

## 1. CHIMICA INORGANICA: A LOGICAL GAME



Uno studente sbadato ha messo in una provetta una soluzione acquosa di NaOH e in un'altra provetta uno stesso volume di una soluzione di  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ . Si è però dimenticato di mettere le etichette sulle provette. Stava per buttarle via e rifare tutto, quando gli viene in mente un modo semplice per distinguere le due soluzioni, senza utilizzare altri reattivi, cartine, indicatori, strumenti... ma **SOLO** le due soluzioni iniziali!

**1.1 Spiegare in modo sintetico il procedimento per distinguere le due soluzioni (N.B. puoi usare solo il contenuto delle due provette!). Scrivere le eventuali reazioni coinvolte.**

Si devono analizzare sei provette numerate da 1 a 6, ciascuna delle quali contiene una delle seguenti sostanze:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , NaOH.

Per identificare il contenuto delle provette senza l'uso di altri reagenti si fa reagire il contenuto di due provette e si annota il risultato. Il procedimento viene ripetuto per tutte le possibili combinazioni. I risultati sono riportati nella seguente tabella.

	Provetta 1	Provetta 2	Provetta 3	Provetta 4	Provetta 5	Provetta 6
Provetta 1		-	-	colorazione giallastra	precipitato bianco	inizialmente precipitato bianco-verdastro poi, lasciandolo all'aria, dà un altro precipitato bruno-rossastro
Provetta 2	-		-	-	irecipitato bianco	-
Provetta 3	-	-		-	-	inizialmente precipitato bianco poi, lasciandolo all'aria, dà un altro precipitato bruno-nero
Provetta 4	colorazione giallastra	-	-		-	-
Provetta 5	precipitato bianco	precipitato bianco	-	-		inizialmente precipitato bianco che si ridiscioglie con un eccesso di reattivo 6
Provetta 6	inizialmente precipitato bianco-verdastro poi, lasciandolo all'aria, dà un altro precipitato bruno-rossastro	-	inizialmente precipitato bianco poi, lasciandolo all'aria, dà un altro precipitato bruno-nero	-	inizialmente precipitato bianco che si ridiscioglie con un eccesso di reattivo 6	

**1.2 Individuare il contenuto delle provette 1-6.**

**1.3 Scrivere le reazioni (anche non bilanciate) per le combinazioni in cui si osserva una reazione o la formazione di un precipitato**

**1.4 Scrivere le reazioni (anche non bilanciate) per le seguenti combinazioni:**

**1.4.1 provetta 1 + provetta 2 + provetta 4 => soluzione gialla**

**1.4.2 provetta 1 + provetta 4 + provetta 6 => precipitato bruno-rossastro**

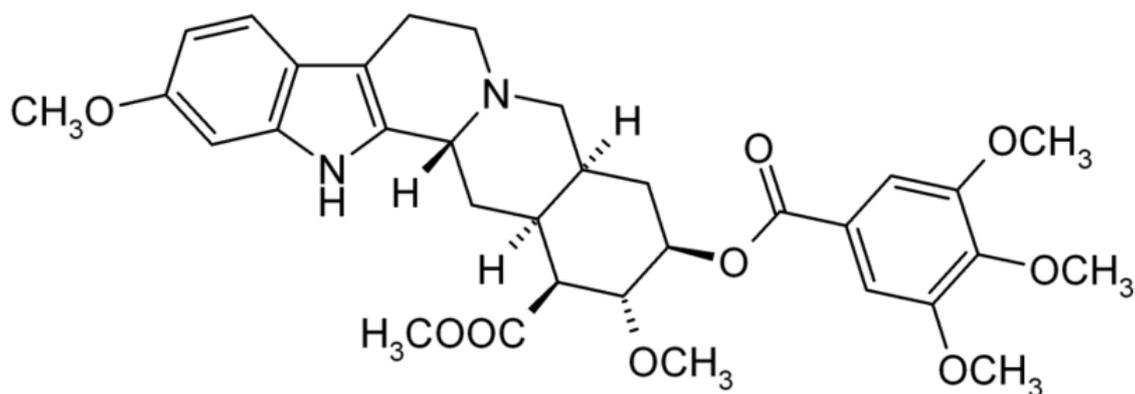
**1.4.3 provetta 3 + provetta 4 + provetta 6 => precipitato nero-bruno**

## 2. STEREOCHIMICA ORGANICA: RESERPINA



La Reserpina è un alcaloide estratto dalle radici della Rauwolfia Serpentina, pianta originaria dell'India. E' stato molto utilizzato in ambito antiipertensivo e psichiatrico come sedativo per i malati di mente che presentavano stati agitati. Non è più usato come antiipertensivo grazie alla scoperta di altri farmaci altrettanto efficaci ma ben meno pericolosi infatti la reserpina presenta come effetto collaterale a seconda della dose quello di dare una marcata depressione.

La formula chimica della reserpina è la seguente:



**2.1 Indicare il numero di stereocentri presenti nella molecola**

**2.2 Indicare la configurazione R/S secondo le regole C.I.P. degli stereocentri della reserpina (sulla figura).**

### 3. IDENTIFICAZIONE DI PRODOTTI NATURALI...

Il mircenolo, identificato per la prima volta come costituente dell'olio essenziale di timo nel 1972, è un terpene di formula  $C_{10}H_{16}O$ .

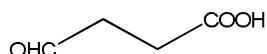
Per trattamento del mircenolo con  $MnO_2$  si ottiene **A** ( $C_{10}H_{14}O$ ).

Per idrogenazione del mircenolo si ottiene **B** ( $C_{10}H_{22}O$ ).

Dall'ossidazione di **B** con il reattivo di Jones si ottiene **C** ( $C_{10}H_{20}O_2$ ).

Per trattamento del mircenolo con  $OsO_4$  si forma un poliolo **D**.

Facendo reagire una mole di **D** con un eccesso di  $NaIO_4$  si liberano 3 mol di formaldeide, 1 mol di acido acetico, 1 mol di acido formico e 1 mol del seguente acido:



Dall'ozonolisi ossidativa del mircenolo si ottiene l'acido 2-cheto-pentandioico, più altri prodotti non identificati. Non si nota la formazione di acido piruvico.

**3.1 Identificare la struttura del mircenolo (senza tener conto della stereochimica).**

**3.2 Quanti possibili stereoisomeri del mircenolo possono esistere?**

**3.3 Scrivere le strutture di due possibili stereoisomeri del mircenolo.**

### ... E NON NATURALI

Un composto **Z** di formula  $C_8H_{14}$  reagisce con un eccesso di idrogeno per dare il 2,5 dimetilesano come unico prodotto. **Z** mostra tre segnali al  $^{13}C$ -NMR e non mostra assorbimenti UV al di sopra di 200 nm. Dall'ozonolisi ossidativa di **Z** si ottiene solo un acido carbossilico di formula  $C_4H_8O_2$ .

**3.4 Identificare la struttura del composto Z**

## 4. CHIMICA DELL'AZOTO

L'azoto forma diversi ossidi, tra cui  $\text{NO}_2$ , un gas rosso bruno.

### 4.1 Indicare la struttura VSEPR dell' $\text{NO}_2$ .

### 4.2 Indicare la struttura degli ioni $\text{NO}_2^+$ e $\text{NO}_2^-$ . Confrontare la struttura di questi ioni con quella dell' $\text{NO}_2$

Si considerino due composti dell'azoto, la trietilammina  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  e la trisililammina  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ .

Per la trietilammina si osserva un angolo di legame di  $108^\circ$ , mentre per la trisililammina di  $120^\circ$ .

### 4.3 Proporre una spiegazione per questa evidenza sperimentale

Sia l'azoto che il boro formano trifluoruri. L'energia di legame per  $\text{BF}_3$  è di  $646 \text{ kJ/mol}$  mentre per  $\text{NF}_3$  è di  $280 \text{ kJ/mole}$ .

### 4.4 Proporre una possibile spiegazione.

Il punto di ebollizione dell' $\text{NF}_3$  è di  $-129^\circ\text{C}$  mentre quello dell' $\text{NH}_3$  è di  $-33^\circ\text{C}$ . L'ammoniaca si comporta da base di Lewis mentre l' $\text{NF}_3$  non lo è. Il momento dipolare di  $\text{NF}_3$  è di  $0,24 \text{ D}$  mentre quello dell' $\text{NH}_3$  è di  $1,46 \text{ D}$ , anche se il fluoro è molto più elettronegativo dell'idrogeno.

### 4.4 Spiegare le differenze descritte tra $\text{NH}_3$ e $\text{NF}_3$ , usando dei disegni delle due molecole.

L'ammoniaca liquida viene spesso utilizzata come solvente in grado di solvatare gli elettroni

Se si scioglie del sodio metallico in ammoniaca liquida si osserva una colorazione blu, dovuta agli elettroni provenienti dal sodio solvatati dall'ammoniaca.

Se si scioglie la stessa quantità di sodio metallico in ammoniaca liquida in presenza di una traccia di  $\text{Fe}^{3+}$  (quantità catalitica) non si osserva la colorazione blu ma lo sviluppo di gas.

### 4.5 Scrivere le reazioni che descrivano queste evidenze sperimentali.



## 5. SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA



3,00 mol di  $\text{CO}_2$  gassosa a  $15^\circ\text{C}$  si espandono isotermicamente contro una pressione esterna costante di  $1,013 \cdot 10^5$  Pa. Il volume iniziale è di 10,0 L e quello finale è di 30,0 L.

**5.1 Indicare il segno della variazione di entropia del sistema ( $\Delta S_{\text{sis}}$ ) e della variazione di entropia dell'ambiente ( $\Delta S_{\text{amb}}$ ).**

**5.2 Calcolare  $\Delta S_{\text{sis}}$ , assumendo che  $\text{CO}_2$  si comporti da gas ideale.**

**5.3 Calcolare  $\Delta S_{\text{amb}}$**

**5.4 Calcolare la variazione dell'entropia dell'universo ( $\Delta S_{\text{tot}}$ ). Indicare se i valori ottenuti sono in accordo con la seconda legge della termodinamica.**

In figura è mostrato in modo schematico il diagramma di fase della  $\text{CO}_2$ . Il diagramma NON è in scala.

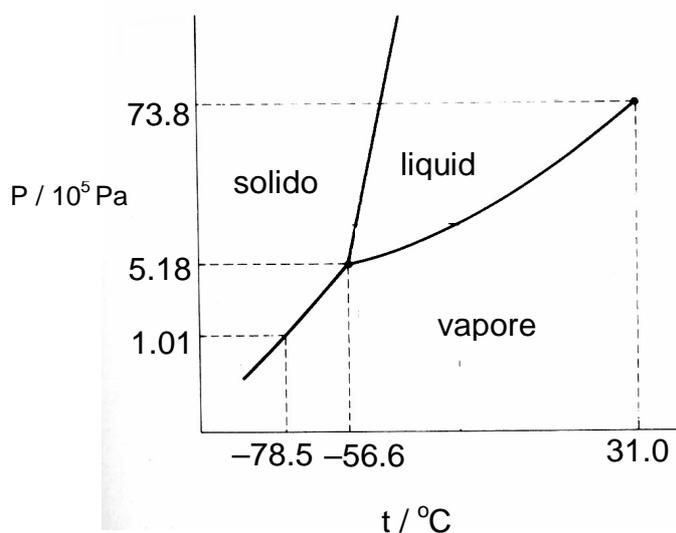


Diagramma di fase di  $\text{CO}_2$

Un primo campione di  $\text{CO}_2$ , inizialmente alla pressione di  $4,0 \cdot 10^5$  Pa e alla temperatura di  $+20^\circ\text{C}$ , viene raffreddato a pressione costante.

**5.5 Indicare quali cambiamenti di stato avvengono in questo primo processo.**

Un secondo campione di  $\text{CO}_2$ , inizialmente alla pressione di  $4,0 \cdot 10^5$  Pa e alla temperatura di  $-20^\circ\text{C}$ , viene compresso a temperatura costante.

**5.6 Indicare quali cambiamenti di stato avvengono in questo secondo processo.**

**5.7 Utilizzando i dati riportati in figura, calcolare l'entalpia molare per la sublimazione della  $\text{CO}_2$ . Scrivere l'equazione utilizzata.**

Il monossido di carbonio può essere ottenuto dalla reazione di CO<sub>2</sub> gassosa con grafite. Sono stati ricavati i seguenti dati, alla temperatura di 298,15 K:

	Entalpia di formazione ( $\Delta H_f^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup> )	Entropia ( $\Delta S^\circ$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> (g)	-393,51	213,79
CO (g)	-110,53	197,66
grafite		5,74

**5.8 Dimostrare che la costante di equilibrio  $K_{eq}$  è minore dell'unità.**

**5.9 Stimare la temperatura alla quale la costante di reazione diventa uguale a uno. (ignorare le variazioni dei dati termodinamici con la temperatura).**

## 6. CHIMICA DEI COMPLESSI: CADMIO e PIOMBO



Il cadmio è uno dei metalli più tossici, è presente ad alte concentrazioni nelle zone inquinate come quelle intorno alle fabbriche di zinco. Si ritrova anche nell'aria, nel fumo di sigaretta, negli alimenti raffinati come la farina, il riso e lo zucchero bianco. L'inalazione di polveri di cadmio provoca rapidamente problemi alle vie respiratorie ed ai reni, spesso fatali per insufficienza renale. L'ingestione provoca immediato avvelenamento e danneggia il fegato e i reni. Il cadmio sembra competere con lo zinco per i siti attivi di alcuni enzimi.

Il cadmio forma idrossidi insolubili di formula  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Il prodotto di solubilità è  $K_{ps} = 5,9 \cdot 10^{-15}$ .

**6.1 Calcolare la solubilità di  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in acqua pura. (non si consideri l'autoprotolisi dell'acqua).**

**6.2 Calcolare la solubilità di  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in acqua a pH 12.**

Il Cd ha una notevole affinità per lo ione  $\text{CN}^-$ :



**6.3 Calcolare la solubilità di  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in acqua contenente ioni  $\text{CN}^-$ . La concentrazione dello ione cianuro all'equilibrio è  $[\text{CN}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$**

**6.4 Assumendo che si formi solo lo ione complesso  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  calcolare la deviazione dal valore trovato al punto 6,3**

Il piombo è un metallo velenoso, che può danneggiare il sistema nervoso (specialmente nei bambini) e causare malattie del cervello e del sangue. L'esposizione al piombo o ai suoi sali è ancora oggi un grosso problema. Nell'uomo, livelli tossici di piombo nel sangue possono essere ridotti dalla terapia chelante che sfrutta la formazione di complessi stabili del piombo, i quali vengono poi eliminati. L'EDTA<sup>4-</sup> viene utilizzato a tale scopo per la formazione del complesso  $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$  (costante di stabilità  $K = 10^{18,0}$ ). Il ligando è somministrato per infusione di una soluzione di  $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ , il sale sodico del complesso con il calcio, relativamente meno stabile (costante di stabilità  $K=10^{10,7}$ ).

Il livello di piombo nel sangue di un paziente è di 830  $\mu\text{g/L}$ .

In un modello sperimentale si prepara una soluzione sciogliendo  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$  in modo che la concentrazione finale di ciascuna sostanza nella soluzione sia rispettivamente 2,5 mM e 1,0 mM. A questa soluzione si aggiunge del nitrato di piombo solido in modo che la concentrazione totale del piombo corrisponda a quella del paziente.

**6.5 Calcolare il rapporto  $[\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}]/[\text{Pb}^{2+}]$  all'equilibrio nella soluzione modello. (ignorare gli effetti di cambiamento di volume e proprietà acido-base delle sostanze coinvolte).**

L'escrezione del complesso  $\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}$  è essenzialmente un processo del "primo ordine", rispetto alla concentrazione del  $[\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}]$  nel sangue. Dopo un periodo di circa due ore la concentrazione del complesso  $\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}$  è diminuita del 60 % nella maggior parte dei pazienti.

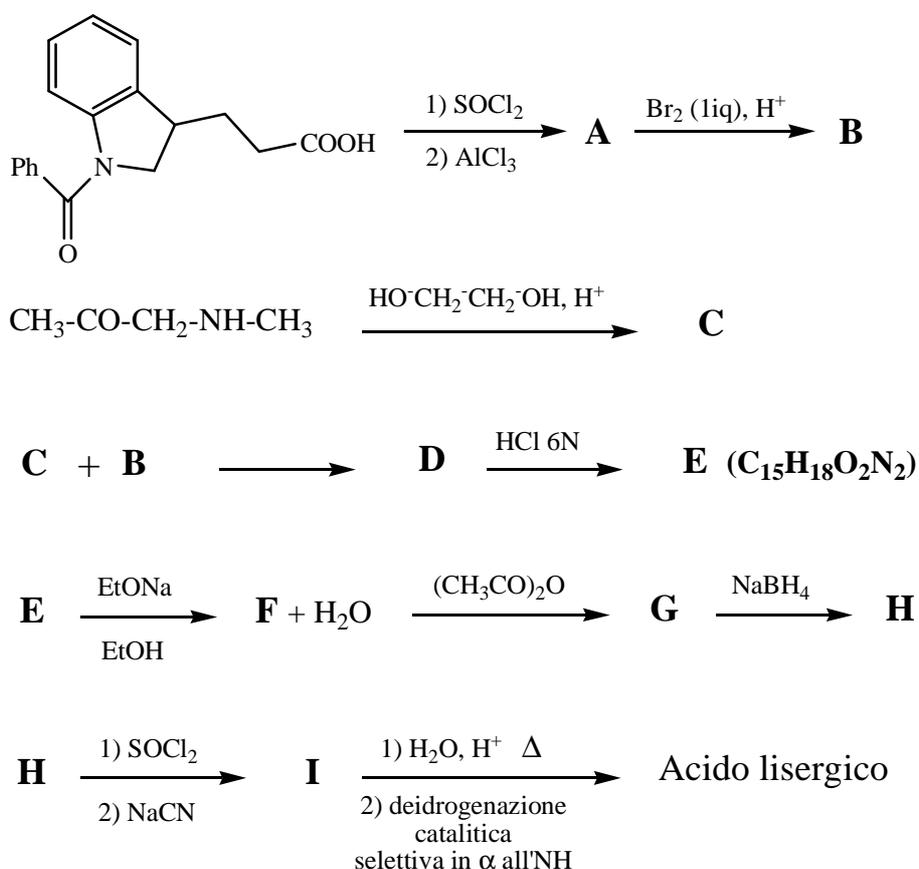
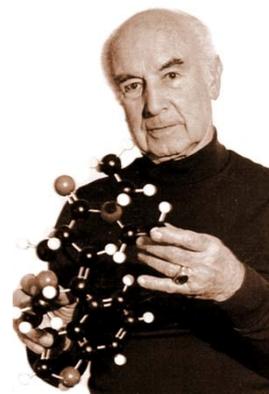
**6.6 Calcolare il tempo di semivita biologico del complesso  $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ .**

## 7. SINTESI ORGANICA: L'ACIDO LISERGICO

L'acido lisergico ( $C_{16}H_{16}N_2O_2$ ) si trova in un fungo parassita della segale, noto come Ergot o Segale Cornuta. I derivati dell'acido lisergico sono largamente utilizzati come sostanze farmaceutiche e droghe psichedeliche. Il derivato più famoso è la dietilammide, nota come LSD.

Nel 1938 Hofmann (morto il 30 aprile scorso) aveva isolato la dietilammide dell'acido lisergico (Lsd-25 perchè era la venticinquesima sostanza derivata da questo acido), durante le ricerche nei laboratori della Sandoz, l'azienda farmaceutica svizzera per la quale lavorava.

Di seguito viene riportata la sintesi dell'acido lisergico di Woodward, pubblicata nel 1956.

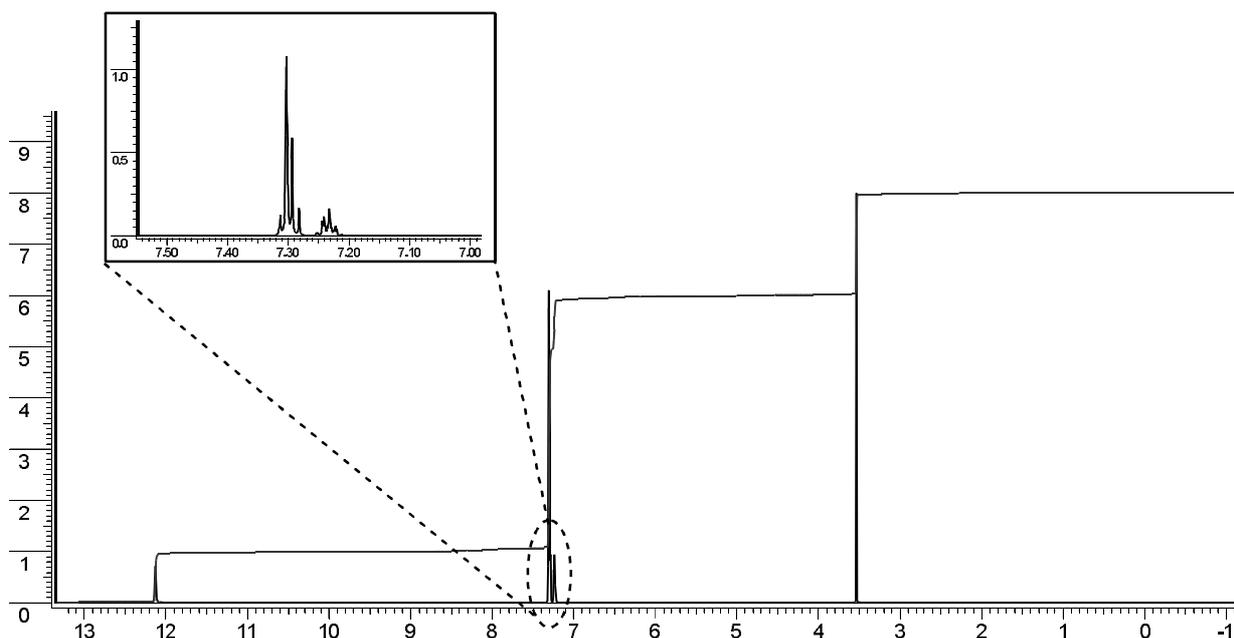


7.1 Scrivere le formule di struttura delle molecole dalla A alla I e dell'acido lisergico.

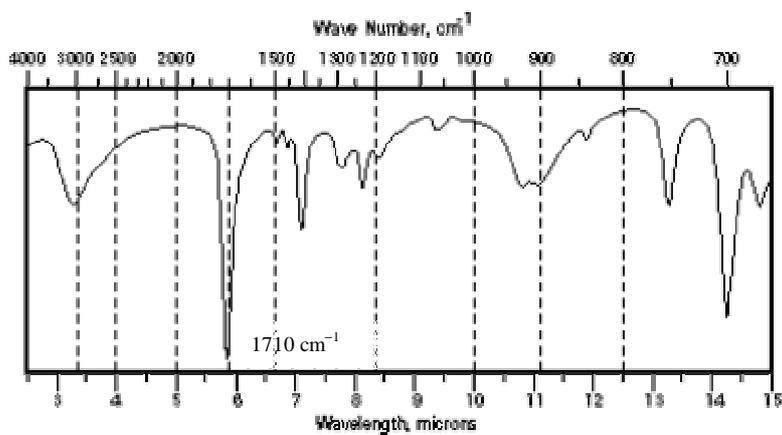
7.2 Proporre una sintesi della dietilammide dell'acido lisergico.

## 8. SPETTRI NMR-IR-MS

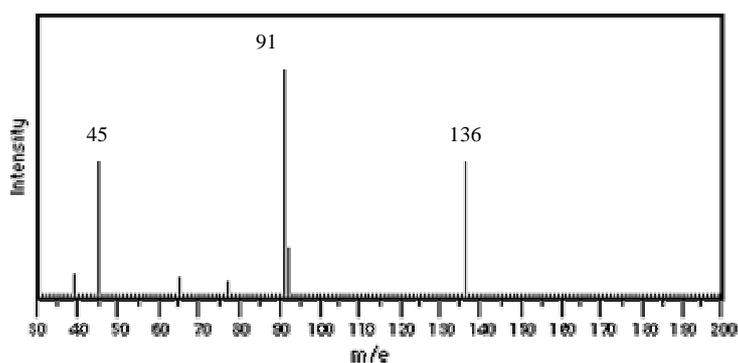
H-NMR di X



IR di X

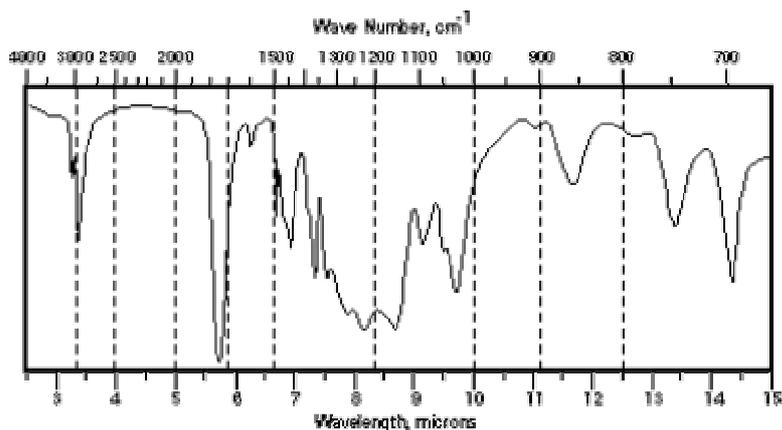


Massa di X

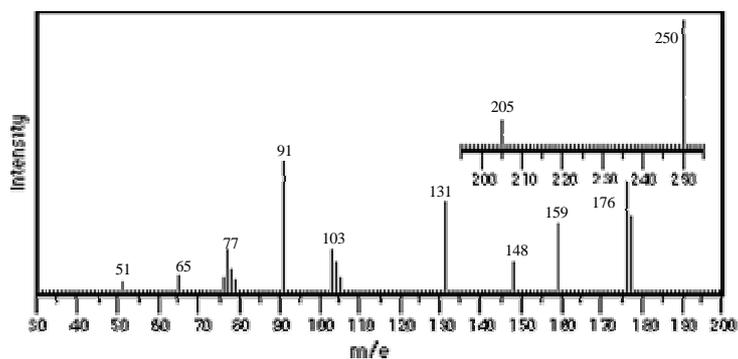


### 8.1 Sulla base degli spettri IR, NMR e MS determinare la struttura del composto X

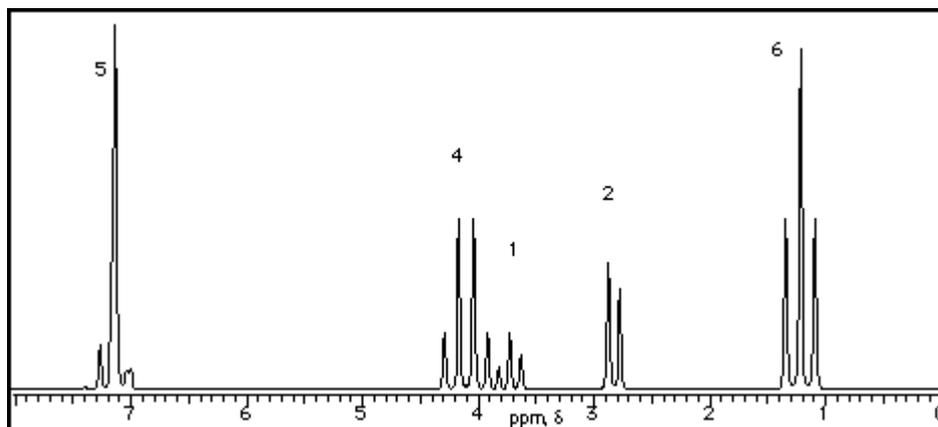
IR del composto Y



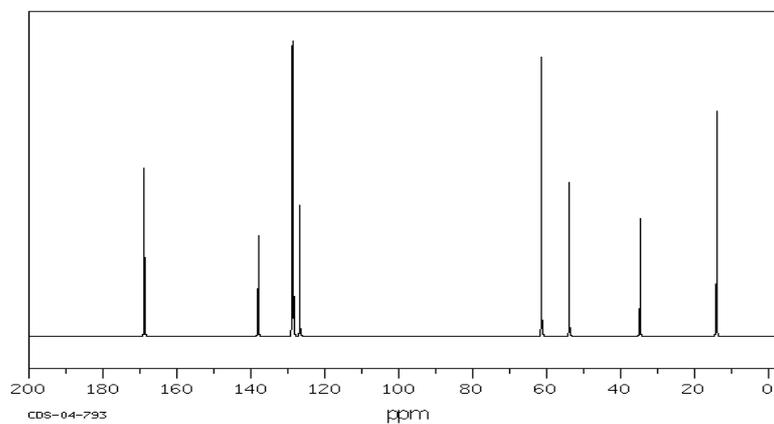
Massa del composto Y



H-NMR del composto Y



C-NMR del composto Y



## 8.2 Sulla base degli spettri IR, NMR e MS determinare la struttura del composto Y