

## Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2007 Fase nazionale - Problemi a risposta aperta

Frascati, 25 maggio 2007

### 1. DIOSSIDO DI CLORO

Il diossido di cloro,  $\text{ClO}_2$ , fu il primo ossido di cloro ad essere stato scoperto. Nonostante sia instabile sia in fase liquida che in fase gas, è prodotto su larga scala come sbiancante per la pasta di legno e per il trattamento delle acque.



**1.1) Disegnare la formula di Lewis del diossido di cloro, indicando con un pallino gli elettroni del cloro e con una crocetta quelli dell'ossigeno. Indicare approssimativamente l'angolo O-Cl-O.**

Il diossido di cloro è stato ottenuto per la prima volta da Humphry Davy attraverso un pericoloso disproporzionamento dell'acido clorico, mediante trattamento di  $\text{KClO}_3$  solido con acido solforico fumante. Gli altri prodotti di tale reazione sono acqua e acido perclorico.

**1.2) Determinare lo stato di ossidazione del cloro in  $\text{ClO}_2$  e  $\text{KClO}_3$ .**

**1.3) Scrivere l'equazione bilanciata per la disproporzione dell'acido clorico.**

**1.4) Determinare la formula di Lewis e la geometria dell'acido perclorico, indicando l'angolo approssimativo per il legame O-Cl-O .**

Per ragioni di sicurezza, il diossido di cloro è di solito generato direttamente nel luogo dove dovrà essere usato. Per lo sbiancamento del legno,  $\text{ClO}_2$  è preparato da una parziale riduzione di  $\text{NaClO}_3$  in ambiente acido, usando una varietà di agenti riducenti. Il più comune in questo processo è il diossido di zolfo.

**1.5) Scrivere l'equazione bilanciata che porta alla formazione di  $\text{ClO}_2$  per reazione di  $\text{NaClO}_3$  con diossido di zolfo, usando acido solforico come acidificante. In queste condizioni si forma un ossoanione di zolfo molto comune.**

In laboratorio,  $\text{ClO}_2$  è prodotto per reazione di  $\text{NaClO}_3$  con acido ossalico, in presenza di acido solforico. In questo modo si forma  $\text{CO}_2$  che diluisce il  $\text{ClO}_2$ .

**1.6) Scrivere l'equazione bilanciata di questa reazione.**

**1.7) Si fa reagire 1 g di  $\text{NaClO}_3$  con un eccesso di acido ossalico, in presenza di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Determinare il volume di gas che si forma a  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $P = 1\text{ atm}$ . Determinare, inoltre, la percentuale v/v del  $\text{ClO}_2$  nel gas (si consideri che  $\text{CO}_2$  e  $\text{ClO}_2$  passino totalmente in fase gas).**

La compagnia *Sabre* produce  $\text{ClO}_2$  attraverso l'ossidazione di clorito di sodio (diossoclorato(III) di sodio) con cloro gassoso.

**1.8) Scrivere l'equazione bilanciata della reazione sviluppata dalla *Sabre*.**

## 2. PENTOSSIDO DI DIODIO

Il monossido di carbonio è un gas inodore, incolore, insapore e molto velenoso.

Il principale metodo per rilevare la concentrazione di monossido di carbonio è di tipo spettrofotometrico e si basa sull'assorbimento da parte del monossido di carbonio di radiazioni IR intorno a 4600 nm.

Un altro metodo si basa sulla reazione quantitativa del pentossido di diiodio solido,  $I_2O_5$ , con il monossido di carbonio ad una temperatura di 160-180 °C. Il CO si ossida e lo iodio ( $I_2$ ) che si libera viene determinato mediante titolazione.



**2.1) Stabilire quali e come eventuali sostanze presenti nell'aria potrebbero interferire con il metodo spettrofotometrico o con quello chimico.**

**2.2) Scrivere l'equazione bilanciata della reazione dell' $I_2O_5$  con il monossido di carbonio.**

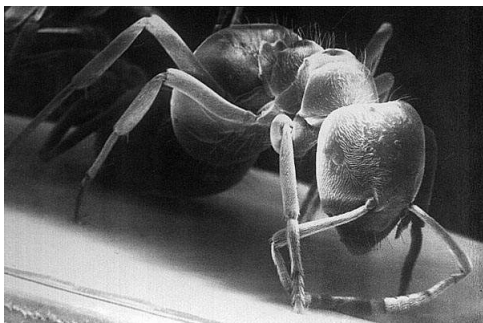
Un campione di 150 cm<sup>3</sup> di un gas ( $T = 20$  °C e  $P = 1$  atm) contenente CO è ripetutamente passato su di un eccesso di  $I_2O_5$  a 170 °C. Il pentossido di diiodio, inizialmente bianco cristallino, si colora con lo iodio che si libera. Lo iodio generato è tiolato con 8,00 mL di tiosolfato di sodio 0,1 M.

**2.3) Calcolare la percentuale in volume del monossido di carbonio presente nel campione iniziale (si consideri che il campione di gas contiene solo CO e gas inerti).**

Il pentossido di diiodio assorbe velocemente l'acqua e si trasforma in una sua forma idrata  $H_xI_yO_z$ . Se questo composto viene riscaldato a 200 °C perde 1,766 % della sua massa e forma nuovamente  $I_2O_5$  puro.

**2.4) Calcolare la formula empirica della forma idratata e scrivere la reazione di disidratazione.**

### 3. ACIDO FORMICO



L'acido carbossilico più semplice è l'acido metanoico. È contenuto nelle formiche e veniva preparato distillandole. Da ciò deriva il nome tradizionale di acido formico. Quando una formica morde, rilascia una soluzione contenente il 50 % in volume di acido formico. Una tipica formica inietta circa  $6,0 \cdot 10^{-3}$  mL di questa soluzione, corrispondente all'80 % dell'acido formico posseduto, tenendone il 20 % come riserva.

**3.1) Indicare il volume totale di acido formico contenuto in una tipica formica.**

**3.2) Indicare quante formiche sono necessarie per produrre 1,0 L di acido formico.**

**3.3) Se la densità dell'acido formico è 1,2 g/mL, indicare la quantità chimica (in moli) di acido formico rilasciata da una tipica formica.**

Per trattare le punture di formiche è spesso usato il bicarbonato di sodio (sodio idrogenocarbonato).

**3.4) Indicare la massa di bicarbonato di sodio necessaria a neutralizzare l'acido formico iniettato da una tipica formica**

Appena l'acido formico viene iniettato si diluisce nell'acqua contenuta nel corpo. Normalmente il volume di acqua disponibile nell'intorno della ferita è di 1,0 mL.

**3.5). Indicare la concentrazione della soluzione risultante.**

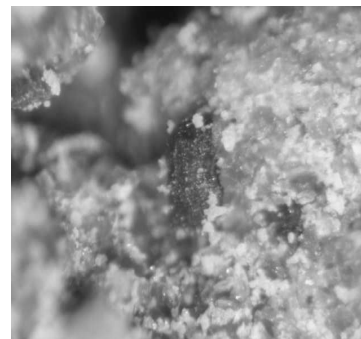
Il pH della soluzione di acido formico diluito (secondo quanto sopra riportato) è di 2,43.

**3.6) Determinare la percentuale di acido formico non ionizzato in tale soluzione.**

**3.7) Determinare la costante di dissociazione acida ( $K_a$ ) dell'acido formico.**

## 4. DECOMPOSIZIONE TERMICA DEL SOLFATO DI RAME

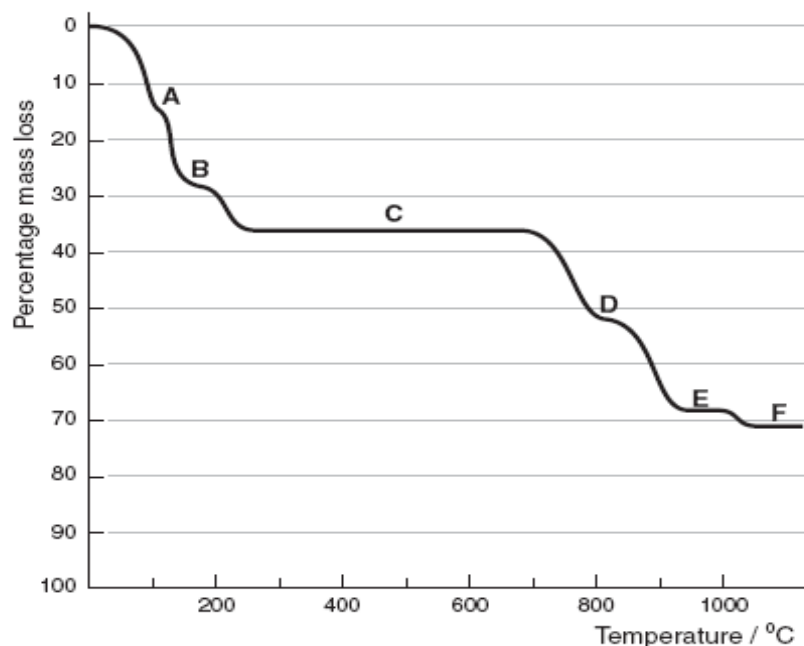
La termogravimetria è una tecnica analitica che effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata e in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa, come valore assoluto o percentuale; tale grafico viene anche definito curva di decomposizione termica.



(dolerofanite)

La figura qui sotto mostra la curva di decomposizione termica del solfato di rame(II) pentaidrato,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , riportando la variazione *percentuale* della massa in funzione della *temperatura*.

La decomposizione ha luogo quando il gradiente è ripido e si formano diversi prodotti di decomposizione indicati con lettere dalla **A** alla **F** sul diagramma.

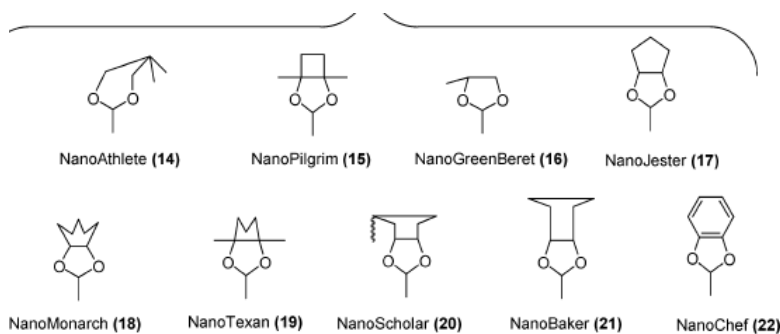


4.1) Usando i dati ricavabili dalla curva di decomposizione termica, suggerire le formule dei composti **A**, **B** e **C**.

4.2) Riscaldando **E**, si ha una reazione di ossidoriduzione e si forma **F**: identificare **E** e **F**. Scrivere, inoltre, l'equazione per questa reazione.

4.3) Il composto **D** si forma quando esattamente metà di **C** si è decomposto per formare **E**. Qual è la formula empirica di **D**?

## 5. SPETTRO NMR DI NANOPUTIANS

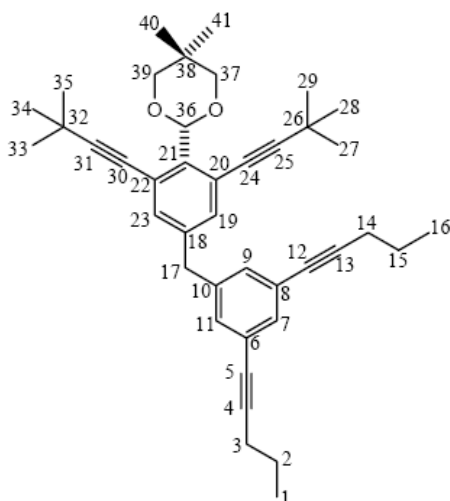


Nel 2003 è stata pubblicata sul JOC (Journal of Organic Chemistry) una ricerca curiosa.

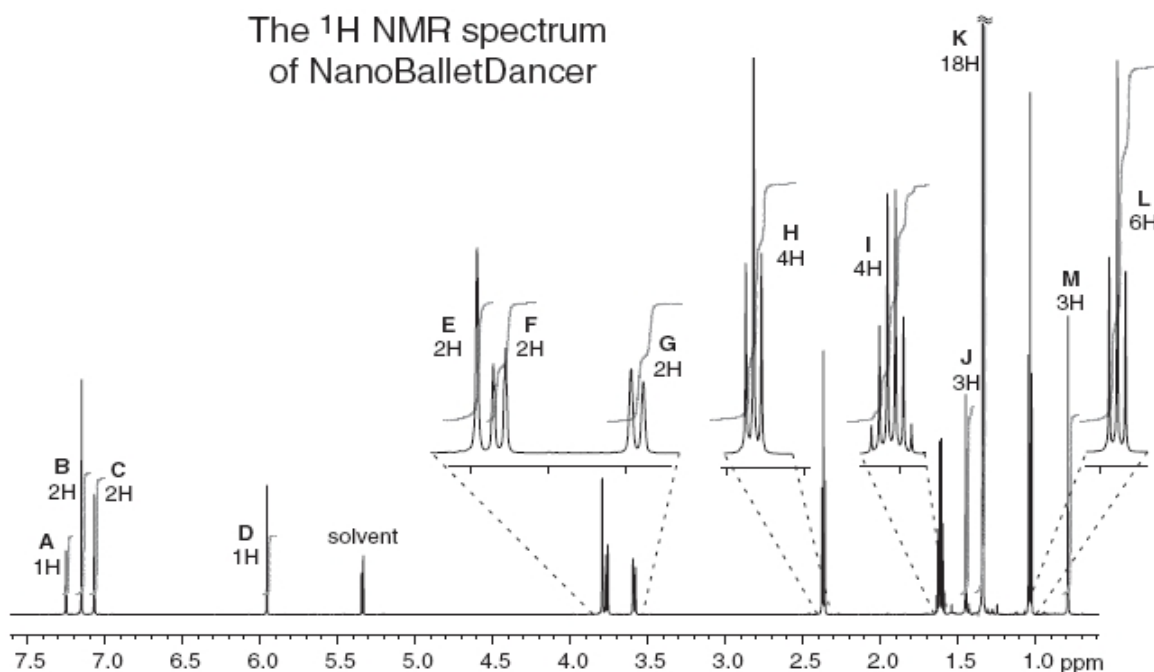
Gli autori annunciavano di aver riprodotto la più piccola rappresentazione umana (2 nm di altezza): molecole antropomorfe da loro chiamate NanoPutians.

Le molecole sintetizzate sono il NanoKids, NanoAthlete e molte altre..

La figura seguente mostra il NanoBalletDancer, molecola di formula  $C_{41}H_{50}O_2$ .



Nell' $^1H$  NMR ci sono 13 segnali, chiamati con le lettere dalla **A** alla **M**. Il numero totale di idrogeni di ogni segnale è riportato sotto alla lettera.



**5.1) Completare la tabella seguente indicando le attribuzioni mancanti.**

Ad esempio:

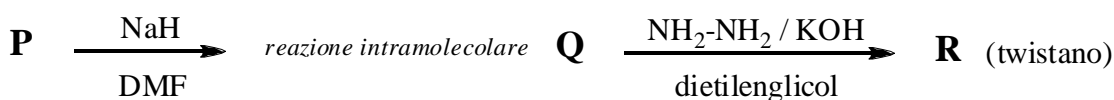
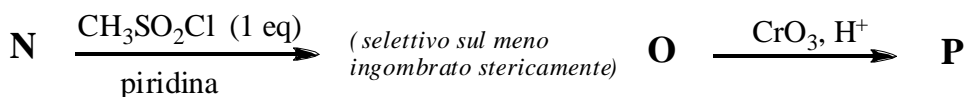
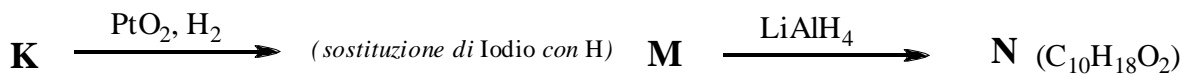
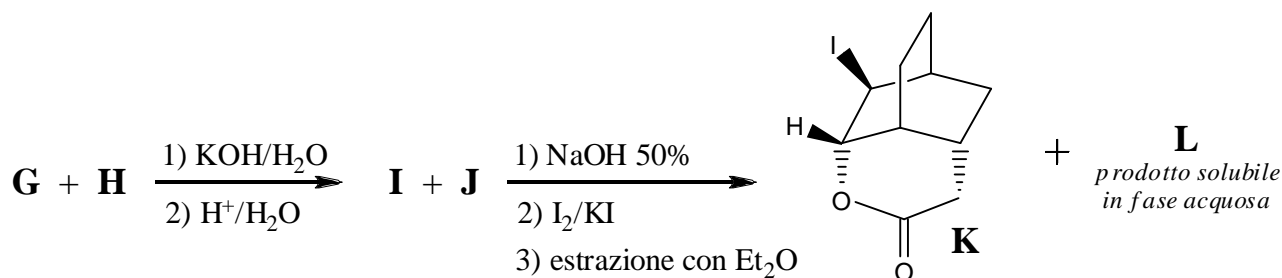
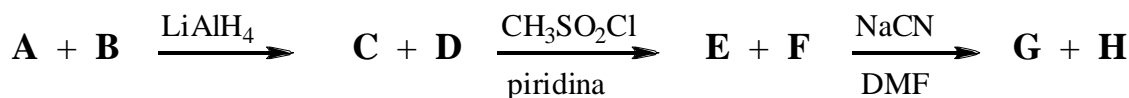
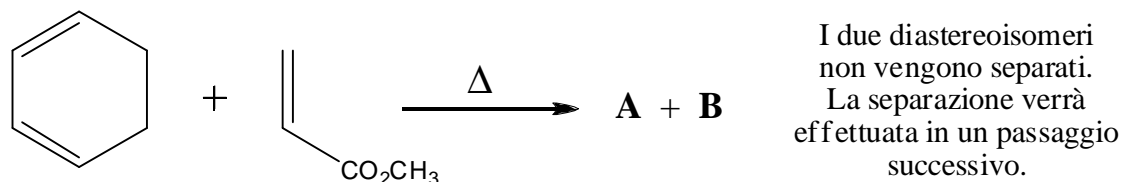
Il segnale **B** (a 7,15 ppm) si attribuisce ai protoni aromatici sui carboni 19 e 23.

Il segnale **M** (a 0,8 ppm) si attribuisce ai protoni metilici del carbonio 41

<b>Segnale</b>	<b>Idrogeno(i) sul carbonio</b>
<b>A</b>	
<b>B</b>	<b>19 e 23</b>
<b>C</b>	
<b>D</b>	
<b>E</b>	
<b>F</b>	
<b>G</b>	
<b>H</b>	
<b>I</b>	
<b>J</b>	
<b>K</b>	
<b>L</b>	
<b>M</b>	<b>41</b>

## 6. SINTESI ORGANICA

Qui sotto è riportata la sintesi del twistano, un noto policiclo chirale.



6.1) Determinare le formule che corrispondono alle lettere dalla A alla R

6.2) Scrivere il meccanismo della prima reazione, la cicloaddizione di Diels-Alder. Quale dei due diastereoisomeri si forma in percentuale maggiore?

## 7. DETERMINAZIONE DELLA SEQUENZA DI UN PEPTIDE

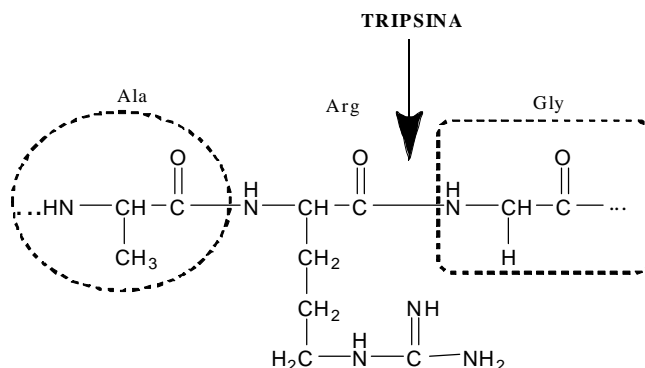


Per determinare la struttura primaria di un peptide si effettua la sua frammentazione mediante metodi chimici ed enzimatici. I frammenti ottenuti vengono analizzati e per loro sovrapposizione si determina la sequenza amminoacidica.

In tabella sono riportati i principali enzimi e sostanze chimiche utilizzati, gli amminoacidi sui quali essi agiscono e da che lato scindono il peptide.

Chimotripsina	Phe, Tyr, Trp	Scissione dal lato C
Tripsina	Lys, Arg	Scissione dal lato C
Bromuro di cianogeno	Met	Scissione dal lato C

La figura seguente mostra un esempio di come agisce la tripsina.



Un ottapeptide è totalmente idrolizzato con acido cloridrico 6 M. Dall'analisi degli amminoacidi viene stabilito che esso contiene (in ordine alfabetico):

Cisteina (Cys), Leucina (Leu), Lisina (Lys), 2 · Metionina (Met), Tirosina (Tyr), Triptofano (Trp), Valina (Val).

- Per trattamento dell'ottapeptide con bromuro di cianogeno si ottengono tre frammenti  
(gli amminoacidi sono riportati in ordine alfabetico)

CNBr 1: Cys, Lys, Trp

CNBr 2: Met, Tyr, Val

CNBr 3: Leu, Met

- Per trattamento dell'ottapeptide con chimotripsina si ottengono due frammenti  
(gli amminoacidi sono riportati in ordine alfabetico)

Chimotripsina 1: Cys, Lys, Met, Trp

Chimotripsina 2: Leu, Met, Tyr, Val

- Per trattamento dell'ottapeptide con tripsina si ottengono due frammenti  
(gli amminoacidi sono riportati in ordine alfabetico)

Tripsina 1: Cys, Trp

Tripsina 2: Leu, Lys, Met (2), Tyr, Val

### 7.1 Determinare la corretta sequenza amminoacidica dell'ottapeptide.



## 8. TERPENI

Il terpene **A** è un liquido otticamente inattivo, di odore gradevole, avente formula  $C_{10}H_{18}O$ .

Dall'idrogenazione di **A** si ottiene un prodotto **B** di formula  $C_{10}H_{22}O$ .

Dall'ossidazione di **B** con reattivo di Jones si ottiene **C**, un prodotto di formula  $C_{10}H_{20}O_2$ .

Dall'ozonolisi di **A**, seguita da trattamento con acqua ossigenata, si ottengono l'acido 4-oxo-pentanoico e acetone in quantità equimolari. Si forma anche un altro prodotto diverso dai due precedenti ma non identificato.



### 8.1 Determinare la struttura del terpene A.



Il terpene **D** è un liquido otticamente attivo, di odore gradevole, avente formula  $C_{10}H_{14}O$ .

Lo spettro IR di **D** mostra un intenso assorbimento a  $1675\text{ cm}^{-1}$ .

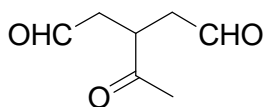
Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  mostra i segnali di due metili, di tre idrogeni vinilici e i segnali degli altri idrogeni della molecola.

Dall'idrogenazione di **D** si ottiene un composto **E** di formula  $C_{10}H_{18}O$ .

Lo spettro IR di **E** mostra un forte assorbimento a  $1715\text{ cm}^{-1}$ .

Il terpene **D** viene ridotto con  $\text{NaBH}_4$ , trattato con  $\text{OsO}_4$  e si forma un pentaolo **F**, cioè una molecola con 5 gruppi OH.

Infine per trattamento di **F** con acido periodico si ottiene il seguente composto come prodotto principale (si formano altri prodotti non identificati):



3-acetil-pentandiale

### 8.2 Determinare la struttura del terpene D

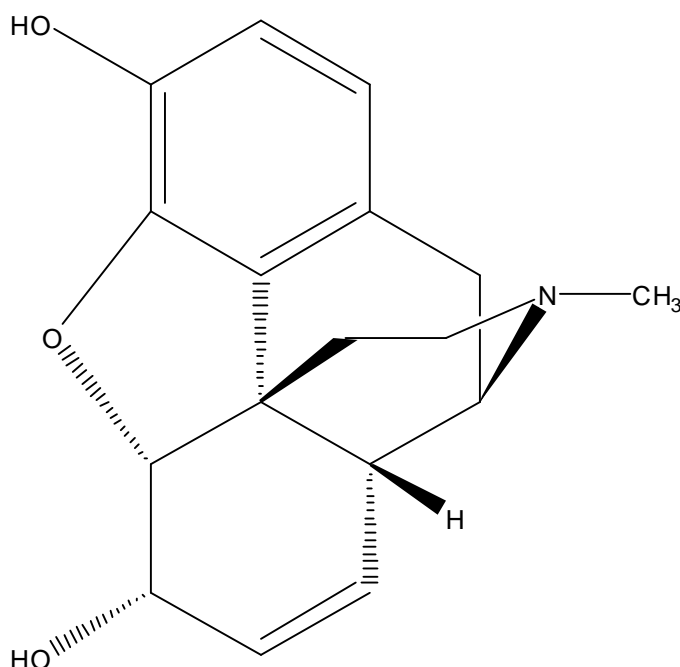
## 9. STEREOCHIMICA



L' oppio grezzo è una sostanza lattiginosa secreta dalla tipica capsula seminifera che caratterizza il genere *Papaver*. Esso può contenere fino al 25 % di alcaloidi tra i quali compaiono più di 40 tipi diversi. I principali sono: Morfina, Codeina, Papaverina, Noscapina e Tebaina.

La **morfina** è l'alcaloide presente in maggior quantità nel lattice del *Papaver somniferum* ed è nota per le sue proprietà analgesiche e stupefacenti.

La morfina ha una struttura fenantrenica e possiede diversi stereocentri. La formula della morfina è riportata in figura.



**9.1) Contrassegnare (sulla figura) con un asterisco tutti gli stereocentri presenti nella morfina.**

**9.2) Indicare (sulla figura) la configurazione R o S di ciascun stereocentro secondo le regole CIP (Cahn-Ingold-Prelog).**

## 10. VELOCITÀ E MECCANISMO DI REAZIONE

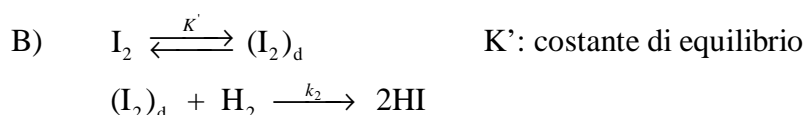
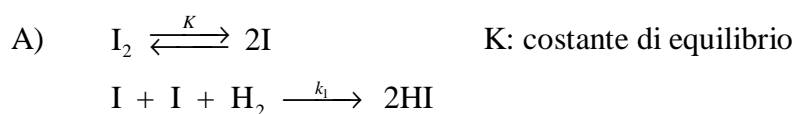
Per una reazione chimica, la legge cinetica ricavata sperimentalmente può derivare da alcuni diversi meccanismi.

Per la reazione:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \Rightarrow 2 \text{HI}$

La legge cinetica osservata è:  $-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$

Per molti anni si è creduto che la reazione avvenisse nel modo in cui è scritta, cioè che fosse una reazione bimolecolare elementare.

Oggi si ipotizzano dei meccanismi diversi che competono o sostituiscono quello bimolecolare elementare. Due meccanismi alternativi proposti sono:



dove  $(\text{I}_2)_d$  rappresenta lo stato dissociativo di  $\text{I}_2$ . Il primo stadio in entrambi i meccanismi è veloce, mentre il secondo è lento.

### 10.1) Dimostrare come entrambi i meccanismi giustificano la legge cinetica osservata

Sono riportati nella tabella seguente i valori della costante di velocità  $k$  della legge cinetica, misurati sperimentalmente a diverse temperature.

Temperatura (K)	Costante di velocità $k$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
373,15	$8,74 \cdot 10^{-15}$
473,15	$9,53 \cdot 10^{-10}$

### 10.2) Determinare l'energia di attivazione $E_a$ .

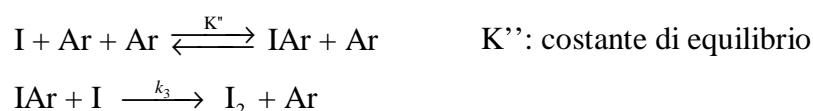
10.3) L'energia di dissociazione di  $\text{I}_2$  è  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Giustificare perché il secondo passaggio è lo stadio lento in ciascuno dei due meccanismi di reazione.

10.4) La variazione di energia interna ( $\Delta U$ ) per la reazione è  $-8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Determinare l'energia di attivazione della reazione inversa.

L'energia di attivazione di una reazione può anche essere negativa. In questo caso si parla di energia di attivazione "apparente". Un esempio è la ricombinazione dello iodio atomico in presenza di atomi di argon:  $\text{I} + \text{I} + \text{Ar} \Rightarrow \text{I}_2 + \text{Ar}$

In questa reazione l'energia di attivazione è di circa  $-6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Uno dei meccanismi proposti è il seguente:



Dove il legame I-Ar è un legame molto debole.

10.5) Assumendo che il secondo processo sia lo stadio lento, determinare la legge cinetica della reazione.

10.6) Proporre una possibile spiegazione del motivo per cui l'energia di attivazione per la ricombinazione dello iodio sia negativa.