

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2015

Fase Nazionale – Problemi a risposta aperta

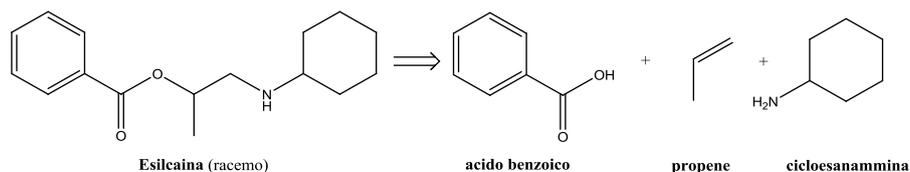
Frascati, 30 maggio 2015

Cognome..... Nome..... Regione.....

Cerca di risolvere il maggior numero di quesiti. Rispondi anche parzialmente alle domande. Tutto ciò che è chimicamente corretto sarà valutato.

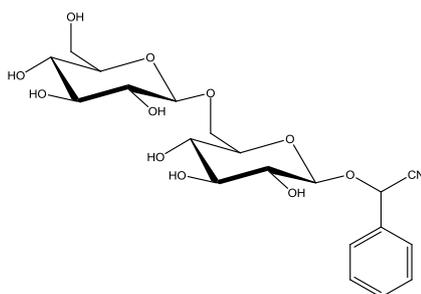
Esercizio 1

Proporre una sintesi per l'anestetico locale *esilcaina* tenendo conto della seguente retrosintesi:



Esercizio 2

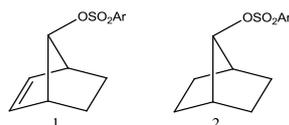
L'amigdalina è un disaccaride tossico che si trova nel nocciolo di alcuni frutti come le mandorle amare e le pesche.



- Dare il nome alle due unità monosaccaridiche e definire il legame glicosidico tramite il quale sono legate tra loro.
- Definire se si tratta di uno zucchero riducente fornendo una spiegazione opportuna.
- La tossicità dell'amigdalina è favorita dall'idrolisi a caldo in ambiente acido. Individuare i prodotti di idrolisi fornendo una spiegazione per la loro formazione.
- Proporre un metodo spettroscopico per identificare la presenza del gruppo -CN motivando la scelta fatta.

Esercizio 3

Il paragone tra le velocità di solvolisi dei composti biciclici **1** e **2** in acido acetico dimostra che il composto **1** ha una velocità di reazione di circa 10^{11} volte superiore a quella di **2**. Inoltre, la solvolisi di **1** fornisce un prodotto dotato di attività ottica, a differenza di **2** che invece dà una miscela con attività ottica pari a zero.

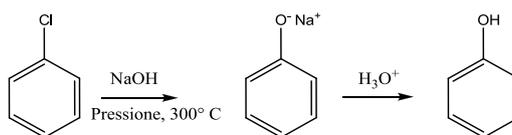


- Scrivere le formule di struttura dei prodotti di solvolisi attesi per ciascuno dei due composti
- Spiegare la differenza di velocità delle solvolisi di **1** e **2**.
- Spiegare eventuali regio- e/o stereoselettività nella reazione del composto **1**

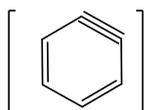
Esercizio 4

Gli alogenuri arilici hanno una limitata reattività per la sostituzione nucleofila. Non subiscono sostituzione né di tipo S_N1, né S_N2, mentre danno, comunque, sostituzione nucleofila aromatica in particolari condizioni,

ma con meccanismi diversi da quelli delle sostituzioni nucleofile alifatiche. Uno dei primi processi industriali per la sintesi del fenolo prevede il riscaldamento del cloro benzene a 300° C con NaOH acquosa ad alta pressione e il successivo trattamento del fenossido di sodio con acido acquoso.



Il meccanismo ipotizzato, detto di eliminazione-addizione, prevede la formazione di un intermedio instabile chiamato benzino:



- Proporre un plausibile meccanismo per questa reazione.
- In una delle prove a supporto della sua reale esistenza, l'intermedio benzino è stato intrappolato chimicamente (tramite una reazione). Sei capace di proporne una adeguata?
- Il *p*-clorotoluene trattato nelle stesse condizioni fornisce due prodotti: 3-metilfenolo e 4-metilfenolo. Proporre un'adeguata spiegazione.
- Il *m*-cloro-trifluorometilbenzene trattato nelle stesse condizioni fornisce come unico prodotto il *m*-trifluorometilfenolo. Proporre un'adeguata spiegazione.

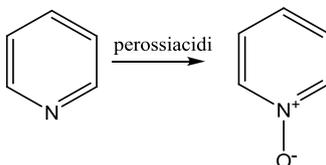
Esercizio 5

Il pirrolo è un composto eterociclico aromatico azotato dotato di momento dipolare pari a 1.58 D, il cui atomo di azoto, a differenza di quello della piridina, non mostra spiccate proprietà basiche.

- Fornire un'adeguata spiegazione per giustificare la bassa basicità del pirrolo.
- Il pirrolo subisce sostituzione elettrofila aromatica preferenzialmente in posizione 2. Suggestire una spiegazione plausibile.
- Nel suo spettro ¹H NMR in CDCl₃ il pirrolo mostra due segnali con spostamento chimico pari a circa δ 6.2 (H3 e H4) e 6.7 (H2 e H5), molto più bassi in valore rispetto a quelli della piridina (7.4, 7.8 e 8.6 ppm). Considerando che lo spostamento chimico aumenta in maniera inversa rispetto alla densità elettronica intorno al nucleo considerato, proporre una spiegazione adeguata per questa evidenza.

Esercizio 6

Al contrario della piridina, il suo N-ossido è in grado di dare facilmente reazioni di sostituzione elettrofila aromatica (SEAr), con orientamento preferenziale in posizione 2 e 4:

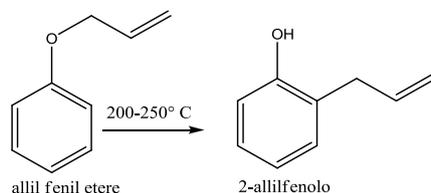


- Fornire una spiegazione adeguata per la spiccata reattività dell'N ossido della piridina verso le SEAr e la regioselettività evidenziata.

Sulla base di considerazioni strutturali, prevedere se il valore dei segnali presenti nello spettro ¹H NMR dell'N ossido della piridina saranno più o meno alti di quelli della piridina (utilizzare la considerazione fatta nell'esercizio 5c)

Esercizio 7

La reazione di trasposizione di Claisen trasforma gli allil fenil eteri in orto-allilfenoli.



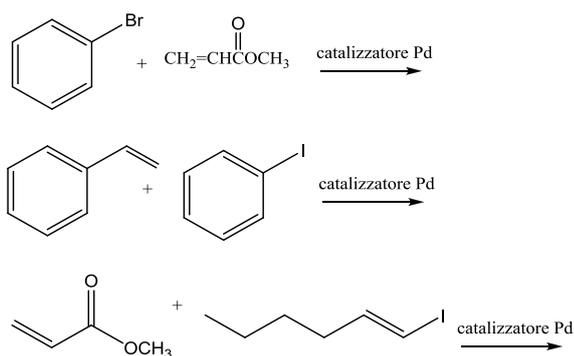
Il meccanismo della reazione prevede un movimento concertato di sei elettroni in uno stato di transizione ciclico. Il prodotto di questa trasposizione è un cicloesadienone sostituito, che successivamente riforma l'anello aromatico del 2-allilfenolo. Nel processo si forma un legame carbonio-carbonio.

- Disegnare la struttura dello stato di transizione e dell'intermedio cicloesadienonico.
- Definire che tipo di trasformazione subisce il cicloesadienone sostituito per dare il 2-allilfenolo.
- Prevedere il prodotto della trasposizione di Claisen del *trans*-2-butenil fenil etere

Esercizio 8

La reazione di Heck è una reazione palladio-catalizzata nella quale il gruppo alchenilico o arilico di un alogenuro sostituisce un idrogeno del doppio legame carbonio-carbonio di un alchene. La sostituzione di un idrogeno vinilico è molto regioselettiva, infatti la formazione del nuovo legame C-C avviene sul carbonio meno sostituito del doppio legame. Inoltre, quando è possibile formare entrambe le configurazioni E e Z per il nuovo doppio legame nel prodotto, la reazione di Heck è molto stereoselettiva, dando come prodotto quello con configurazione E. La reazione di Heck è anche totalmente stereospecifica rispetto all'alogenuro alchenilico, la cui configurazione del doppio legame è conservata nel prodotto.

Sulla base di quanto detto prevedere il prodotto delle seguenti reazioni di Heck:



Esercizio 9

Nonostante sia largamente diffuso l'uso delle entalpie standard di formazione (a rigore, variazioni di entalpie standard di formazione), occorre sempre ricordare che i dati più direttamente accessibili da un punto di vista sperimentale sono le entalpie standard di combustione. In realtà, le entalpie di formazione sono spesso ricavate dalle entalpie di combustione. In un laboratorio furono determinate le entalpie standard di combustione per grafite, benzene ed idrogeno, ottenendo -394 , -3267 e -286 kJ mol^{-1} , rispettivamente. Calcolare l'entalpia standard di formazione del benzene.

Esercizio 10

Alla pressione di 101 kPa, l'entalpia di fusione dell'acqua è $6,006$ kJ mol^{-1} . Calcolare la variazione di entropia per la fusione di una mole di acqua a questa pressione. Giustificare la formula utilizzata per la risoluzione dell'esercizio.

Esercizio 11

Le miscele liquide binarie formate da benzene e toluene hanno comportamento pressoché ideale. A 20 °C la pressione di vapore del benzene puro è 9,9 kPa, mentre quella del toluene puro è 2,9 kPa. Una soluzione equimolare di benzene e toluene è contenuta in un recipiente termostato a 20 °C. Il recipiente consente di regolare la pressione dall'esterno, mentre il volume varia senza vincoli fino al raggiungimento dello stato di equilibrio. La pressione viene lentamente diminuita. A quale pressione la miscela inizia a bollire? Qual è la

composizione del vapore che si forma inizialmente? Qual è la pressione del sistema quando rimangono solo poche gocce di liquido?.

Esercizio 12

L'anidride nitrica o pentossido di diazoto (N_2O_5) è una molecola piuttosto instabile che può reagire come segue:



In un esperimento è stata determinata la diminuzione di concentrazione di N_2O_5 in bromo liquido partendo da una concentrazione iniziale $0,11 \text{ mol dm}^{-3}$. Di seguito si riportano i dati ottenuti

t/s	0	200	400	600
$[N_2O_5]/\text{mol dm}^{-3}$	0,11	0,07	0,05	0,03

Quale ipotesi si può fare sull'ordine di reazione? E' possibile verificarla mediante un grafico dall'andamento lineare, scegliendo in modo opportuno cosa riportare sull'asse delle ordinate? Quanto vale la costante cinetica?

Esercizio 13

Le molecole biatomiche eteronucleari vibrano, con il legame chimico che si comporta come una molla. Tale vibrazione può essere descritta, in prima approssimazione, come un'oscillazione armonica. Inoltre, se uno dei due atomi è molto più pesante dell'altro, si può assumere che esso rimanga fermo, mentre l'altro oscilla.

L'energia che tale sistema può assumere è quantizzata secondo l'espressione:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h \omega \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{dove } \omega = (k/m)^{1/2}$$

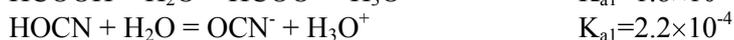
ω è la velocità angolare, k è la costante di forza del legame e m è la massa dell'atomo che oscilla. v è il numero quantico vibrazionale. $\hbar = h/(2\pi)$ dove h è la costante di Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)

Si consideri la molecola $H^{35}Cl$. Per essa è stato determinato, mediante misure di spettroscopia vibrazionale, che $\omega = 5,4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Si calcoli la costante di forza del legame $H^{35}Cl$. Si valuti la minima energia vibrazionale che la molecola può assumere. C'è un motivo teorico per cui essa non può essere nulla? Si calcoli la differenza di energia tra livelli adiacenti (caratterizzati da numeri quantici consecutivi). In che modo tale differenza dipende da v ?

La massa del protone è pari a circa $1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Esercizio 14

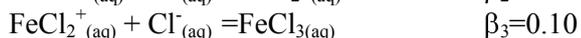
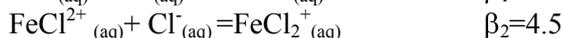
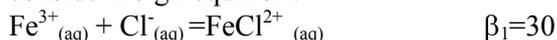
Calcolare il pH di una soluzione costituita da 0.1 M HCOOH e 0.1 M HOCN . Considerare i seguenti equilibri:



(Suggerimento. Scrivere il bilancio delle cariche, cioè uguagliare la concentrazione delle specie negative con quelle positive. Poi sostituire alle concentrazioni di $HCOO^-$ e OCN^- quelle ricavabili dalle costanti acide).

Esercizio 15

Calcolare le concentrazioni di tutte le specie in una soluzione costituita da $0.01 \text{ M Fe(NO}_3)_3$ e 0.01 M HCl . Si considerino gli equilibri:



(Suggerimento. Considerare solo il primo equilibrio e calcolare le concentrazioni di tutte le specie all'equilibrio. Con tali concentrazioni considerare solo il secondo equilibrio e così via)

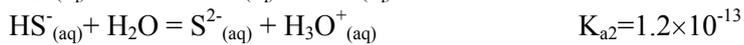
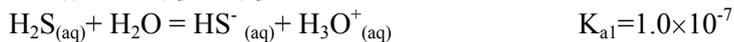
Esercizio 16

Calcolare le concentrazioni di Ag^+ , Cl^- e Br^- in una soluzione ottenuta versando $AgCl_{(s)}$ e $AgBr_{(s)}$ in eccesso in acqua pura (le costanti di solubilità sono $K_{s1} = 1.8 \times 10^{-10}$; $K_{s2} = 5.0 \times 10^{-13}$).

(Suggerimento. Scrivere due equazioni: a) il bilancio delle cariche (uguaglianza delle concentrazioni delle specie cariche negative con quelle positive); b) rapporto delle costanti di solubilità. Risolvere in funzione delle due incognite Cl^- e Br^-)

Esercizio 17

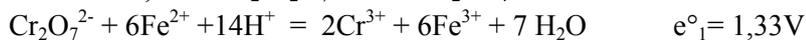
Calcolare la solubilità di $\text{CuS}_{(s)}$ in acqua pura. Considerare i seguenti equilibri:



(Suggerimento. Scrivere due equazioni per la solubilità: a) concentrazione totale di Cu(II) (sommando tutte le specie che si formano da Cu^{2+}); b) concentrazione totale di S(-II) (sommando tutte le specie che si formano da S^{2-}). Sostituire alle concentrazioni quelle ricavabili dalle costanti date, così da far comparire solo $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{S}^{2-}]$ e $[\text{H}^{+}]$. Infine sostituire nell'espressione di K_s . Calcolare la $[\text{H}^{+}]$ dagli equilibri in soluzione, sostituire nel K_s e calcolare la solubilità.)

Esercizio 18

Calcolare il potenziale al punto equivalente della titolazione di una soluzione di Fe^{2+} 0,05 M, con una soluzione 0,02 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 M H_2SO_4 .



(Suggerimento. Scrivere la reazione. Considerare le equazioni di Nernst per le due semireazioni. Sommare membro a membro le due equazioni, considerando uguale i due potenziali. Sostituire alle concentrazioni le relazioni di equivalenza, in base alla reazione. Dopo aver semplificato le concentrazioni, calcolare il valore del potenziale)