

**Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2010**  
**Fase nazionale - Problemi a risposta aperta**

Frascati, 28 maggio 2011

Utilizzare il retro dei fogli del test per effettuare i calcoli.

Riportare negli appositi riquadri le risposte e i calcoli finali.

Sarà corretto, come alle Olimpiadi, solo ciò che compare nel riquadro relativo alla domanda.

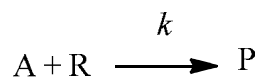
Non firmare o rendere riconoscibile questo test.

Inserire nel riquadro qui sotto il numero sorteggiato e scriverlo anche all'interno della busta contenente i vostri dati personali.



## 1. CINETICA

1.1 Si consideri la reazione



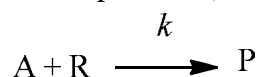
di pseudo primo ordine in quanto di secondo ordine (rispetto ad A ed R) ma il reagente R è presente in eccesso di 100 volte rispetto ad A. Trovare l'errore relativo risultante dall'assunto che  $k \cdot [R] = k'$  è costante quando la reazione è completa al 40%.

Riportare i calcoli finali corretti e il risultato nel riquadro

1.2 Calcolare il tempo richiesto da una reazione di primo ordine con  $k = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  per procedere fino al 99,0% di completezza.

Riportare i calcoli finali corretti e il risultato nel riquadro

1.3 In una reazione del primo ordine (totale e rispetto a R):



con  $k = 3,70 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , calcolare la concentrazione del reagente R rimanente dopo 18,2 s dall'inizio della reazione se la concentrazione iniziale di R vale  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Riportare i calcoli finali corretti e il risultato nel riquadro

## 2. TERMODINAMICA DEI GAS

### 2.1 Completare la seguente tabella sulle espansioni isoterme e adiabatiche libere, irreversibili e reversibili.

Sono noti i valori di pressione e volume iniziali e finali, e la temperatura iniziale del sistema. Alcune caselle sono state riempite come esempio.

Dove è possibile inserire il valore numerico o l'espressione adeguata per calcolare il dato.

Per i casi in cui non è possibile ricavare un'espressione, indicare se il valore è minore di zero ( $< 0$ ) o maggiore di zero ( $> 0$ ).

	Espansione isoterma			Espansione adiabatica		
	esp.libera irrev. $P_{est} = 0$	esp. irrev. $P_{est} = \text{cost.}$	esp. reversibile $P_{est} = P$	esp.libera irrev. $P_{est} = 0$	esp. irrev. $P_{est} = \text{cost.}$	esp. reversibile $P_{est} = P$
$q$			$+ nRT \ln V_f/V_i$			
$l$				0		
$\Delta U$						
$\Delta T$						
$\Delta S$					$> 0$	

### 3. REATTIVITÀ E FORMA DELLE MOLECOLE: composti dello Xenon

Lo Xenon, sebbene presente solo in tracce nell'atmosfera terrestre, ha diverse applicazioni sia nel campo dell'illuminazione e dell'ottica (flash e le lampade ad arco) sia come propellente per i propulsori a ioni di veicoli spaziali. Inoltre, ha diverse applicazioni in campo medico (nella diagnostica per immagini dei tessuti molli, come cuore, polmoni e cervello). È inoltre usato come anestetico generale, e più recentemente nel trattamento delle lesioni del cervello (ictus). Lo Xenon reagisce con il fluoro per formare tre diversi fluoruri:  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  e  $\text{XeF}_6$  che reagiscono rapidamente con l'acqua, liberando Xe gassoso puro, acido fluoridrico e ossigeno molecolare. L'ossido di Xe e gli oxofluoruri di xenon sono ottenuti per parziale o totale idrolisi dei fluoruri di xenon. Il triossido di xenon può essere ottenuto mediante idrolisi di  $\text{XeF}_4$  o  $\text{XeF}_6$ . L'idrolisi di  $\text{XeF}_4$  dà  $\text{XeO}_3$ , Xe, HF, e  $\text{F}_2$ . Tuttavia, l'idrolisi di  $\text{XeF}_6$  produce solo  $\text{XeO}_3$  e HF.

Quando parzialmente idrolizzati,  $\text{XeF}_4$  e  $\text{XeF}_6$  danno  $\text{XeOF}_2$  e  $\text{XeOF}_4$ , rispettivamente, in aggiunta ad HF.

a) Scrivere le equazioni bilanciate per la generazione di:

i.  $\text{XeO}_3$  per idrolisi di  $\text{XeF}_4$

ii.  $\text{XeO}_3$  per idrolisi di  $\text{XeF}_6$

iii.  $\text{XeOF}_2$  per idrolisi parziale di  $\text{XeF}_4$

iv.  $\text{XeOF}_4$  per idrolisi parziale di  $\text{XeF}_6$

b) Disegnare le strutture di Lewis e dare l'ibridazione dell'atomo centrale di:

i.  $\text{XeF}_2$

ii.  $\text{XeF}_4$

iii.  $\text{XeO}_3$

iv.  $\text{XeOF}_2$

v.  $\text{XeOF}_4$

## 4. ORGANICA

### 4.1 Risalire alla struttura di un disaccaride, il melibiosio, in base ai seguenti dati:

- il melibiosio è uno zucchero riducente, che mostra mutarotazione e forma un osazone.
- per idrolisi del melibiosio con acidi oppure con un enzima ( $\alpha$ -galattosidasi) si ottengono il D-galattosio e il D-glucosio.
- l'ossidazione del melibiosio con acqua di bromo forma l'acido melibionico. Per idrolisi di quest'ultimo si ottengono il D-galattosio e acido D-gluconico. Per metilazione dell'acido melibionico e successiva idrolisi del prodotto si ottengono il 2,3,4,6-tetra-*O*-metil- D-galattosio e l'acido 2,3,4,5-tetra-*O*-metil- D-gluconico.
- la metilazione del melibiosio e successiva idrolisi dà come prodotti il 2,3,4,6-tetra-*O*-metil- D-galattosio e il 2,3,4-tri-*O*-metil- D-glucosio.

Riportare la struttura del melibiosio nel riquadro:



PIRANOSIDI vs FURANOSIDI

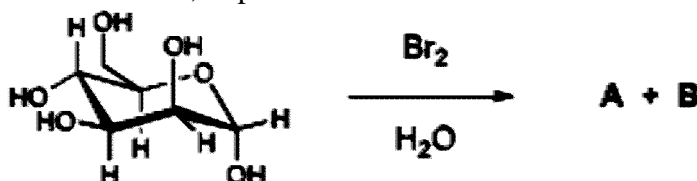


vs

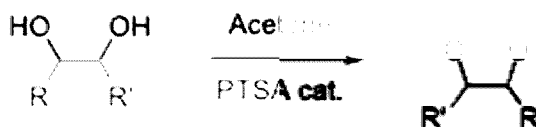
vs

Spesso gli esosi si trovano in forma piranosidica (anello a sei atomi). A volte, a seguito di una reazione, è favorita la forma furanosidica (anello a 5 atomi), per ridurre le tensioni d'anello.

Ad esempio, dall'ossidazione del D-mannosio con acqua di bromo si ottiene una miscela di due lattoni (il  $\delta$ -mannolattone **A** e il  $\gamma$ -mannolattone **B**, rispettivamente con anelli a 6 e 5 atomi).



Un altro esempio è la reazione di protezione degli OH vicinali *cis* con acetone, catalizzata da acido *p*-toluensolfonico (PTSA):



Il D-galattosio reagisce con acetone in presenza di PTSA per dare un composto **C** di formula  $C_{12}H_{19}O_6$ .

Il D-glucosio dà la stessa reazione e forma un composto **D**, di formula  $C_{12}H_{19}O_6$ .

Il composto **C** presenta un anello a 6 termini (forma piranosidica), mentre il composto **D** presenta un anello a 5 termini (forma furanosidica).

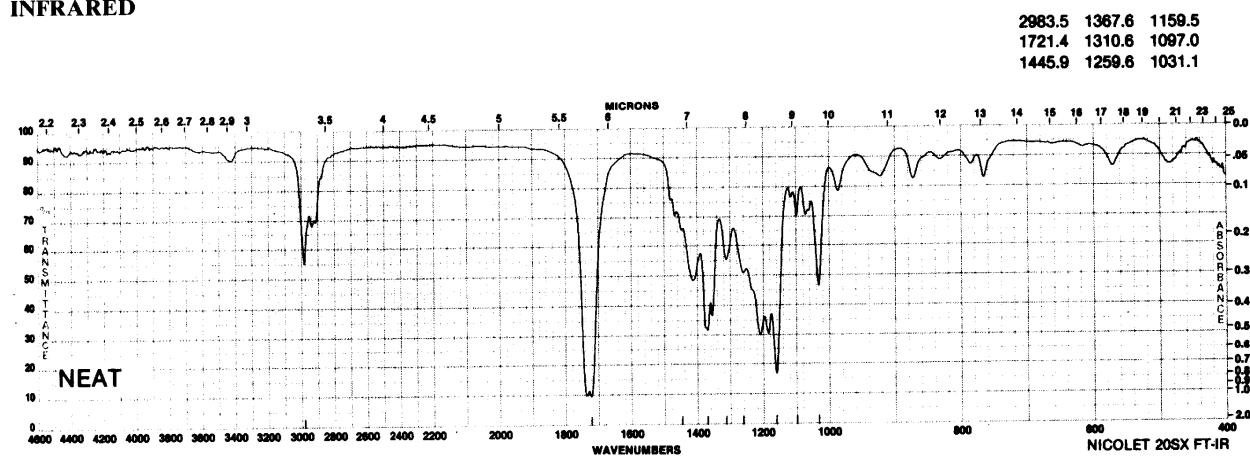
4.2 Indicare nel riquadro la struttura (con la corretta rappresentazione spaziale e stereochimica) dei composti A, B, C, D.



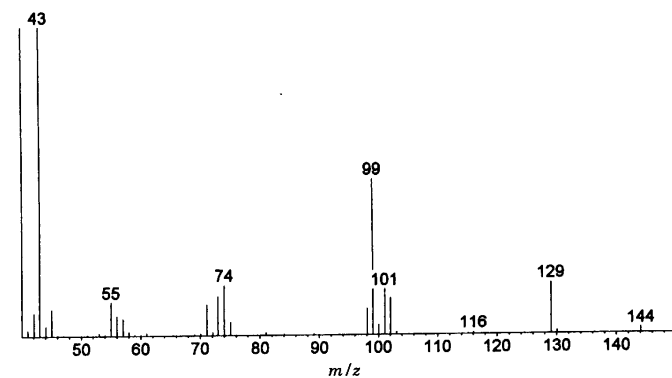
## 5. DETERMINAZIONE DI STRUTTURA

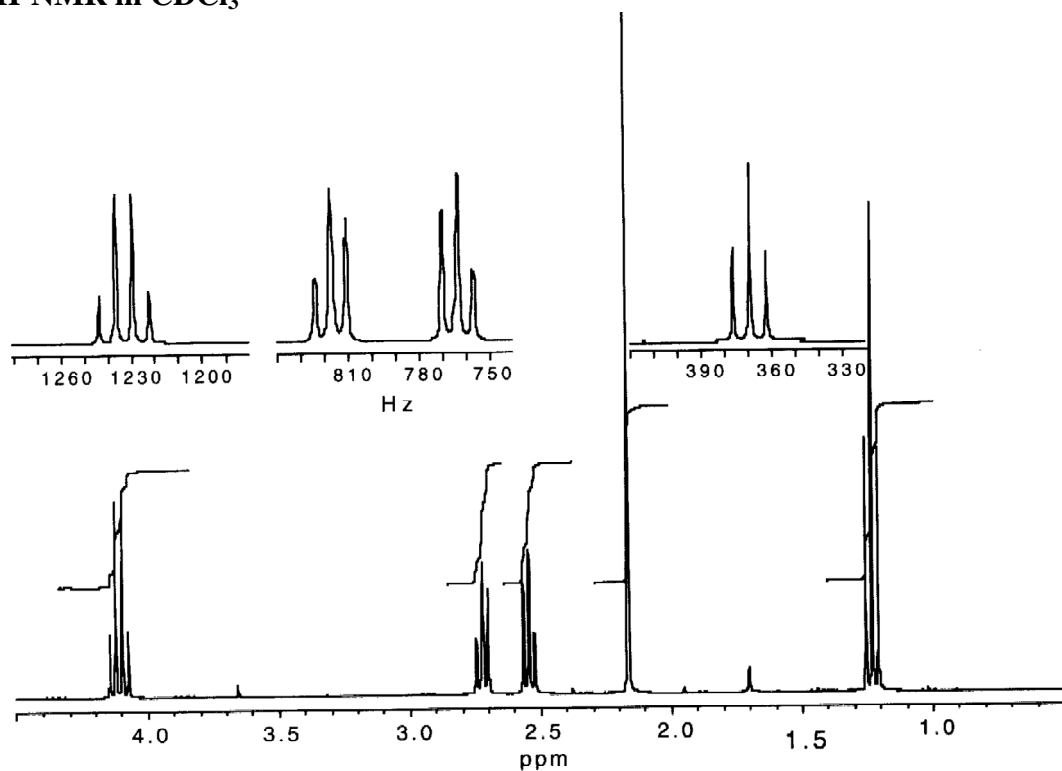
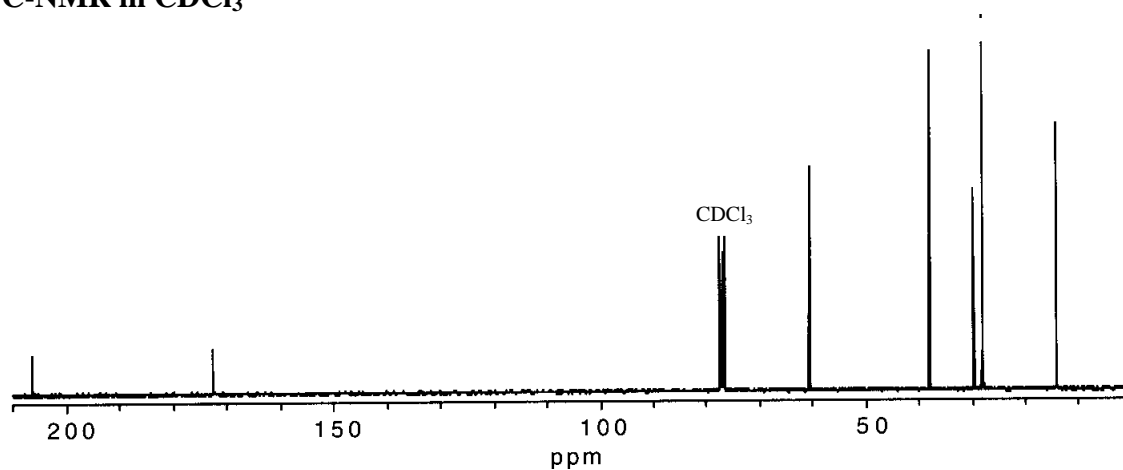
5.1 Indicare la formula di struttura del composto 1 per il quale si hanno a disposizione gli spettri: IR, MS, H-NMR, C-NMR.

### INFRARED



### MASS



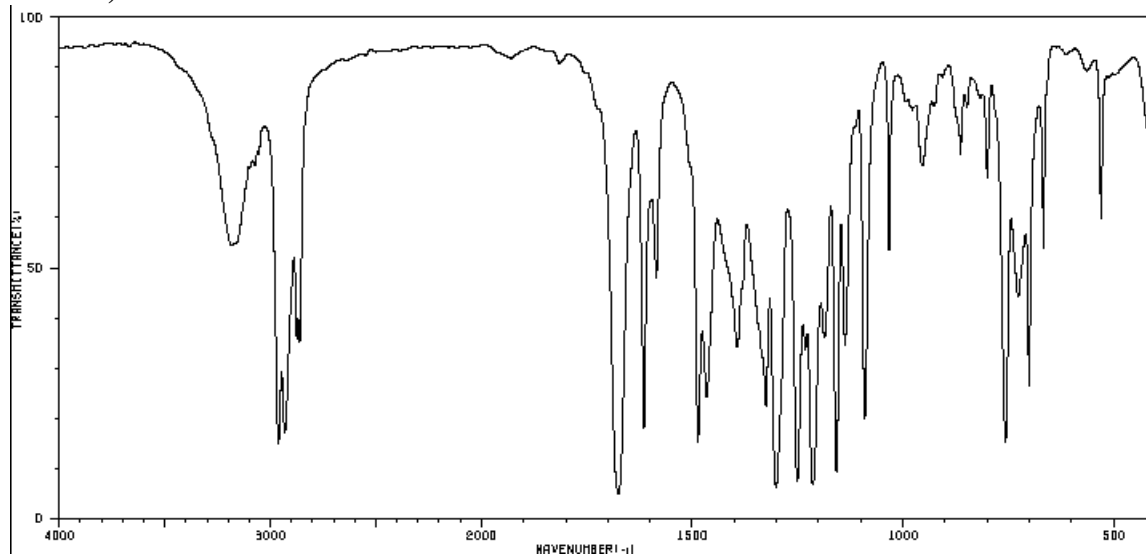
$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$  $^{13}\text{C-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ 

Struttura del composto 1:

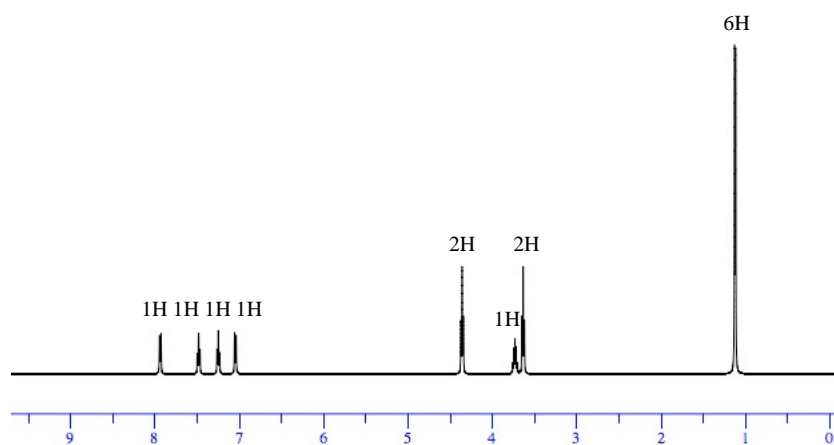


5.2 Indicare la struttura del composto **2** per il quale si hanno a disposizione: la formula molecolare  $C_{12}H_{16}O_4$ , e gli spettri IR e H-NMR.

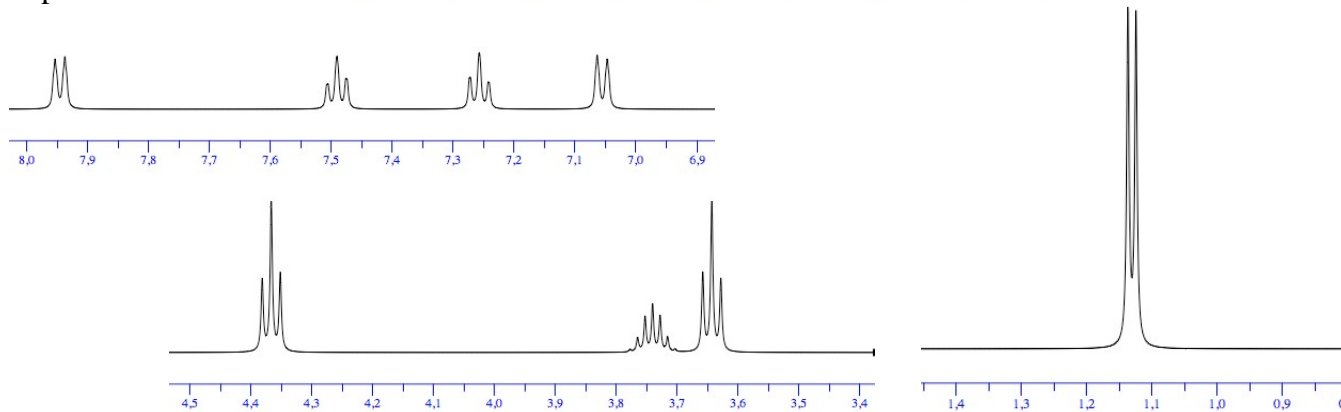
IR (liquid film):



$^1H$ -NMR in MeOD



Espansioni:



Struttura del composto **2**:



## 6. ANALISI DI GAS

Durante un'analisi in una miniera di carbone, un volume di  $100 \text{ cm}^3$  di gas è stato prelevato da una fessura tra le rocce.

Un volume di  $10 \text{ cm}^3$  del gas è stato analizzato e si è visto che contiene  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , e  $\text{N}_2$ . Per determinare l'esatta percentuale di ciascun gas, sono stati effettuati i seguenti esperimenti:

- A)  $90 \text{ cm}^3$  del gas sono stati fatti passare attraverso una soluzione di  $\text{KOH}$ .
- B) I rimanenti  $82 \text{ cm}^3$  sono stati fatti passare attraverso una soluzione di pirogallolo (1,2,3-benzenetriolo) che reagisce esclusivamente con l'ossigeno presente.
- C) I restanti  $76 \text{ cm}^3$  sono stati fatti passare in una soluzione ammoniacale satura di cloruro di rame(I) ammoniacale (%Cu nel sale: 47,7%), che lega tutti gli ossidi neutri.
- D) Dei rimanenti  $64 \text{ cm}^3$ , un volume di  $18 \text{ cm}^3$  del gas è stato miscelato con  $62 \text{ cm}^3$  di aria. Dopo la completa combustione e condensazione dell'acqua si trova che il volume della miscela è  $9 \text{ cm}^3$  in meno rispetto a quella iniziale. Durante la combustione si generano  $3,0 \text{ cm}^3$  di  $\text{CO}_2$ .

### 6.1 Scrivere le equazioni per le reazioni degli stadi A e D.

Riportare il risultato nel riquadro

### 6.2 Determinare la struttura del complesso di rame, che si forma allo stadio C, sapendo che la percentuale di rame nel complesso finale è 35.7 %.

Riportare il risultato nel riquadro

### 6.3 Calcolare la composizione (percentuale in volume) della miscela iniziale di gas. Si può sopravvivere respirando tale miscela?

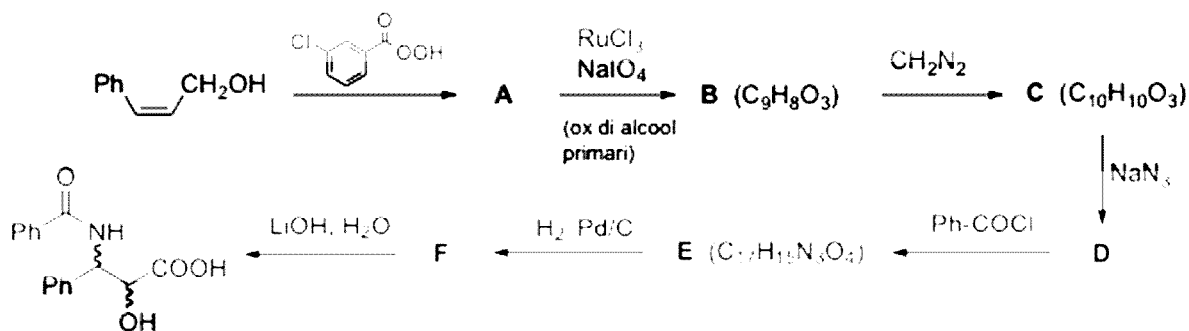
Riportare il risultato nel riquadro

## 7. Sostanze naturali: il TASSOLO

Il tassolo (Paclitaxel) è in grado di inibire la proliferazione tumorale ed è oggi riconosciuto come l'agente clinico più efficace per il trattamento del carcinoma metastatico della mammella, del carcinoma ovarico metastatico, del sarcoma di Kaposi e, più recentemente, del carcinoma del polmone.

La semisintesi del tassolo parte dalla 10-deacetilbaccatina III alla quale viene legata la catena laterale del tassolo, ovvero l'acido 3-benzamido-2-idrossi-3-fenilpropanoico (o un suo precursore).

Qui di seguito è riportata una sintesi della catena laterale dell'acido 3-benzamido-2-idrossi-3-fenilpropanoico.



### 7.1 Scrivere le strutture dei composti A-F

### 7.2 Scrivere una struttura con la corretta stereochimica (relativa) della catena laterale del tassolo.

### 7.3 Indicare i descrittori di configurazione (R o S) della struttura della catena laterale che avete scritto.