$), la forza elettromotrice della cella galvanica misurata è +0,534 V. Calcolare il pH della soluzione tampone (punti 2) e la costante di dissociazione (K_a) dell'acido lattico a 30,00 °C (punti 2). (punti 4)
Nota: se uno studente non riesce a trovare la risposta, può utilizzare 3,46 come pH del tampone per ulteriori calcoli.

Soluzioni

a)

$E_{cella} = E^0_{cella} - (RT / nF) \ln Q$

$0.450 = E^0_{cell} - \frac{8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 303.15\ K}{2 \times 96485\ C\ mol^{-1}} \ln 2.18 \times 10^{-4}$

$0.450 = E^0_{cella} + 0{,}110$

$E^0_{cella} = 0{,}450 - 0{,}110 = 0{,}340$ V

Da cui:

$E^0_{cella} = E^0_{catodo} - E^0_{anodo}$

$0{,}340$ V $= E^0_{catodo} - 0{,}000$ V

$E^0_{catodo} = 0{,}340$ V

Il potenziale standard di riduzione di **M** è quindi +0,340 V, da cui il metallo è Cu.

b)

$H_{2(g)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2\ H^+_{(aq)} + Cu_{(s)}$

c)

La titolazione iodometrica del rame si basa sull'ossidazione dello ioduro a iodio da parte degli ioni rame(II).

La reazione che avviene è la seguente:

$2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 4\ I^-_{(aq)} \rightarrow 2\ CuI_{(s)} + I_{2(aq)}$

Segue durante la titolazione la reazione dello iodio con il tiosolfato:

$2\ Na_2S_2O_{3(aq)} + I_{2(aq)} \rightarrow Na_2S_4O_{6(aq)} + 2\ NaI_{(aq)}$

Al punto equivalente si ha:

$n(Cu^{2+}) = n(S_2O_3^{2-})$

$c(Cu^{2+})\ V(Cu^{2+}) = c(S_2O_3^{2-})\ V(S_2O_3^{2-})$

$c(Cu^{2+}) = c(S_2O_3^{2-}) \times V(S_2O_3^{2-}) / V(Cu^{2+}) =$

$= (0{,}800\ mol/L \times 0.02505\ L) / 0.02500\ L = 0.802\ mol/L$

d)

Calcolo del pH:

Dall'equazione di Nernst:

$E_{cella} = E^0_{cella} - (RT/nF) \ln ([H^+]^2 / p(H_2) \times [Cu^{2+}]$

$0.534\ V = 0.340\ V - \frac{8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 303.15\ K}{2 \times 96485\ C\ mol^{-1}} \ln \frac{[H^+]^2}{0.360\ bar \times 0.802\ mol\ dm^{-3}}$

$-14.9 = \ln \frac{[H^+]^2}{0.360\ bar \times 0.802\ mol\ dm^{-3}}$

$[H^+] = 3{,}19 \times 10^{-4}$ mol/L

pH = 3,50

Calcolo della costante di dissociazione (K_a) dell'acido lattico

La soluzione tampone è composta da $HC_3H_5O_3$ e $C_3H_5O_3Na$.

Il pH della soluzione può essere calcolato dall'equazione di Henderson-Hasselbalch.

$[C_3H_5O_3Na] = \frac{0.050\ mol \times 1.000\ dm^3}{0.500\ dm^3} = 0.10\ mol\ dm^{-3}$

$[HC_3H_5O_3] = \frac{0.025\ mol \times 1.000\ dm^3}{0.500\ dm^3} = 0.050\ mol\ dm^{-3}$

$pH = pK_a + \log ([C_3H_5O_3Na] / [HC_3H_5O^3])$

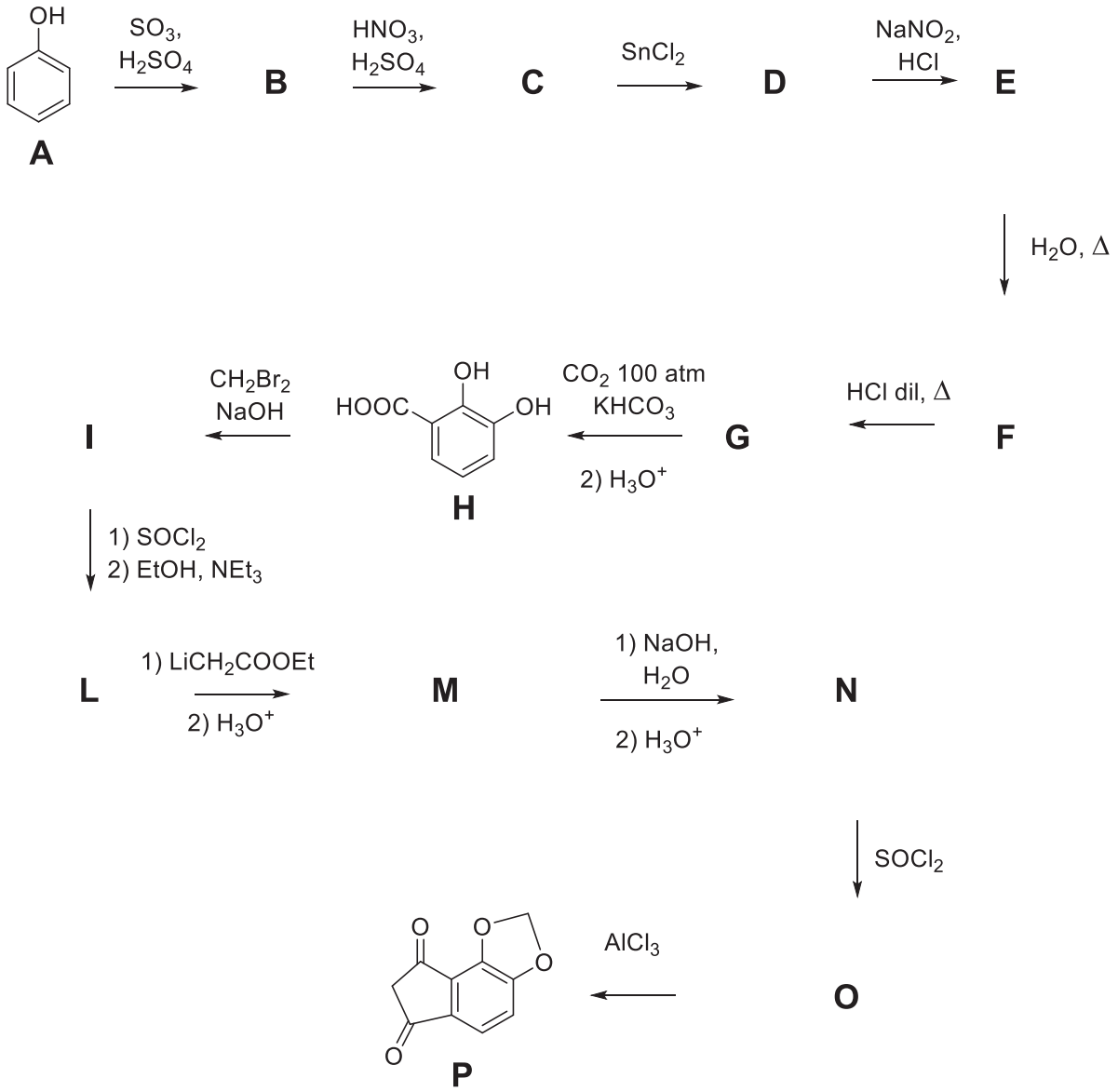
$3.50 = pK_a + \log (0.050/0.10)$

$pK_a = 3.80$

$K_a = 1.58 \times 10^{-4}$

CHIMICA ORGANICA E BIOMOLECOLE

Analizza la serie di reazioni riportata qui sotto, a partire dal fenolo (A). Nota che la prima reazione porta ad un solo prodotto dei due teoricamente possibili (Δ = riscaldamento).



a) Identificate la struttura dei prodotti B, C, D, E, F, G, I, L, M, N, O (0.5 punti per ogni composto corretto: 5.5 punti max)

b) Come indicato, la reazione con SO_3/H_2SO_4 ha generato un solo prodotto dei due possibili. Questo è un risultato non insolito di questa reazione, soprattutto quando viene condotta ad alta temperatura. Cosa differenzia questa reazione dalle altre reazioni di sostituzione elettrofila aromantica? Per quale motivo si è formato un solo prodotto? (0.5 punti)

c) Visto che nel passaggio F → G viene eliminato il gruppo SO_3H precedentemente inserito, qual è la sua funzione nella strategia sintetica complessiva? Come si definisce un gruppo di questo tipo? (0.5 punti)

d) La reazione che ha portato alla formazione del prodotto H è piuttosto peculiare. Riuscireste ad ipotizzare un meccanismo? Provate ad individuare un possibile motivo che giustifichi l'attacco del gruppo COOH in orto ad un OH rispetto al prodotto di attacco del gruppo COOH in para ad un OH. (1.0 punti)

e) A che classe di composti appartiene il reagente utilizzato nello step 1) per trasformare L in M, come si prepara questo reagente? (0.5 punti)

f) La reazione per trasformare M in N avrebbe potuto essere condotta anche in condizioni acide, perché sono preferibili le condizioni basiche? (0.5 punti)

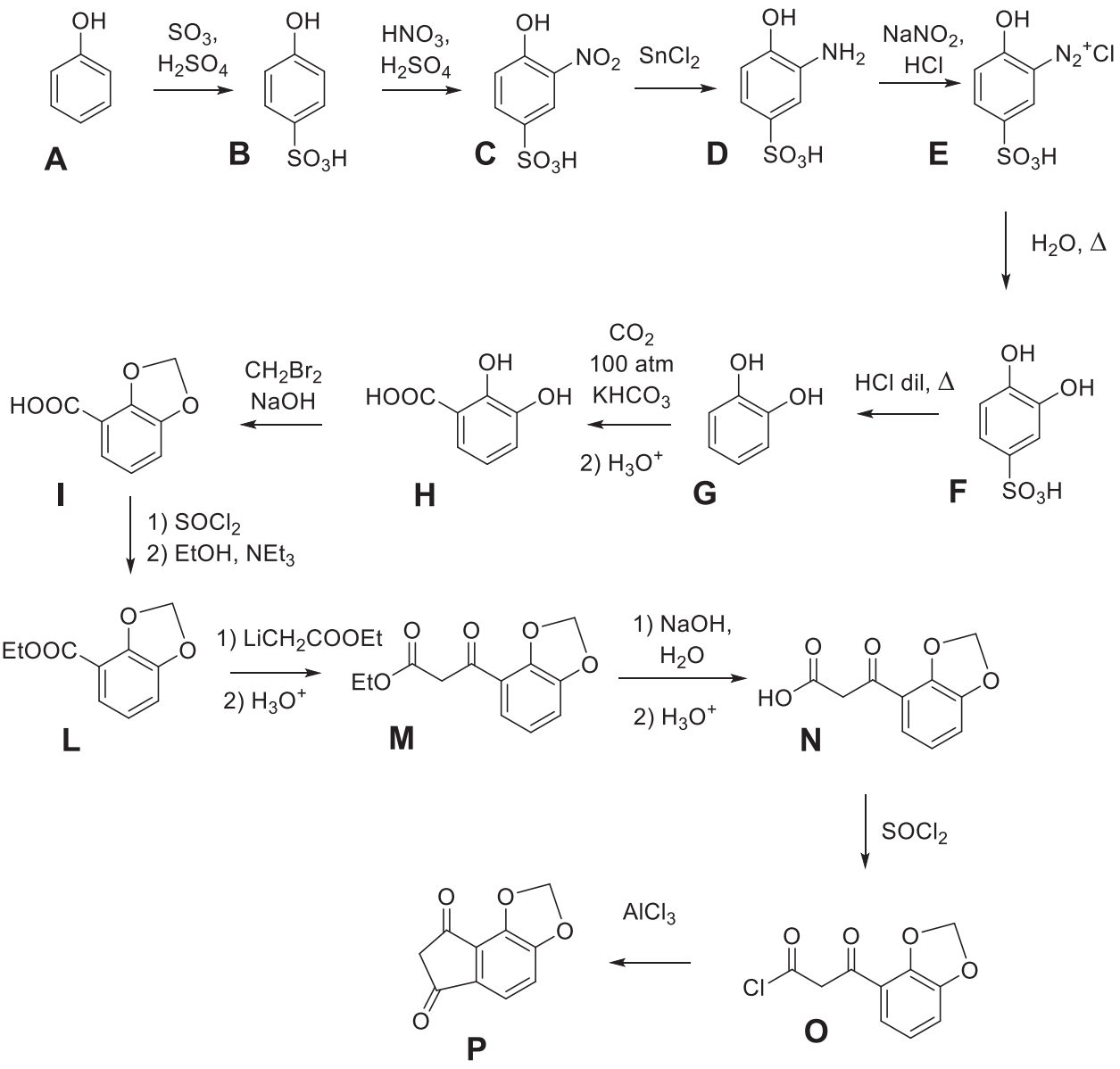
g) Anche in condizioni basiche, l'idrolisi di M $\rightarrow$ N è sorprendentemente lenta. Potreste proporre un'ipotesi che giustifichi questo comportamento? (0.5 punti)

h) Il progresso della reazione da O $\rightarrow$ P può essere seguito molto bene mediante spettroscopia IR. Quali particolari variazioni nello spettro si noterebbero tra reagenti e prodotti (0.5 punti)

i) L'analisi TLC del grezzo di reazione (O $\rightarrow$ P) a metà della conversione, in una miscela eluente esano-acetato di etile, dopo spegnimento acido, mostra fondamentalmente due macchie alla lampada di Wood, una a fattore di ritenzione molto basso e uno a fattore di ritenzione sensibilmente più alto. Ipotizzare cosa siano i due composti e quale dei due sia il prodotto desiderato (0.5 punti)

Risposte:

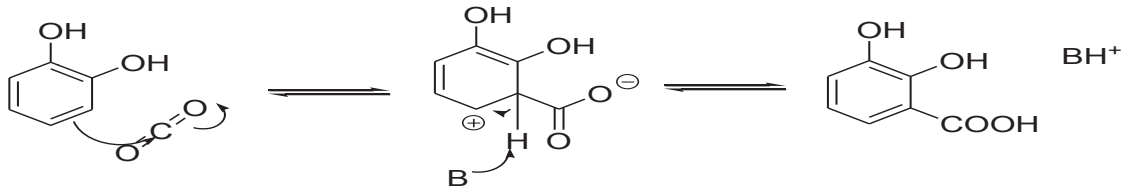
a) Struttura dei composti:



b) La reazione di solfonazione è una reazione reversibile e ad alte temperature è sotto controllo termodinamico, si forma quindi il prodotto più stabile. Il prodotto di sostituzione in posizione 4 è più stabile del prodotto di sostituzione in posizione 2 per la minor repulsione sterica ed elettrostatica tra i due sostituenti.

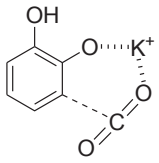
c) Il gruppo SO_3H funge da gruppo protettore. Visto che si ottiene molto bene nella solfonazione il solo isomero B, la seguente nitrazione (e inserimento del secondo gruppo OH sul benzene) porta solo alla formazione del solo isomero C. Il gruppo protettore, quindi, evita la nitrazione in para e può essere poi facilmente rimosso perché la solfonazione è una reazione reversibile.

d) Si tratta di una reazione di sostituzione elettrofila aromatica in cui l'anidride carbonica agisce da elettrofilo verso il catecolo che è un derivato del benzene molto reattivo (due gruppi attivanti).



La pressione elevata e la presenza di una base favoriscono la reazione. Riguardo il secondo fattore, la deprotonazione di un OH fenolico aumenta la nucleofilia dell'anello aromatico e inoltre l'anione metallico coordinando l'elettrofilo (CO_2) lo attiva (catalisi acida di Lewis) e lo pone vicino alla posizione orto reattiva (si forma un anello a 6 termini nello stato di transizione) velocizzando la reazione (effetto templante)

I gruppi OH favoriscono anche la sostituzione in posizione orto perché avvicinano la CO_2 all'anello aromatico agendo da siti di coordinazione per il catione K^+ (effetto templante).



e) Il composto utilizzato per preparare M è il litioenolato dell'aceto di etile, si prepara facendo reagire l'acetato di etile con LDA (litio diisopropilammide)

f) La reazione di idrolisi di un estere è una reazione di equilibrio in condizioni acide. Inoltre, in queste condizioni potrebbe idrolizzarsi anche l'acetale o decarbossilare il prodotto che è un beta-chetoacido

g) La base NaOH è una base sufficientemente forte da deprotonare il CH_2 tra i due carbonili in modo quantitativo, l'enolato risultante ha una carica negativa che lo rende molto meno suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'anione idrossido, a causa della repulsione elettrostatica.

h) Lo spettro IR del composto O è caratterizzato da un intenso assorbimento a 1800 cm^{-1} dovuto allo stretching del doppio legame del gruppo COCl. Nel prodotto P, tale assorbimento scompare e rimane solo un forte assorbimento a 1700-1720 cm^{-1} dei gruppi chetonici

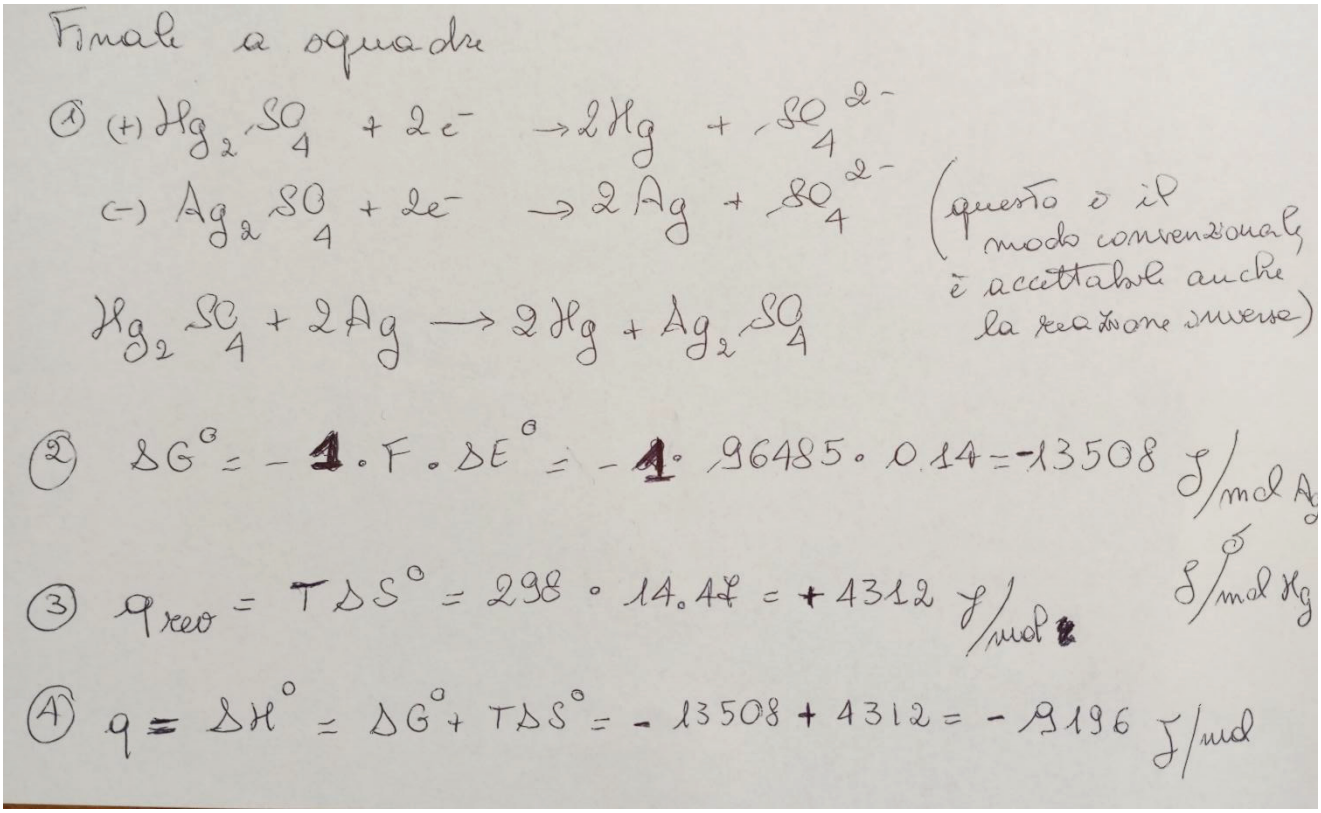
i) I due prodotti visibili all'UV sono il prodotto finale (a fattore di ritenzione più alto) e il composto N derivante dall'idrolisi di O, non reagito, in seguito a spegnimento acido.

GIOCHI DELLA CHIMICA 2025 – FASE 2 A SQUADRE

CHIMICA FISICA ED ELETTROCHIMICA

$Hg_2SO_{4(s)}$ messo in contatto con argento metallico si riduce formando mercurio e solfato di argento solido. Il $\Delta S°$ per questa reazione a 298 K è +14.47 J mol^{-1} K^{-1}. Questa reazione può essere fatta avvenire anche in una pila.

a) Scrivere le due semireazioni e la reazione globale bilanciate. (4 punti)
b) Sapendo che il potenziale standard della pila è uguale a + 0.140 V, determinare il $\Delta G°$ della reazione a 298 K. (2 punti)
c) Quanto è il calore scambiato se la cella è scaricata isotermicamente e reversibilmente? (2 punti)
d) Se la reazione di pila viene fatta avvenire a una pressione esterna costante compiendo lavoro di espansione reversibile quanto è il calore scambiato? (2 punti)



GIOCHI DELLA CHIMICA 2025 – FASE 2 SQUADRE

CHIMICA VERDE E TEMI TRASVERSALI

La produzione di nuovi carburanti per l'autotrazione e di prodotti chimici richiede la realizzazione di nuovi processi catalitici in grado di trasformare biomasse in prodotti a più alto valore aggiunto a condizioni competitive. Il furfurale (Figura 1) è stato identificato come una delle molecole più promettenti derivate direttamente da biomasse e la sua produzione è ormai di circa 450 mila tonnellate/anno nel 2022 con una previsione di crescita annuale dell'8,5% fino al 2031. Il furfurale è ormai un prodotto chimico di base, e la tecnologia per la sua produzione è in gran parte consolidata e prevede di partire da xilani, polisaccaridi emicellulosici presenti in abbondanza in alcune piante come bamboo e canna da zucchero.

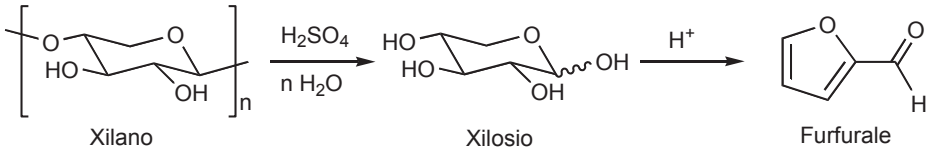


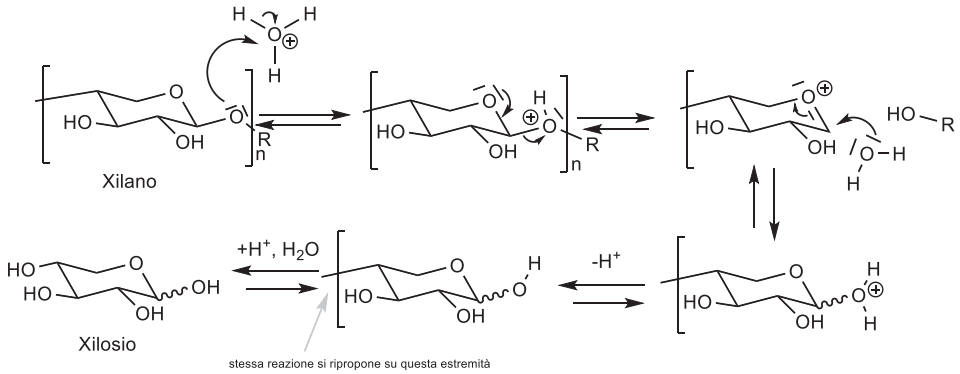
Figura 1

Considerando lo schema sintetico di Figura 1, indicare un possibile meccanismo di reazione che preveda l'interconversione

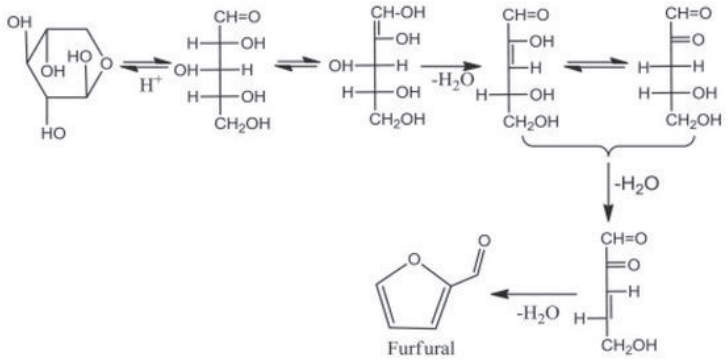
a) da Xilano a Xilosio (punti 2)
b) da Xilosio a Furfurale (punti 2)
c) Qual è la forza trainante del secondo passaggio (da Xilosio a Furfurale)? (punti 1)
d) Calcolare l'economia atomica del passaggio da Xilosio a Furfurale (punti 1)
e) Qual è il ruolo dell'acido solforico e in che rapporto deve essere usato? (punti 1)
f) Cosa si potrebbe sostituire l'acido con qualcosa di più green (punti 1)
g) La conversione di xilosio in furfurale in soluzione acquosa acida ad alta temperatura avviene con bassa resa a causa di reazioni secondarie che sottraggono il prodotto. Quale strategia potrebbe essere adottata per mitigare le reazioni indesiderate sul furfurale? (punti 1)
h) Data la co-presenza di sostanze solide e in soluzione nella miscela sottoposta a reazione, quale metodologia potrebbe essere adottata per separare il prodotto desiderato dai residui solidi? (punti 1)

Soluzioni

a)



b)



c)
Formazione di un composto aromatico
d)
96.09/150.13 = 64%
e)
Catalizzatore, non c'è un rapporto molare preciso essendo un catalizzatore
f)
Zeoliti, resine solfoniche in forma acida, qualsiasi catalizzatore acido di Lewis potrebbe essere accettato Possibili altre risposte più difficili: sulfonic-acid modified mesoporous silicas, sulfonated metal oxides, Keggin heteropolyacids, mesoporous niobium phosphate, and vanadyl pyrophosphates
g)
L'adozione di un sistema bifasico H_2O/solvente organico permetterebbe l'estrazione in situ del furfurale in solvente organico riducendone la ulteriore trasformazione. Metodo più green sarebbe l'estrazione in corrente di vapore visto che si utilizza già soluzioni acquose a caldo
h)
I residui solidi possono essere separati per distillazione, distillazione in corrente di vapore, centrifugazione, filtrazione (tutte risposte valide)