

# Giochi della Chimica 2024

promosso da  
Società Chimica Italiana

Competizione Individuale – Finale Nazionale Gara 2

Firenze, 24-26 maggio 2024

## Quesiti Classe di Concorso C

### Quesito 1:

Una soluzione contiene  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  entrambi alla concentrazione di 0,1 mol/L. Si desidera separare questi ioni per precipitazione con NaOH (2 mol/L). Il valore di  $K_{ps}$  di  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  è  $10^{-19}$  (mol/L)<sup>3</sup> mentre per  $\text{Fe}(\text{OH})_3$   $K_{ps} = 10^{-37}$  (mol/L)<sup>4</sup>.

- Scrivere le reazioni bilanciate coinvolte nella precipitazione.
- Stabilire se è possibile separare gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  mediante precipitazione frazionata (non considerare le variazioni di volume successive alle aggiunte di NaOH; considerare una concentrazione residua dello ione metallico pari a  $10^{-5}$  mol/L per avere precipitazione quantitativa).
- Calcolare la concentrazione residua dello ione che precipita per primo quando comincia a precipitare il secondo.
- Calcolare il pH a cui entrambi gli ioni si possono considerare precipitati quantitativamente.

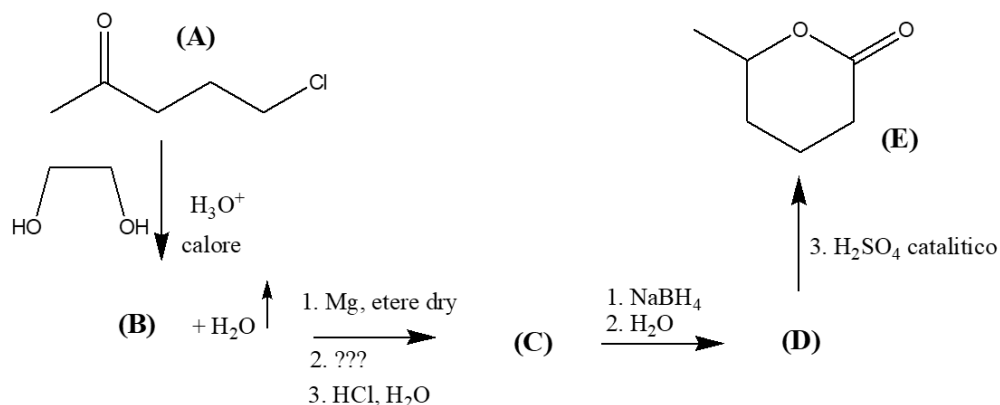
### Quesito 2:

Una cella elettrochimica è costituita da due conduttori chiamati elettrodi collegati esternamente attraverso un circuito e immersi in una opportuna soluzione elettrolitica. La soluzione elettrolitica può essere comune ai due elettrodi, oppure si possono avere due distinte soluzioni collegate tra loro attraverso un ponte salino. In riferimento alla soluzione elettrolitica:

- indicare la sua possibile natura o composizione e la funzione da essa svolta;
- definire la conduttanza specifica;
- descrivere la dipendenza della conduttanza specifica dalla temperatura e della concentrazione dell'elettrolita.

### Quesito 3:

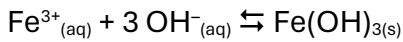
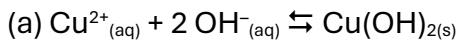
Data la seguente sintesi multi-step:



- Indicare le strutture dei composti **B**, **C** e **D**
- Quale deve essere il reagente usato nello stadio 2 del passaggio **B**  $\rightarrow$  **C**?
- Quale tipo di spettroscopia consente di seguire la reazione (**A** $\rightarrow$ **B**) e verificare agevolmente la scomparsa del reagente (**A**)?
- Come si può rimuovere efficientemente e in grandi quantità (anche industrialmente) l'acqua dal prodotto **B**?
- Perché si utilizza  $\text{NaBH}_4$  invece che  $\text{LiAlH}_4$  nella terza reazione (da **C** a **D**)?
- La reazione di esterificazione finale **D**  $\rightarrow$  **E**, avviene spontaneamente e velocemente. Spiegare perché.
- Quale semplice e comune saggio può facilmente evidenziare la scomparsa di **C** nella sua reazione di riduzione? Spiegare come si deve procedere e cosa si osserva.
- Perché nel saggio precedente si deve e si può usare una soluzione di acido solforico concentrato?

## Risposte ai quesiti della classe di concorso C

### Risposte Quesito 1:



$$(b-c) \text{ pH di inizio precipitazione di Fe}(\text{OH})_3 \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-1}}} = 10^{-12} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 2$$

$$\text{pH di inizio precipitazione di Cu}(\text{OH})_2 \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-19}}{10^{-1}}} = 10^{-9} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 5$$

Precipita per primo il sale più insolubile  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Determinazione della concentrazione residua di  $\text{Fe}^{3+}$  quando inizia a precipitare  $\text{Cu}^{2+}$ :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{10^{-37}}{(10^{-9})^3} = 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Da questo valore si desume che è possibile separare i cationi per aggiunta di  $\text{OH}^-$  e precipitazione frazionata come idrossidi insolubili.

$$(d) \text{ pH fine precipitazione di Fe}(\text{OH})_3 \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-5}}} = 2 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 3.3$$

$$\text{pH fine precipitazione di Cu}(\text{OH})_2 \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-19}}{10^{-5}}} = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 7$$

### Risposte Quesito 2:

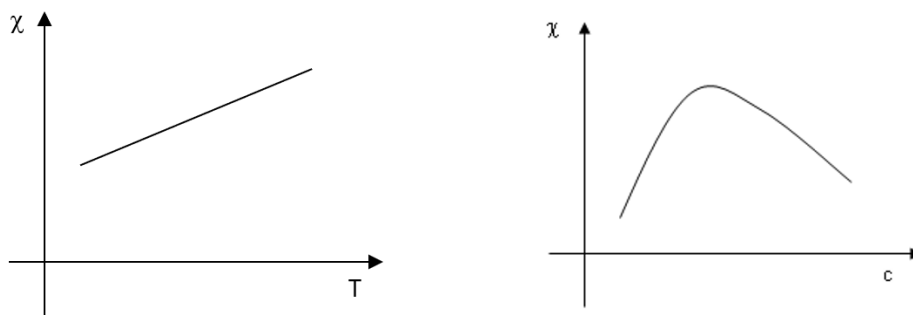
(a) Una soluzione elettrolitica è una soluzione di specie elettricamente cariche in un solvente non necessariamente acquoso, ma comunque dotato di un certo carattere polare. Le specie elettricamente cariche cui si allude sono ioni prodotti dalla dissociazione di sali, acidi o basi. La dissoluzione di una specie elettrolitica è accompagnata dalla solvatazione degli ioni, ovvero dalla formazione di un guscio di molecole di solvente attorno ciascuno ione, in cui i dipoli del solvente sono opportunamente orientati rispetto la carica degli ioni al fine di attenuarne la densità. In una soluzione elettrolitica ideale, gli ioni sono liberi e sufficientemente distanti da non interagire reciprocamente in alcun modo. Tuttavia, all'aumentare della concentrazione di elettrolita in soluzione, si possono sviluppare forti interazioni elettrostatiche tra ioni, al punto da determinare la formazione di coppie ioniche, ioni di segno opposto che si coordinano e producono una particella unica globalmente neutra.

Gli ioni in soluzione sono liberi di muoversi sotto l'azione di un gradiente di potenziale chimico (diffusione) oppure di un gradiente di potenziale elettrico (migrazione). Ad eccezione di casi particolari, come quello dello ione idrogeno, gli ioni si muovono solidalmente al loro guscio di solvatazione e durante il loro moto devono vincere la resistenza offerta dalla viscosità del mezzo (il solvente).

La mobilità degli ioni in soluzione permette alle soluzioni elettrolitiche di condurre la corrente. Le soluzioni elettrolitiche rientrano nella classe dei conduttori di seconda specie. Un conduttore di seconda specie si distingue da un conduttore di prima specie (metalli e semiconduttori) perché, mentre in questi ultimi la conduzione è affidata agli elettroni, con un puro meccanismo di trasporto di carica, nei conduttori di seconda specie il trasporto di carica è affidato agli ioni in soluzione ed è associato al trasporto di materia.

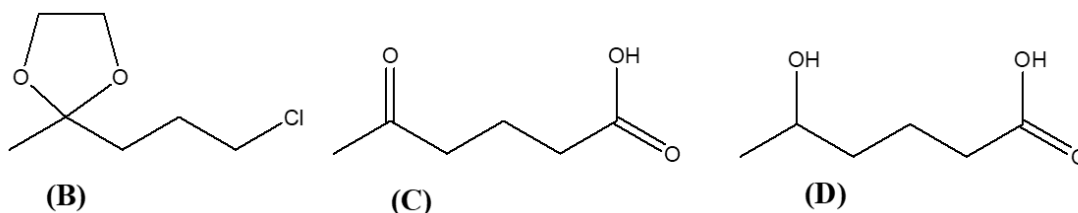
(b) La conduttanza specifica  $\chi [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{Siemens} \cdot \text{cm}^{-1}]$  di una soluzione elettrolitica è la conduttanza che si misura in un cubo di soluzione di lato 1cm compreso tra due elettrodi paralleli.

(c) La conduttanza specifica aumenta con la temperatura per effetto della maggiore mobilità degli ioni in soluzione, mentre ha un massimo all'aumentare della concentrazione. Infatti l'aumento della concentrazione degli ioni in soluzione da una parte aumenta il numero dei trasportatori di carica e quindi aumenta la conduttanza, ma contemporaneamente determina la crescita delle interazioni tra ioni con una conseguente diminuzione della loro mobilità e la formazione di coppie ioniche. Ovviamente a basse concentrazioni prevale il primo effetto, oltre un certo valore di concentrazione prevale il secondo.



**Risposte Quesito 3:**

(a) Le strutture sono le seguenti:



(b) Anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ).

(c) La registrazione di uno spettro IR consente di verificare la scomparsa dell'intenso picco di stretching del legame  $\text{C}=\text{O}$  a  $1720\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$  per il chetone.

(d) Per rimozione azeotropica, ad esempio, aggiungendo toluene e distillando il suo azeotropo acqua:toluene. Alternativamente si può usare anche etanolo assoluto, ma questo risulta molto più caro.

(e) L'utilizzo di  $\text{LiAlH}_4$  potrebbe ridurre anche il gruppo carbossilico ad alcol abbassando le rese del prodotto finale.  $\text{NaBH}_4$  è invece in grado di ridurre selettivamente il chetone in presenza dell'acido carbossilico.

(f) Si forma un lattone a sei termini poco tensionato. Inoltre, la reazione è favorita entropicamente (da una molecola di  $\delta$ -idrossiacido si formano due molecole, una molecola di lattone e una di  $\text{H}_2\text{O}$ ). La reazione è infine molto veloce perché intramolecolare.

(g) Il saggio della 2,4-dinitrofenilidrazina (2,4-DNF) consente di evidenziare i  $\text{C}=\text{O}$  di aldeidi e chetoni che danno saggio positivo in seguito alla formazione dei fenilidrazoni, dai  $\text{C}=\text{O}$  degli acidi carbossilici o suoi derivati che non reagiscono. La soluzione di 2,4-DNF (limpida e di colore arancio), in presenza del chetone forma un solido bruno. A mano a mano che la reazione procede il solido non si formerà più e la soluzione rimarrà limpida.

(h) L'utilizzo dell'acido solforico è necessario per rendere veloce (altrimenti molto lenta) la reazione di disidratazione dell'intermedio di addizione della 2,4-DNF sul  $\text{C}=\text{O}$  del chetone. L'alta acidità della soluzione non è in grado di protonare l'azoto terminale della 2,4-DNF (e quindi disattivare la sua nucleofilia) in quanto i gruppi nitro, fortemente elettronattrattori, ne abbassano sensibilmente la basicità.