

Giochi della Chimica 2006

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2006

Fase nazionale - Problemi a risposta aperta

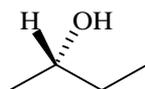
Si invitano i candidati a cercare di rispondere al maggior numero di esercizi, scrivendo tutto ciò che sanno di pertinente. Si possono guadagnare punti anche con risoluzioni parziali.

La commissione deve farsi un'idea di come ciascun candidato reagisce di fronte alle difficoltà.

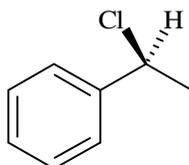
Audaces Fortuna Iuvat!

Non mollate! In bocca al lupo!

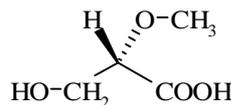
1. Assegnare la configurazione *R* ed *S* agli stereocentri delle seguenti molecole:



A

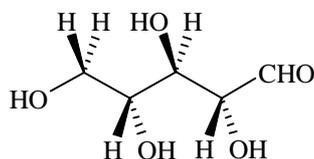


B



C

2. Il ribosio è uno zucchero costituente dell'RNA avente la seguente struttura.



Ribosio

2.1 Indicare con asterischi quanti stereocentri ha la sua molecola e quanti stereoisomeri del ribosio possono esistere.

Per idrogenazione catalitica in presenza di Pt il ribosio è convertito in ribitolo.

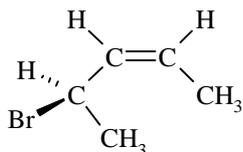
2.2 Scrivere la formula di tale composto e dire se è otticamente attivo.

3. Un alchino **A**, otticamente attivo, è formato da 89,52 % di carbonio e 10,48 % di idrogeno. Dopo idrogenazione con Pd/C esso è convertito in 1-metil-4-propilcicloesano. Quando il composto **A** reagisce con CH_3MgBr , non si libera alcun gas. L'idrogenazione di **A** in presenza del catalizzatore di Lindlar, seguita da ozonolisi e reazione con KMnO_4 dà luogo a **B** il cui spettro $^{13}\text{C-NMR}$ mostra un picco a 207 ppm. Il prodotto **B** reagisce con iodio/NaOH e dà un precipitato giallo che viene filtrato via. Acidificando la soluzione filtrata si ottiene un composto **C** otticamente attivo il cui spettro $^{13}\text{C-NMR}$ non ha alcun picco sopra 195 ppm.

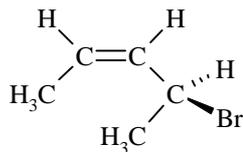
3.1 Indicare le strutture di **A**, **B** e **C**.

4. E' noto che l'addizione di bromo a un doppio legame avviene con una stereochimica *anti*.

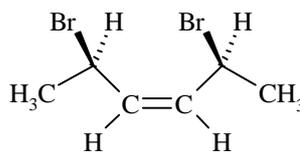
4.1 Scrivere i prodotti di bromurazione dei seguenti alcheni (usando le proiezioni di Fischer) e indicare se sono otticamente attivi.



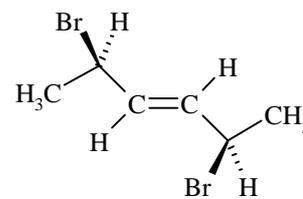
A



B



C



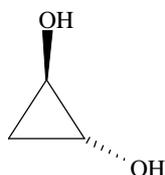
D

5. Le lettere **A**, **B**, **C**, **D**, **E** rappresentano gli isomeri dell'acido ciclobutandicarbossilico. Uno di essi esiste in forma racemica.

Si verifica sperimentalmente che:

- Soltanto il composto **C** forma rapidamente un'anidride ciclica
- B** produce un'anidride ciclica soltanto ad alta temperatura
- Fra tutti gli acidi suddetti soltanto **A** libera anidride carbonica quando è riscaldato
- D** e **E** non subiscono cambiamento alcuno a più alte temperature
- Quando due moli di estere dietilico dell'acido malonico reagiscono con etossido di sodio (in eccesso) si trasformano in un sale sodico, che per reazione con diiodometano (CH_2I_2) produce un composto **F** di formula molecolare $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$. **F** reagisce con due moli di etossido di sodio ed una mole di diiodometano per dare un composto **G** di formula molecolare $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$. **G** si trasforma in acido tetracarbossilico per idrolisi alcalina seguita da acidificazione. Quando l'acido tetracarbossilico viene scaldato, si ottiene un miscuglio di **B** e di **E**.

5.1 Scrivere le formule che corrispondono alle lettere **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, indicando i gruppi che stanno sopra il piano e sotto il piano rispettivamente con legami a "cuneo" e "tratteggio", come, per esempio, nella seguente molecola:

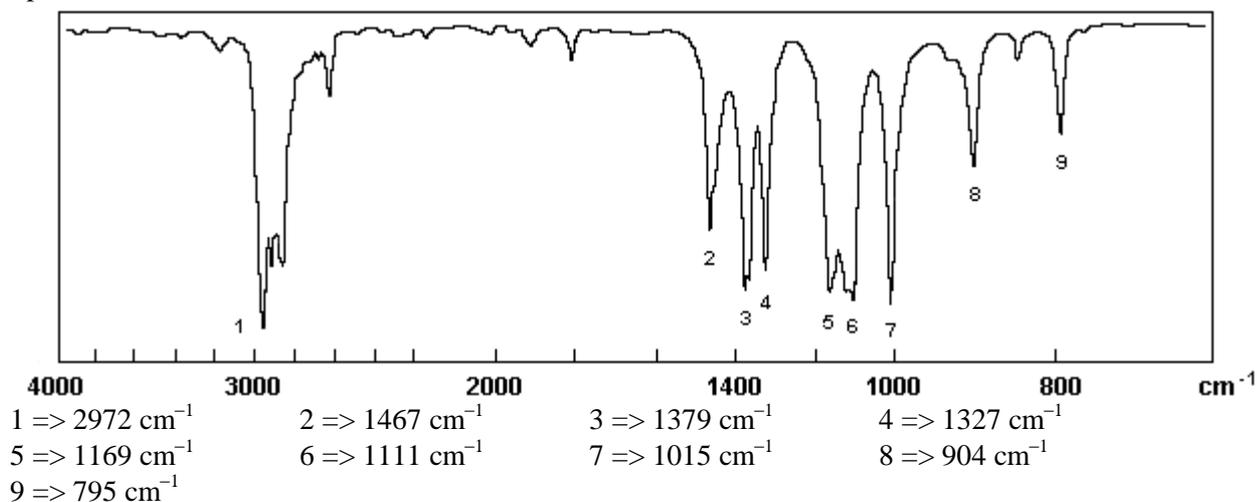


5.2 Scrivere le reazioni che descrivono i processi **a**, **b**, **c**, **e**

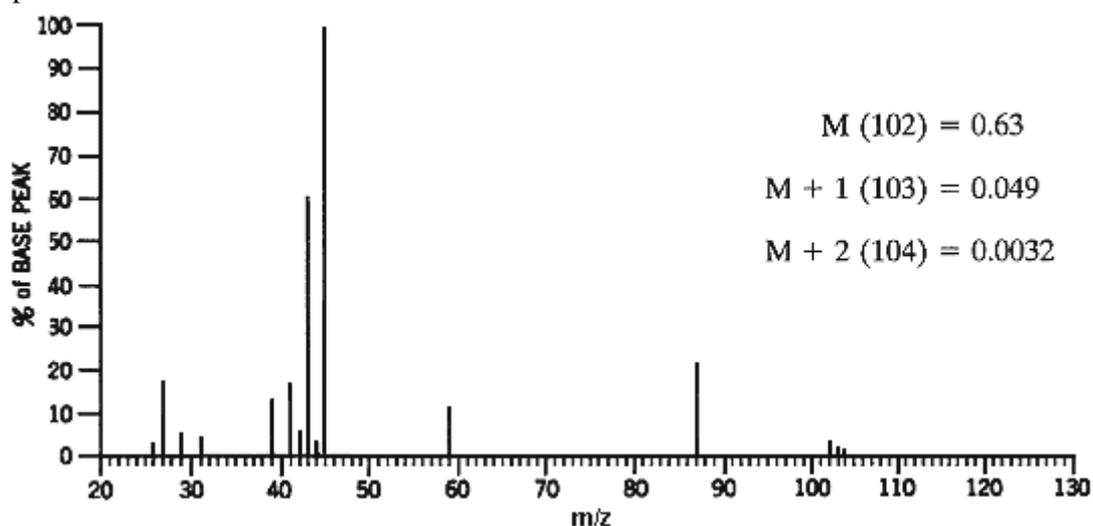
6. RICONOSCIMENTO DI COMPOSTI ORGANICI MEDIANTE IR-MS-NMR

6.1 Determinare la struttura di un composto incognito dati i suoi spettri IR-MS- NMR

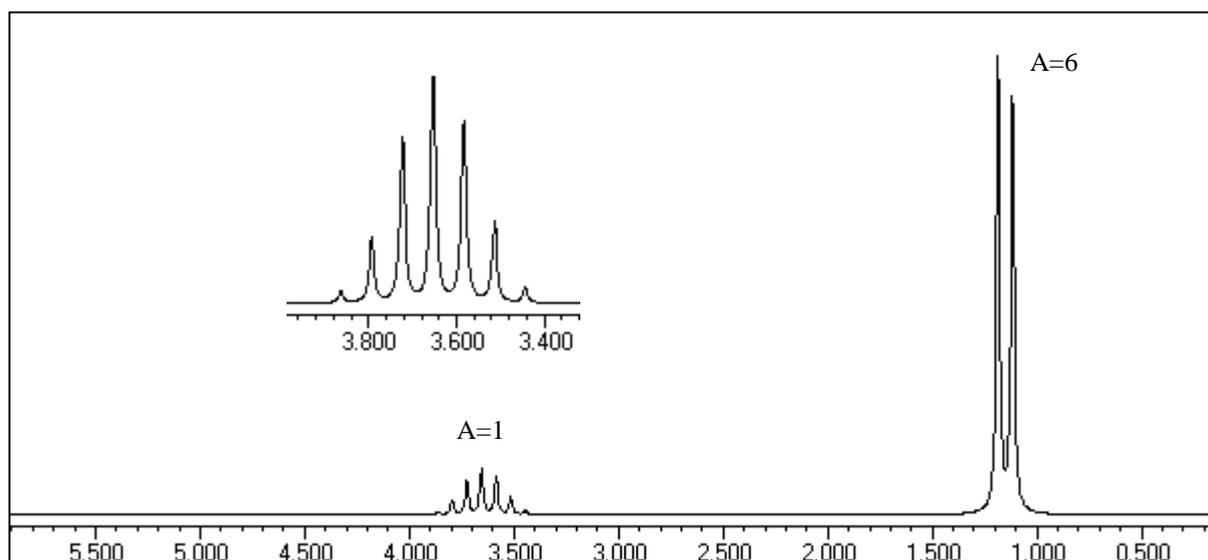
Spettro infrarosso:



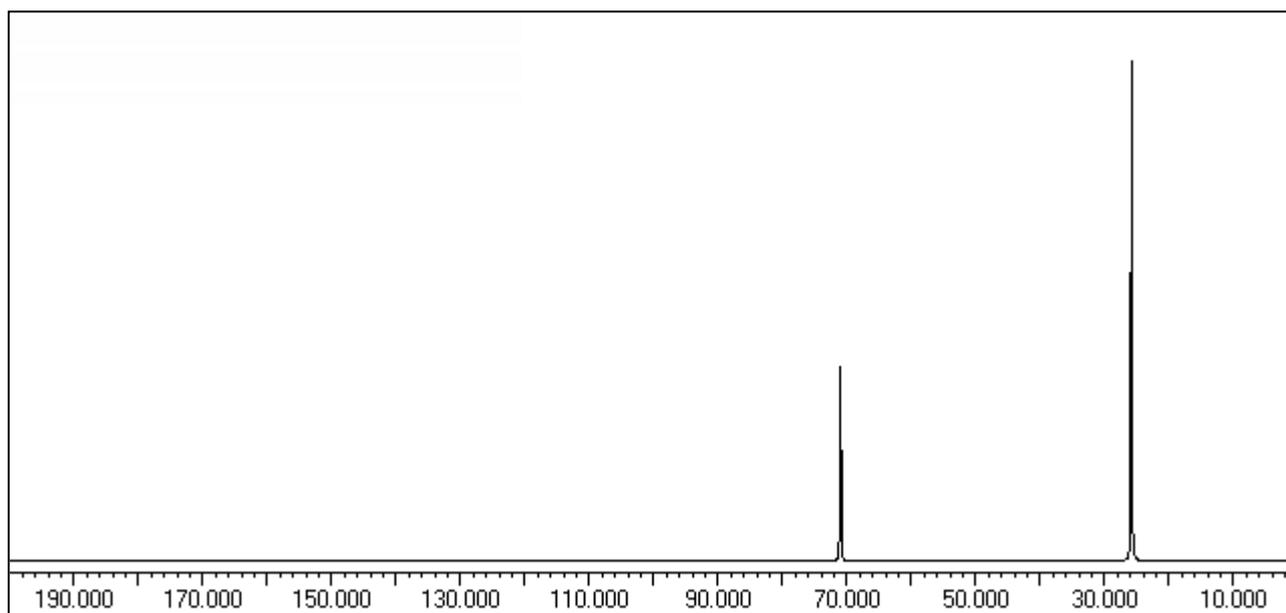
Spettro di massa:



Spettro $^1\text{H-NMR}$:



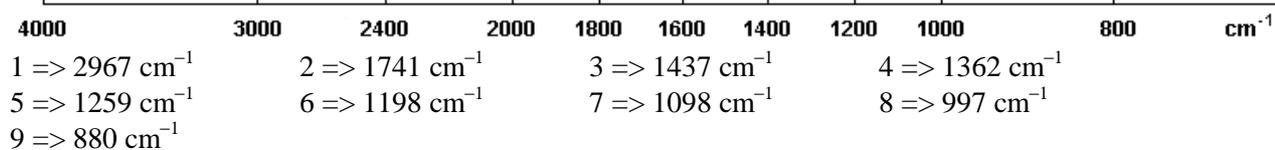
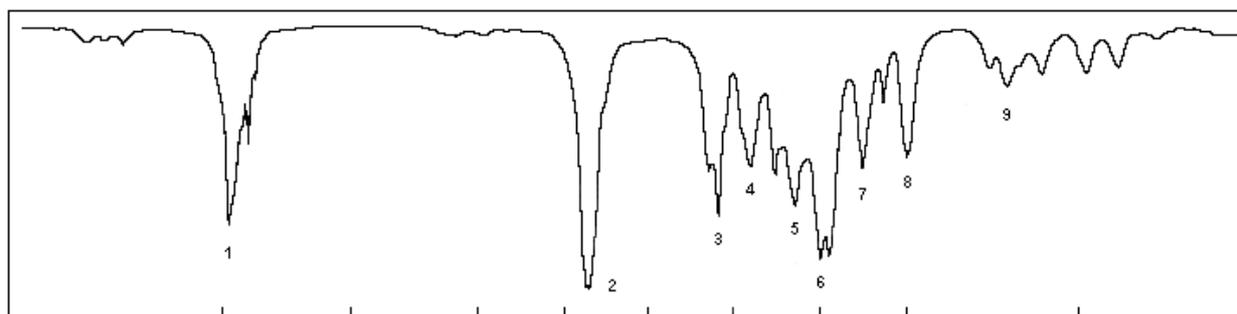
Spettro ^{13}C -NMR:



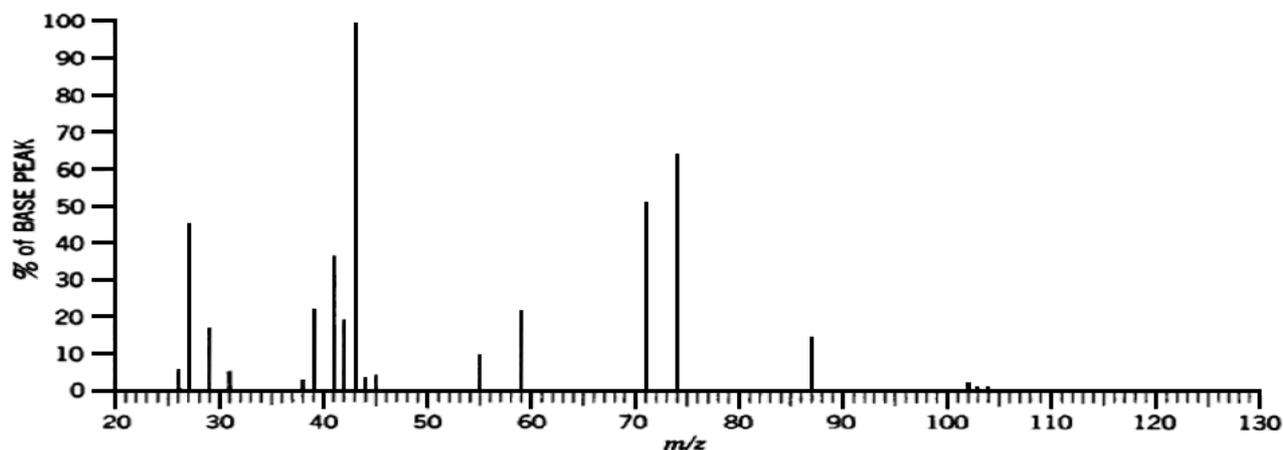
La struttura del composto incognito è:

7. Determinare la struttura di un composto incognito dati i suoi spettri IR-MS-NMR

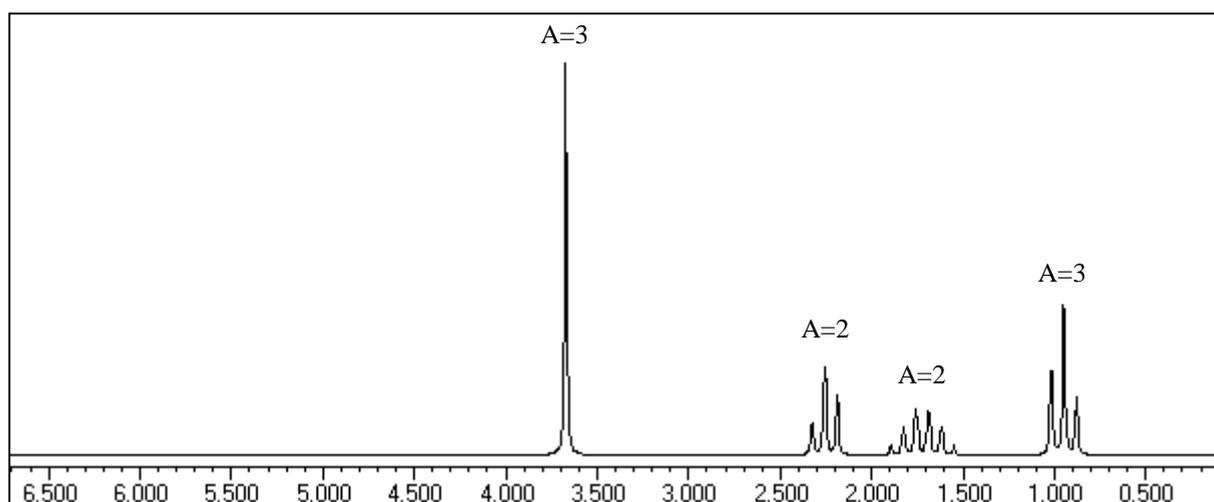
Spettro infrarosso:



Spettro di massa:



Spettro 1H-NMR:



La struttura del composto incognito è:

8 CHIMICA FISICA

Un gas molto utilizzato in sintesi organica di formula CO, può essere preparato facendo reagire CO₂ e grafite.

8.1 scrivere la reazione bilanciata

A 298,15 K si ha che:



8.2 Usando i dati riportati qui sopra dimostrare che la costante di equilibrio a 25°C è minore di 1.

8.3 Determinare a quale temperatura la costante di equilibrio risulta essere uguale a 1. (considerare costanti i dati termodinamici al variare della temperatura)

La reazione tra CO₂ e grafite viene effettuata in un reattore mantenuto a 800°C, con un eccesso di grafite e a una pressione totale di 5,0 atm. La costante di equilibrio (K_p) in queste condizioni vale: K_p = 10.

8.4 Calcolare la pressione parziale di CO all'equilibrio.

9. STEREOCHIMICA DEGLI ZUCCHERI

Quando un aldoso reagisce con Br_{2(aq)}, si ha ossidazione del gruppo aldeidico ad acido carbossilico. Per successivo trattamento con H₂O₂ in presenza di solfato di ferro(III) si ha la decarbossilazione ossidativa dell'acido e si forma un aldoso con un atomo di carbonio in meno. Questa reazione prende il nome di Degradazione di Ruff.

9.1 Scrivere il prodotto che si ottiene per degradazione di Ruff del glucosio.

Un esoso **A** subisce due volte la degradazione di Ruff per dare un pentoso **B** e un tetrosio **C**.

I tre monosaccaridi **A**, **B** e **C** vengono trattati con HNO₃ diluito e si ottengono tre acidi dicarbossilici:

- da **A** si ottiene un acido dicarbossilico otticamente inattivo
- da **B** si ottiene un acido dicarbossilico otticamente attivo
- da **C** si ottiene un acido tartarico otticamente attivo, l'acido (2*R*, 3*R*)-2,3-diidrossibutandioico.

9.2 Disegnare le proiezioni di Fischer per i monosaccaridi **A**, **B** e **C** (aciclici).

9.3 Stabilire se **A**, **B** e **C** appartengono alla serie **D** o **L**.

9.4 Determinare la configurazione assoluta (**R** o **S**) per ogni centro stereogenico dell'esoso **A** (aciclico).

9.5 Disegnare la struttura del b-piranosio dell'esoso **A** mediante formula di Haworth e conformazione a sedia.

9.6 Indicare la configurazione assoluta (**R** o **S**) del carbonio anomero del b-piranosio dell'esoso **A**.

10. CHIMICA AMBIENTALE ED INORGANICA

A) Determinazione di ossigeno in un campione di acqua dal fiume Olona

La determinazione di ossigeno nei campioni di acqua è effettuata mediante analisi iodometrica, descritta qui sotto. (metodo di Winkler)

1° step: Il campione d'acqua viene trattato con un eccesso di sale di Mn²⁺ in ambiente basico per fissare l'ossigeno disciolto. L'ossigeno in soluzione ossida Mn²⁺ a MnO(OH)₂

2° step: Tramite l'aggiunta di acido il composto di Mn(IV) reagisce con l'eccesso di Mn²⁺ a dare Mn³⁺ (reazione di proporzione)

3° step: Gli ioni Mn³⁺, per aggiunta di ioduro, si riducono a Mn²⁺ e gli ioduri vengono ossidati a iodio

4° step: La quantità di iodio liberato nello step 3 è titolato con una soluzione di tiosolfato.

10.1 Scrivere le equazioni ioniche bilanciate per le quattro reazioni descritte qui sopra.

Durante l'analisi dei campioni di acqua dal fiume Olona si sono ottenuti i seguenti dati:

1. Standardizzazione del tiosolfato di sodio: si effettua la standardizzazione con KIO_3 in ambiente acido, dove lo iodato è ridotto a ioduro. Per titolare 25,00 mL di una soluzione di KIO_3 (174,8 mg/L) si sono utilizzati 12,45 mL di tiosolfato.
2. Immediatamente dopo il prelievo dal fiume si determina l'ossigeno disciolto usando il metodo Winkler (descritto sopra). Si sono utilizzati 11,80 mL della soluzione di tiosolfato standardizzata per 103,50 ml del campione di acqua a 20,0 °C
3. Un secondo campione di acqua (102,20 mL, a 20,0 °C) viene incubata per 5 giorni in una camera buia termostata a 20,0 °C. Per l'analisi del campione dopo incubazione si sono utilizzati 6,75 mL di tiosolfato.

10.2 Scrivere l'equazione ionica bilanciata per la standardizzazione della soluzione di tiosolfato.

10.3 Calcolare la concentrazione della soluzione di tiosolfato standardizzata.

10.4 Calcolare il contenuto di ossigeno dell'acqua analizzata immediatamente dopo il prelievo esprimendo il risultato in mg/L.

10.5 Calcolare il contenuto di ossigeno dell'acqua incubata per 5 giorni esprimendo il risultato in mg/L

10.6 Quale importante parametro dell'analisi delle acque si può determinare conoscendo il contenuto di ossigeno dell'acqua immediatamente dopo il prelievo e dopo 5 giorni di incubazione? Qual è il suo valore?

11. La chimica di un elemento ben noto

Un elemento X:

- possiede orbitali p semipieni
- ha un valore di elettronegatività minore di quella dell'ossigeno
- ha una grossa importanza in biochimica
- un suo ossanione gioca un ruolo fondamentale nel fenomeno di eutrofizzazione delle acque

11.1 Indicare di quale elemento si tratta e scrivere la sua configurazione elettronica.

L'elemento X forma inoltre numerosi composti covalenti con l'idrogeno di formula generale X_aH_b . Una serie di questi composti è analoga alla serie degli alcani.

11.2 Disegnare le formule di struttura dei primi composti X_aH_b , fino all'analogo del butano ($a = 4$)

Una dei composti disegnato ammette 3 stereoisomeri (una forma meso e una coppia di enantiomeri), come ad esempio per l'acido tartarico.

11.3 Indicare qual è questo composto.

L'elemento X forma ossiacidi di formula generale H_3XO_n , dove $n = 2, 3$ o 4

11.4 Scrivere le formule di struttura per tutti e tre questi ossoacidi. Segnare con un asterisco gli idrogeni acidi e indicare il numero di ossidazione dell'elemento X per ogni struttura.

Un composto eterociclico di X con struttura planare $(\text{NXCl}_2)_3$ è stato sintetizzato da J. Liebig e F. Wöhler nel 1834, facendo reagire il XCl_5 con NH_4Cl . Nella reazione si libera HCl.

11.5 Scrivere la reazione bilanciata e la formula di struttura del composto.

Il composto appena descritto mostra uno strano comportamento se riscaldato:

- se lo si riscalda molto rapidamente, bolle a 256 °C
- se lo si riscalda lentamente, inizia a fondere a 250°C. Raffreddando rapidamente il liquido, si ottiene una sostanza simile a gomma.

11.6 Dare una spiegazione a questo peculiare comportamento.

12. IMPACCHETTAMENTO DI SFERE

Il polimorfismo è molto comune nei metalli. Per il calcio metallico citiamo la forma α -Ca fcc (cubico a facce centrate) a 291 K e γ -Ca bcc (cubico a corpo centrato) a 770 K.

Il raggio metallico del calcio è 1,97 Å in coordinazione 12, e diminuisce del 3 % in coordinazione 8 e del 4 % in coordinazione 6.

12.1 Calcolare la densità delle due forme del Ca sopra citate e per gli ipotetici polimorfi ad impacchettamento cubico primitivo ed esagonale semplice.

12.2 Indicare il raggio massimo di una sfera che può essere inserita nelle cavità del polimorfo del Ca ad impacchettamento cubico primitivo.

13. PRECIPITAZIONE FRAZIONATA: INFLUENZA DEL PH.

Una soluzione contiene FeCl_2 e MnCl_2 , entrambi alla concentrazione di 0,100 mol/L. Si gorgoglia H_2S nella soluzione in modo da mantenere costante al valore di 0,100 mol/L la concentrazione dell'acido (tale infatti è la concentrazione delle soluzioni sature di H_2S).

Sia FeS che MnS sono poco solubili e i loro K_{ps} sono rispettivamente $3,7 \cdot 10^{-19}$ e $1,4 \cdot 10^{-15}$.

Per H_2S si ha $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ e $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

13.1 Calcolare a quale pH inizia la precipitazione di ciascuno di questi solfuri.

13.2 Calcolare qual è la concentrazione residua del catione del solfuro meno solubile quando inizia la precipitazione di quello più solubile.

14. ELETTROCHIMICA: CALCOLO DELLE CONCENTRAZIONI ALL'EQUILIBRIO.

Una soluzione viene preparata da 50,0 mL di una soluzione 0,300 M di KMnO_4 e 50,0 mL di una soluzione 1,00 M di FeCl_2 . Il volume viene portato a 200,0 mL mediante una soluzione tampone avente pH = 2,000.

Avviene la seguente reazione (da bilanciare):



Sono dati i seguenti valori di potenziali elettrochimici standard:

$$E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = + 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$$

14.1 Calcolare la K_c per l'ossidazione.

14.2 Calcolare la concentrazione residua degli ioni Fe^{2+} al raggiungimento dell'equilibrio (*effettuare le approssimazioni opportune*).

14.3 Calcolare quale sarebbe stata la concentrazione residua degli ioni Fe^{2+} nel caso in cui la soluzione fosse tamponata a pH = 4,00. (*effettuare le approssimazioni opportune*).

SCI – Società Chimica Italiana

Digitalizzato da:

Prof. Mauro Tonellato – ITIS Natta – Padova