

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2019

(Parigi, 21-30 luglio 2019)

Fase Nazionale – Problemi a risposta aperta

Roma, 31 maggio 2019

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

Taglia T-shirt: S M L Telefono (cell.).....

Passaporto: SI NO C.I. (valida per espatrio): SI NO

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

CHIMICA ORGANICA

Esercizio 1

L'acetone viene trattato con ammoniaca anidra in presenza di un agente disidratante (CaCl_2). Dopo concentrazione della fase organica liquida si genera un prodotto cristallino **X**, di cui si registrano i seguenti dati spettrali:

MS (m/z): 155 (M^+), 140.

IR (cm^{-1}): 3350, 2850-2960, 1705

$^1\text{H NMR}$ (δ): 2.3 (s, 4H), 1.7 (1H: scompare in D_2O), 1.2 (s, 12H)

1. Scrivere la struttura di **X**
2. Ipotizzare un meccanismo per la formazione di **X**.

Esercizio 2

La solfonazione del naftalene è un esempio di reazione che può procedere con controllo cinetico (80°C) o termodinamico (160°C), dando origine a due diversi prodotti.

1. Scrivere strutture e nomi del prodotto cinetico e di quello termodinamico.
2. Individuare il prodotto più stabile giustificando il motivo.
3. Fornire una spiegazione plausibile per la formazione del prodotto cinetico.
4. Disegnare il grafico dei profili delle due reazioni descrivendone i parametri cinetico-termodinamici.

Esercizio 3

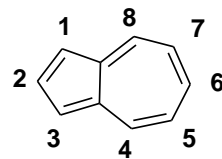
L'azulene è una molecola aromatica benzenoide formata da un ciclo a 5 termini fuso con un ciclo a sette termini. Si verifica che:

- L'azulene è una molecola polare
- Negli alogeno-azuleni un atomo di alogeno sul C6 può essere sostituito dai nucleofili, mentre se è sul C1 non è reattivo ai nucleofili.

1. Individuare la polarità dell'azulene fornendo una ragionevole motivazione (aiutarsi con le strutture di risonanza)

2. Giustificare l'affermazione riportata al punto b

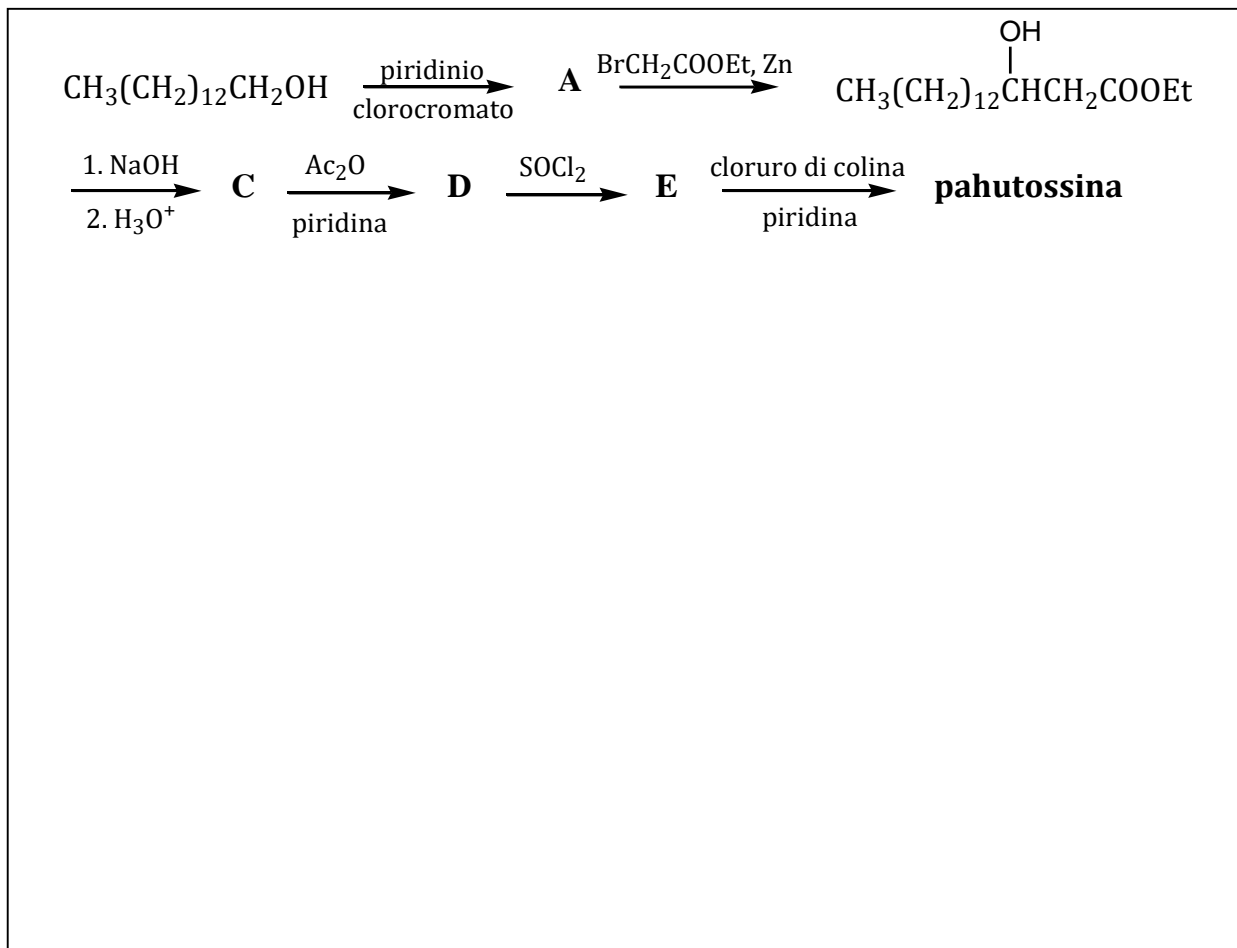
3. Descrivere un plausibile meccanismo di reazione del 6-cloroazulene con OH^-



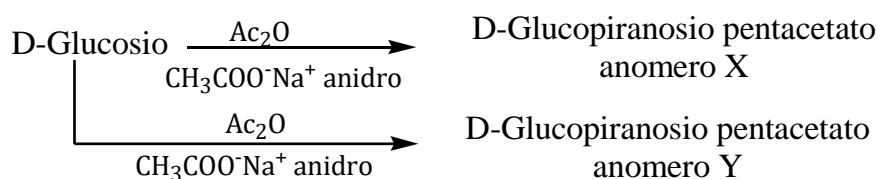
Esercizio 4

Il pahu, un pesce hawaiano, produce una tossina che uccide i pesci nelle sue vicinanze. La struttura di questo metabolita, chiamata pahutossina, fu chiarita da P.J. Scheuer e validata tramite la sua sintesi (v. schema sotto). Disegnare le strutture di A, C, D, E e della pahutossina. Indicare se la pahutossina è una molecola chirale e, nell'eventualità, disegnare i possibili stereoisomeri indicandone la configurazione assoluta.

Nota: cloruro di colina: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

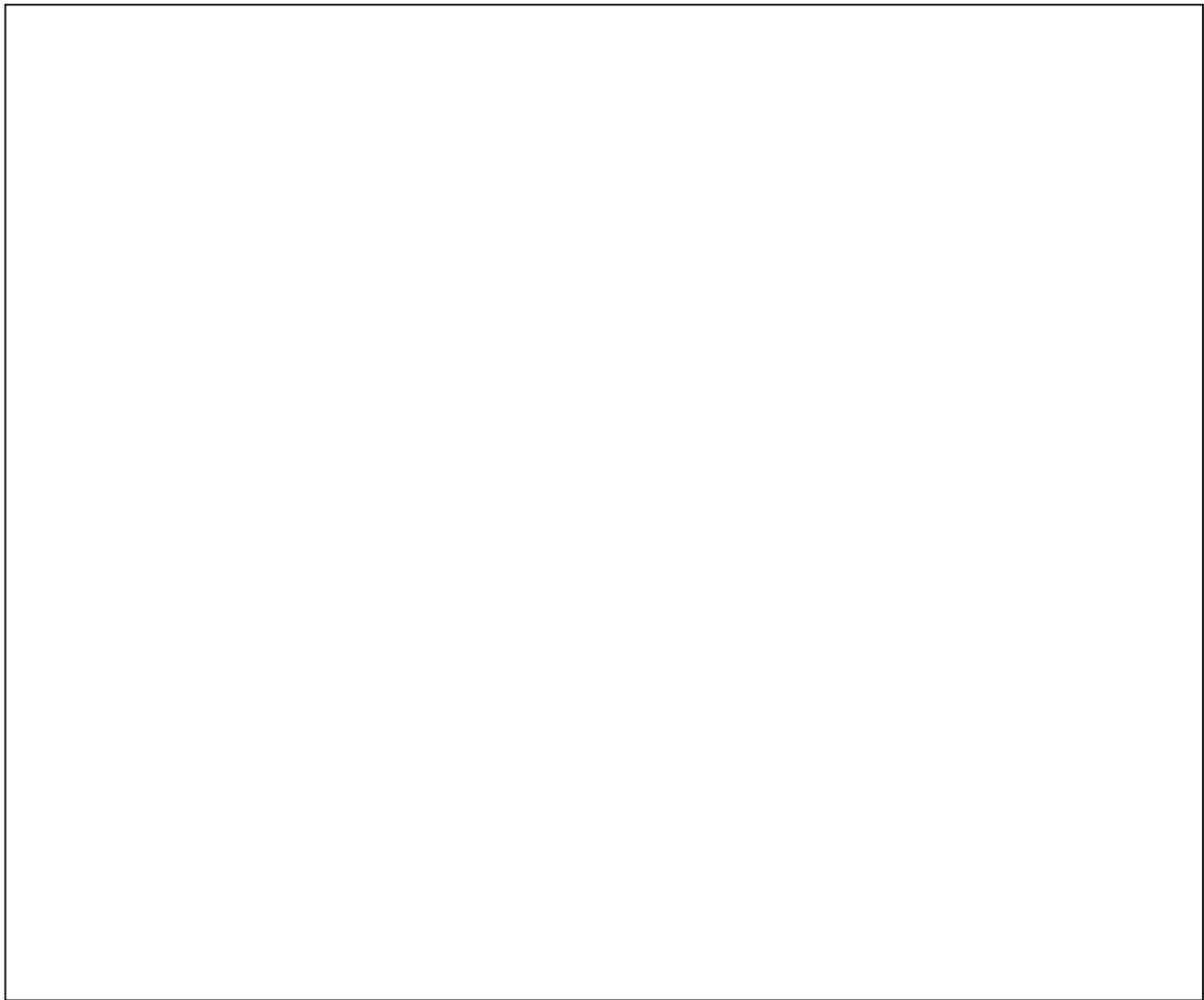


Esercizio 5



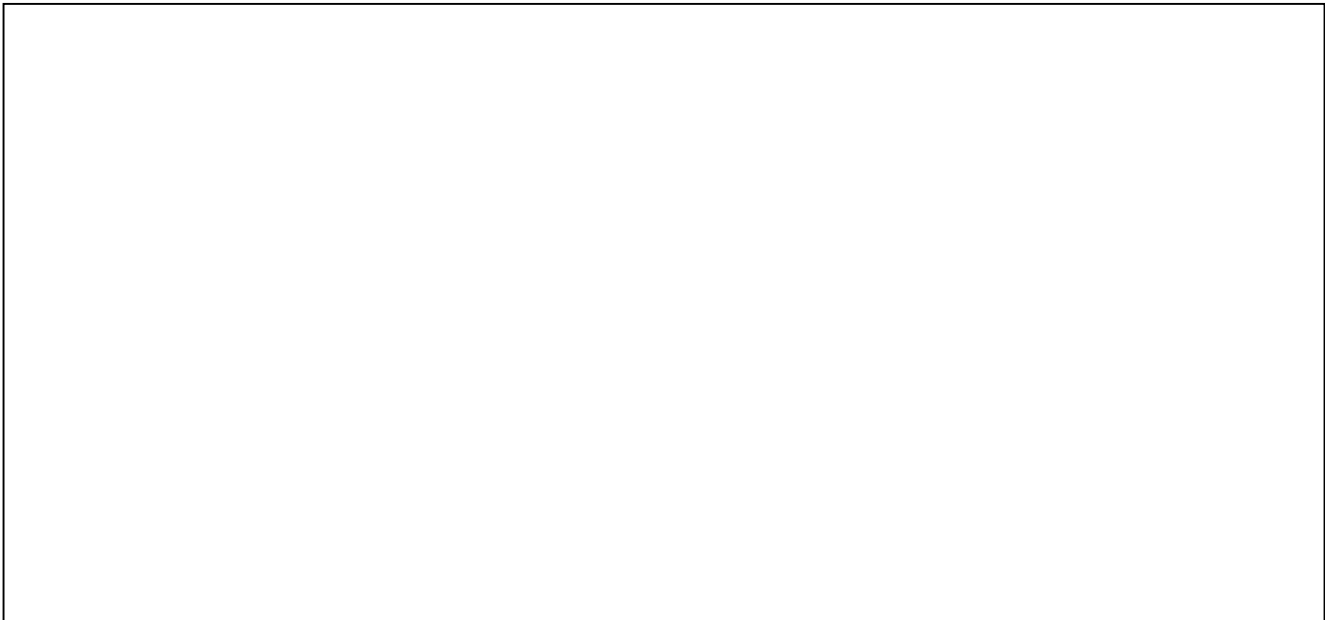
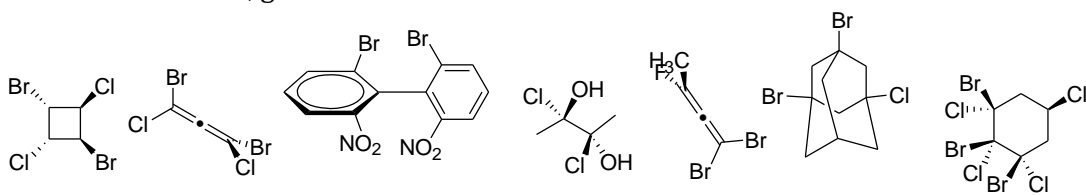
Lo spettro ^1H NMR dei due anomeri è molto simile nella zona tra 2.0 e 5.6 ppm, tranne per i picchi a valore più alto: l'anomero X ha un doppietto a 5.8 ppm (1H, $J = 12$ Hz) mentre l'anomero Y ha un doppietto a 6.3 ppm (1H, $J = 4$ Hz).

1. Disegnare la struttura dei due possibili anomeri α e β utilizzando la notazione a sedia.
2. Quale protone in questi anomeri ha valori così alti?
3. Perché questi protoni sono doppietti?
4. L'equazione di Karplus ($^3J = a \cos^2\phi - b$) descrive la relazione esistente tra la costante di accoppiamento H-H vicinale (3J) e l'angolo diedro (ϕ) tra i legami C-H di carboni adiacenti (facilmente evidenziabile nei sistemi ciclici a sei termini, con valori di J tra 1-14 Hz). Sulla base di questa equazione spiegare quale tra X e Y sarà l'anomero α e quale quello β .



Esercizio 6

Individuare tra le seguenti molecole quelle chirali disegnandone l'enantiomero. Indicare inoltre le molecole ritenute achirali, giustificandone il motivo.



**Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2019
(Parigi, 21-30 luglio 2019)**

Fase Nazionale – Problemi a risposta aperta

Roma, 31 maggio 2019

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

CHIMICA FISICA

Esercizio 1

Una fiala che contiene una mole di acqua liquida è posta in un recipiente termostato a $T = 100\text{ °C}$ in cui è stato fatto il vuoto. La fiala viene rotta e il vapore acqueo espande nel vuoto fino ad una pressione finale di 30,4 kPa. Si trova che 46 kJ vengono assorbiti quando avviene questo processo. Calcolare w , ΔU , ΔH , ΔS e ΔG del processo.

Esercizio 2

Un flusso di aria venne fatto passare lentamente alla pressione di $1.01 \cdot 10^5$ Pa attraverso (in sequenza):

- una soluzione di HCl a concentrazione $3,021 \text{ mol/dm}^3$ a 25°C ;
- una quantità nota di soluzione di NaOH;
- acqua pura alla temperatura di 25°C ;
- tubi contenenti cloruro di calcio;
- una soluzione di acido solforico concentrato.

Dopo l'esperimento, nella soluzione di NaOH erano state assorbite 52,1 micromoli di HCl e nella soluzione di acido solforico 2,870 g di acqua. La tensione di vapore dell'acqua pura a $T = 25^\circ\text{C}$ è 3170 Pa; inoltre, è stato misurato che la pressione parziale del vapore acqueo in equilibrio con una soluzione di HCl a concentrazione $3,021 \text{ mol/dm}^3$ è circa 2670 Pa. Stimare la pressione parziale dell'HCl in equilibrio con la soluzione di acido cloridrico. Si può trascurare la caduta di pressione durante il passaggio del gas attraverso l'apparecchiatura.

**Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2019
(Parigi, 21-30 luglio 2019)**

Fase Nazionale – Problemi a risposta aperta

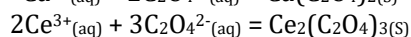
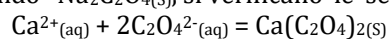
Roma, 31 maggio 2019

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

CHIMICA ANALITICA

Esercizio 1

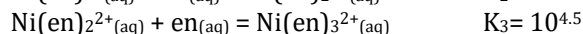
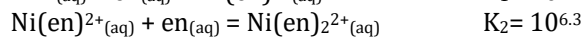
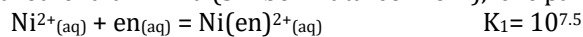
Si vuole separare il Ca^{2+} dal Ce^{3+} in una soluzione che contiene $0,010 \text{ M Ca}^{2+}$ e $0,010 \text{ M Ce}^{3+}$, mediante precipitazione di un catione. Aggiungendo $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$, si verificano le seguenti reazioni di precipitazione:



Sapendo che le costanti di solubilità sono $1,3 \times 10^{-8}$ per $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{s})$ e $3,0 \times 10^{-29}$ per $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{s})$, calcolare la concentrazione del catione precipitato che rimane in soluzione e la sua percentuale di separazione.

Esercizio 2

Una soluzione contiene Ni^{2+} ed etilendiammina (simbolizzata con "en"), che partecipano ai seguenti equilibri:



Calcolare la concentrazione libera di Ni^{2+} e di tutte le specie che si formano in una soluzione preparata mescolando 0,100 moli di etilendiammina con 1,00 mL di Ni^{2+} 0,0100M e aggiungendo acqua distillata fino ad 1,00 L (volume finale).

Suggerimento. Assumere che il nichel totale è presente come $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ e che la concentrazione di etilendiammina sia uguale a quella totale.