

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2008
Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta

Frascati, 18 maggio 2008

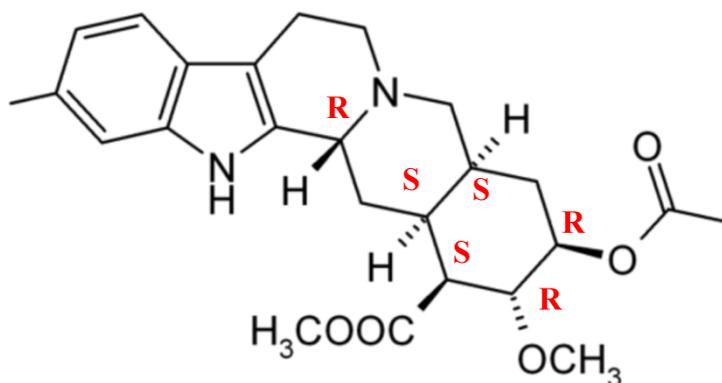
Esercizio 1: Chimica inorganica: a logical game

- 1.1)** Aggiungendo una piccola quantità di alluminio nella provetta contenente NaOH si forma prima Al(OH)_3 che in eccesso di OH^- si scioglie in Al(OH)_4^- , mentre aggiungendo una piccola quantità di NaOH nella provetta contenente l'alluminio si forma un precipitato (Al(OH)_3)
- 1.2)** 1: FeSO_4 (evidenza principale: ossidazione di Fe(OH)_2 in Fe(OH)_3 all'aria)
2: H_2SO_4 (evidenza principale: precipitazione del PbSO_4)
3: $\text{Mn(NO}_3)_2$ (evidenza principale: precipitato bianco in OH^-)
4: H_2O_2 (evidenza principale: ossidazione di Fe^{2+} in Fe^{3+} giallo)
5: $\text{Pb(NO}_3)_2$ (evidenza principale: in eccesso di OH^- si scioglie in Pb(OH)_4^{2-})
6: NaOH (evidenza principale: formazione di Fe(OH)_2 e Pb(OH)_4^{2-})
- 1.3)** $\text{FeSO}_4 + \text{Pb(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4$
 $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe(OH)}_2 \xrightarrow{-\text{O}_2} \text{Fe(OH)}_3$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb(NO}_3)_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{PbSO}_4$
 $\text{Mn(NO}_3)_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Mn(OH)}_2 \xrightarrow{-\text{O}_2} \text{MnO}_2$
 $\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Pb(OH)}_2 \xrightarrow{-\text{OH}^-} \text{Pb(OH)}_4^{2-}$
 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3$
- 1.4)** $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 $\text{Mn(NO}_3)_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$

Esercizio 2: Stereochimica organica: reserpina

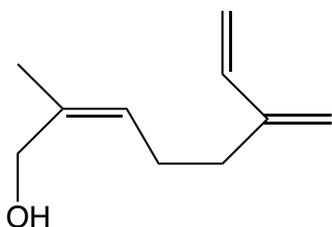
2.1) 6 stereocentri

2.2)



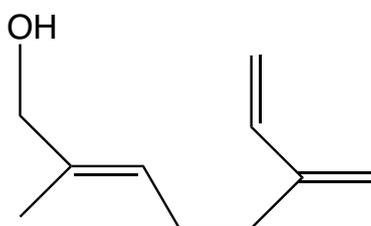
Esercizio 3: identificazione di prodotti naturali... e non naturali

3.1) Isomero cis

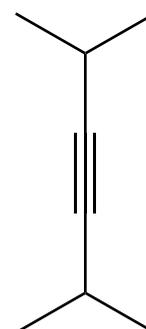


3.2) 2 stereoisomeri (cis e trans)

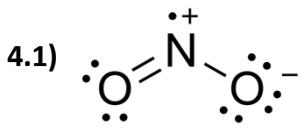
3.3) Isomero trans:



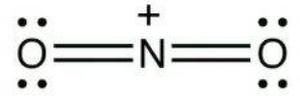
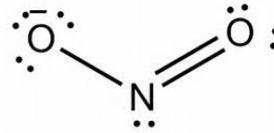
3.4)



Esercizio 4: Chimica dell'azoto



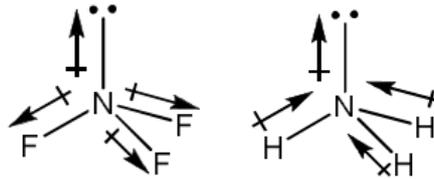
4.2) NO_2 : Angolare planare
 NO_2^- : Angolare planare
 NO_2^+ : Lineare



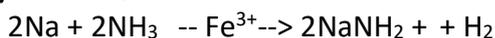
4.3) Il silicio appartiene al 3° periodo e quindi è un atomo che può raggiungere l'ipervalenza. Il lone pair dell'azoto può sovrapporsi con gli orbitali d del silicio stabilizzando complessivamente la molecola e il requisito per questa sovrapposizione è che l'orbitale di non legame dell'azoto sia parallelo all'orbitale d del silicio, ovvero che la molecola sia trigonale planare e quindi con un angolo di legame di 120°

4.4) Gli orbitali 2p del fluoro di non legame si sovrappongono con l'orbitale vuoto p del boro e di conseguenza il legame B-F avrà un carattere parziale di doppio legame, rendendo quindi molto più forte il legame rispetto al legame N-F

4.5) L' NH_3 è capace di fare legami a idrogeno al contrario di NF_3 e ciò rispecchia i valori termodinamici delle due sostanze: la temperatura di ebollizione di NH_3 è molto maggiore di quella di NF_3 e inoltre nella molecola del NF_3 il lone pair contribuisce al momento dipolare in verso contrario rispetto ai dipoli dei legami N-F, mentre nell'ammoniaca il verso si mantiene e il momento dipolare aumenta.



4.6) $\text{Na} \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$



Esercizio 5: Seconda legge della termodinamica

5.1 $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$; $\Delta S_{\text{ambiente}} < 0$

5.2 $\Delta S_{\text{sistema}} = n \cdot R \cdot \ln(V_f/V_i) = 3 \cdot 8.31 \cdot \ln 3 = 27.39 \text{ J/K}$

5.3 $\Delta S_{\text{ambiente}} = - (q/T) = W/T = - p_{\text{esterna}} \cdot \Delta V/T = - 1.013 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-2} / 288.15 = - 7.03 \text{ J/K}$

5.4 $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 27.39 \text{ J/K} - 7.03 \text{ J/K} = 20.36 \text{ J/K}$

5.5 Passa da gas a solido

5.6 Passa da gas a liquido e poi da liquido a solido

5.7 Utilizzando l'equazione di Clausius-Clapeyron tra i 2 punti del confine di fase solido-gas:

$$\ln \frac{Pv_2}{Pv_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) ; \Delta H = 26.148 \text{ kJ/mol}$$

5.8 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$

$$\Delta H^\circ = 172.45 \text{ kJ/mol} ; \Delta S^\circ = 175.79 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 120 \text{ kJ/mol} > 0 \text{ quindi la } K_{\text{eq}} \text{ è minore di 1}$$

5.9 Se $K = 1$ allora $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0$, ovvero $\Delta H^\circ = T \Delta S^\circ$; risolvendo si ottiene che $T = 981 \text{ K}$

Esercizio 6: Chimica dei complessi; Cadmio e Piombo

6.1 $s \cdot (2s)^2 = K_{ps} = 5.9 \cdot 10^{-15}$; $s = \text{solubilità} = (5.9 \cdot 10^{-15} / 4)^{1/3} = 1.138 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

6.2 $[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}} = 10^{-2} \text{ M}$; $s = [\text{Cd}^{2+}] = (5.9 \cdot 10^{-15} / (0.01 \cdot 0.01)) = 5.9 \cdot 10^{-11} \text{ M}$

6.3 $\text{solubilità} = \frac{1}{2} [\text{OH}^-] = [\text{Cd}]_{\text{totale}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{CN})^+] + [\text{Cd}(\text{CN})_2] + [\text{Cd}(\text{CN})_3^-] + [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]$

$\frac{1}{2} [\text{OH}^-] = (1 + K_1[\text{CN}^-] + K_1K_2[\text{CN}^-]^2 + K_1K_2K_3[\text{CN}^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{CN}^-]^4) [\text{Cd}^{2+}]$

$\frac{1}{2} [\text{OH}^-] = (1 + K_1[\text{CN}^-] + K_1K_2[\text{CN}^-]^2 + K_1K_2K_3[\text{CN}^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{CN}^-]^4) K_{ps} / [\text{OH}^-]^2$

$[\text{OH}^-] = 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{Solubilità} = s = \frac{1}{2} [\text{OH}^-] = 2.40 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

6.4 $[\text{OH}^-] = [(K_{ps} \cdot 2 \cdot (1 + K_1K_2K_3K_4[\text{CN}^-]^4))^{1/3}] = 4.48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$s = \text{solubilità} = \frac{1}{2} [\text{OH}^-] = 2.24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $E\% = [(2.40 - 2.24) / 2.40] \cdot 100 = 6.67 \%$

6.5 $[\text{Pb}^{2+}] = 83 \mu\text{g} / (207.2 \text{ g/mol} \cdot 0.10 \text{ L}) = 4.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Consideriamo il seguente equilibrio: $[\text{Ca}(\text{Y})]^{2-} + \text{Pb}^{2+} \Rightarrow [\text{Pb}(\text{Y})]^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ $K' = \frac{K_{Pb}}{K_{Ca}} = 10^{7.3}$

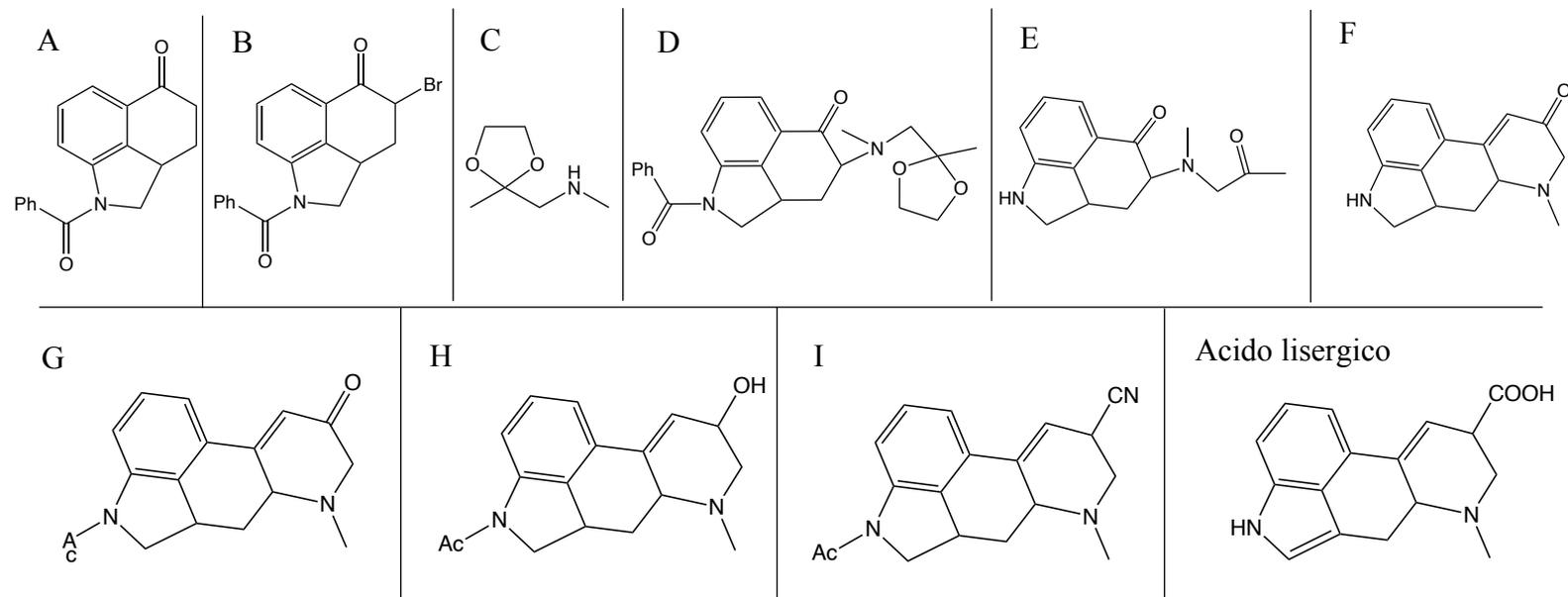
Dato che c'è una forte complessazione e un eccesso di ioni calcio rispetto all'EDTA, l'EDTA è completamente legato o al Ca o al Pb; inoltre visto che $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-} \ll [\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ la concentrazione di Ca^{2+} e $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ è pressoché identica a quella iniziale nella soluzione modello.

Quindi: $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-} / [\text{Pb}^{2+}] = K' [\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-} / [\text{Ca}^{2+}] = 8.0 \cdot 10^6$

6.6 $[\text{A}]_{\text{finale}} = 0.4 [\text{A}]_0 = [\text{A}]_0 e^{-k \cdot 2 \text{ ore}} \rightarrow k = 0.458 \text{ h}^{-1} \rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k = 1.51 \text{ h}$

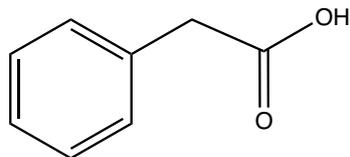
Esercizio 7: Sintesi organica: L'acido lisergico

7.1) Vedi sotto; 7.2) Si può trattare l'acido lisergico con SOCl_2 e di seguito con NHET_2 (Et = CH_3CH_2 -)



Esercizio 8: Spettri IR-NMR-MS

8.1) $\text{X} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$



8.2) $\text{Y} = \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$

