

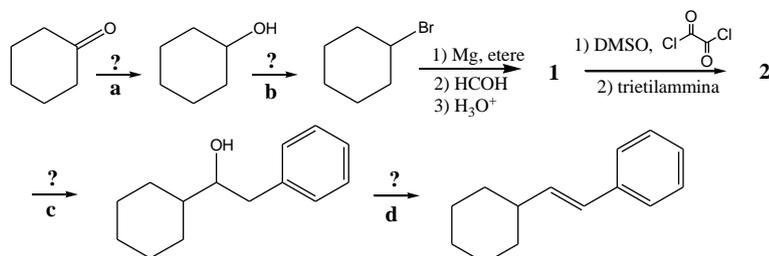
Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2017

Fase Nazionale – Problemi a risposta aperta

Roma, 19 maggio 2017

Esercizio 1

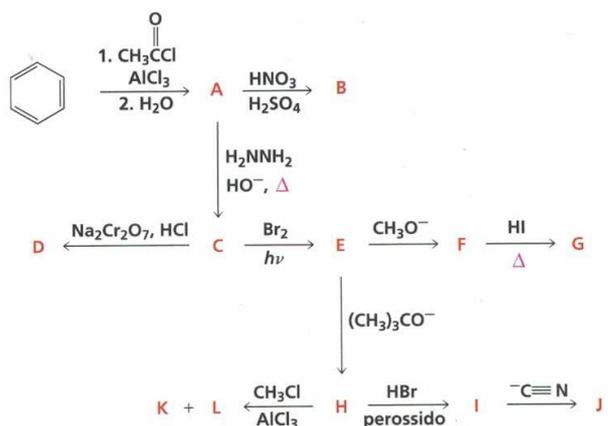
Analizzando il seguente schema di sintesi:



- A) Identificare i reagenti necessari per i passaggi **a-d** e i prodotti **1-2**.
 B) Spiegare, sulla base del meccanismo di reazione, perché nell'ultimo passaggio sintetico non si forma l'alchene più sostituito, come previsto dalla regola di Zaitsev.

Esercizio 2

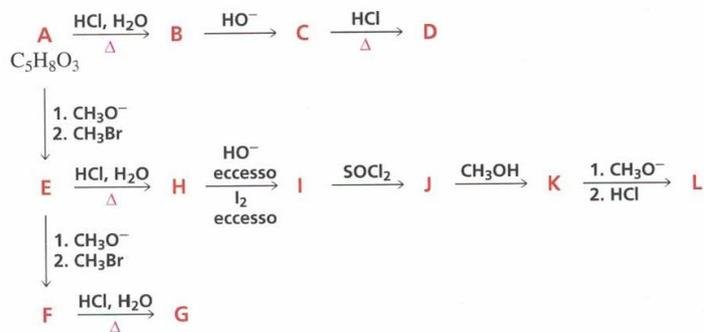
Identificare i composti A-L nel seguente schema sintetico:



Esercizio 3

Identificare i composti A-L nel seguente schema sintetico.

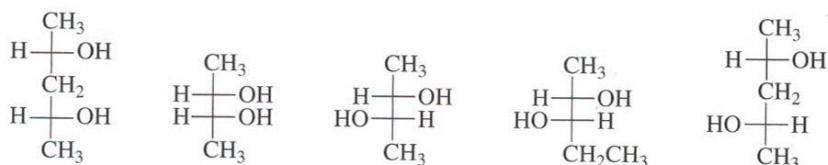
(Suggerimento: **A** mostra nel suo spettro ^1H NMR tre singoletti integrati nel rapporto 3:2:3, e dà un test positivo allo iodoformio)



Esercizio 4

Le etichette dei seguenti composti appena sintetizzati sono state cancellate per errore. Per distinguere tra loro tali dioli è stato ipotizzato di utilizzare solo due esperimenti: a) misurare quali fossero otticamente attivi; b) determinare quanti prodotti si ottenessero per trattamento con acido periodico. I risultati sono:

1. I composti A, B e E sono otticamente attivi, mentre C e D sono otticamente inattivi.
2. Si ottiene un solo prodotto per reazione di A e D con acido periodico.
3. Si ottengono due prodotti per reazione di E con acido periodico.
4. B e C non reagiscono con acido periodico



Utilizzando le informazioni ottenute distinguere i cinque dioli, laddove possibile, etichettandoli con le lettere da **A** a **E**.

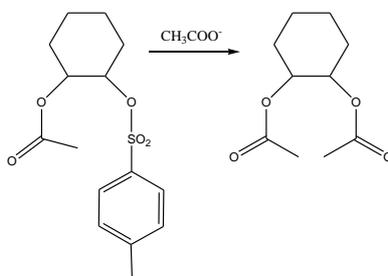
Esercizio 5

Le chinoline, composti eterociclici contenenti un anello piridinico fuso ad un anello benzenico, sono comunemente preparate mediante la sintesi di Skraup, una reazione in più passaggi che coinvolge l'anilina e il glicerolo in condizioni acide. Il nitrobenzene è aggiunto alla miscela di reazione per agire come agente ossidante. Il primo stadio della sintesi è la degradazione del glicerolo in presenza dell'ambiente acido.

1. Prevedere il prodotto di trasformazione del glicerolo in condizioni acide (*Suggerimento*: si osserva una doppia disidratazione).
2. Proporre un meccanismo in cui sia chiara la successione dei passaggi della reazione.
3. Perché è stato scelto il nitrobenzene come agente ossidante? (*Suggerimento*: analizzare con attenzione tutti i prodotti della reazione)
4. Quale prodotto si otterrà se la p-etilanilina sarà usata al posto dell'anilina?
5. Quali materiali di partenza sono necessari per la sintesi della 2,7-dietil-3-metilchinolina?

Esercizio 6

Il 2-acetossicicloesiltosilato reagisce con lo ione acetato per formare l'1,2-cicloesandiolo acetato. La reazione è stereospecifica; la natura degli stereoisomeri ottenuti dipende dallo stereoisomero di partenza.



Spiega le seguenti osservazioni:

1. Entrambi i reagenti *cis* generano un prodotto *trans* otticamente attivo, ma ognuno dei reagenti *cis* forma un prodotto *trans* diverso.
2. Entrambi i reagenti *trans* generano la stessa miscela racemica.
3. I reagenti *trans* sono più reattivi dei *cis*.

Esercizio 7

La percentuale di carattere *s* di un atomo di carbonio che prende parte a un legame C-H può essere determinata misurando il valore della costante di accoppiamento (J) $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ usando la seguente relazione:

$$\% \text{ di carattere } s = 0.2 \cdot J (^{13}\text{C}-^1\text{H})$$

1. Calcolare il valore della costante di accoppiamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ che ci si attende per l'etilene e l'acetilene
2. Se nel ciclopropano il valore della costante di accoppiamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ è di 160 Hz, qual è l'ibridazione del carbonio del ciclopropano?

Esercizio 8

Il ciclo di Sargent per un gas ideale è costituito, nella sua forma più semplice dalla sequenza:

- 1→2 compressione adiabatica
- 2→3 compressione isocora
- 3→4 espansione adiabatica
- 4→1 compressione isobara

Mostrare che l'efficienza termica, definita come rapporto tra lavoro compiuto e calore assorbito, per un gas ideale che compia questo ciclo è: $\eta = 1 - \gamma[(T_4 - T_1)/(T_3 - T_2)]$

Esercizio 9

Un grammo di acqua liquida a $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ inizialmente a $P = 1\text{ atm}$ si trova in un recipiente in cui non è presente vapore. In seguito all'apertura di una valvola l'acqua evapora nel vuoto in un volume tale che la pressione finale è $P = 0.10\text{ atm}$. L'intera apparecchiatura è in un termostato a $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$. L'entalpia di evaporazione dell'acqua a $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ è $\Delta H = 2260\text{ J g}^{-1}$. Si può ritenere che il vapore sia un gas ideale e che il volume del liquido sia trascurabile paragonato al volume del vapore. Calcolare q e ΔS per l'acqua, per il termostato, per l'universo. Commentare l'approccio teorico utilizzato.

Esercizio 10

In un intervallo di temperatura vicino al punto di fusione di TaBr_5 sono valide le seguenti relazioni per la tensione di vapore in mmHg della fase solida e liquida:

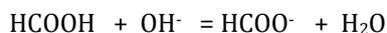
$$\begin{array}{ll} \ln P = 18.814 - 7518 T^{-1} & \text{liquido} \\ \ln P = 28.946 - 13010 T^{-1} & \text{solido} \end{array}$$

Calcolare:

- il punto di fusione e il calore di fusione di TaBr_5
- il punto di ebollizione e l'entropia di evaporazione di TaBr_5 (P a 760 mmHg)

Esercizio 11

Si consideri la titolazione di 50,0 mL di acido formico HCOOH 0,050 M ($K_a = 1,8 \times 10^{-4}$) con una soluzione 0,10M di NaOH .



- a) Calcolare il pH durante la titolazione, secondo le aggiunte della soluzione di NaOH indicate nella tabella. Rappresentare la curva di titolazione sulla carta millimetrata.
- b) Calcolare il pH del punto di equivalenza.

Volume NaOH, mL	pH
18,0	
21,0	
24,0	
27,0	
30,0	
33,0	

Esercizio 12

In 50,0 mL di una soluzione contenente Ba^{2+} 0,010 M e Sr^{2+} 0,020 M si aggiungono 60 mL di una soluzione di Na_2SO_4 0,050 M. Calcolare la concentrazione di Ba^{2+} , Sr^{2+} e SO_4^{2-} dopo l'aggiunta.

$$K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10} \quad K_{ps}(\text{SrSO}_4) = 2,8 \times 10^{-7}$$

Esercizio 13

Calcolare il potenziale che assume un elettrodo di $\text{Ag}_{(s)}$ immerso in una soluzione contenente 0,050 M AgNO_3 , 0,50 M NH_3

Si consideri il seguente equilibrio:

