

# Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2014

## Fase Nazionale – Problemi a risposta aperta

Frascati, 30 maggio 2014

Cerca di risolvere il maggior numero di quesiti. Rispondi anche parzialmente alle domande. Tutto ciò che è chimicamente corretto sarà valutato.

### Esercizio 1

Disegnare e analizzare le conformazioni limite (sfalsate ed eclissate) del glicole etilenico, conseguenti alla rotazione intorno al legame C1-C2, inserendole nel grafico delle variazioni di energia potenziale e discutendone lo stato energetico relativo prevedibile.

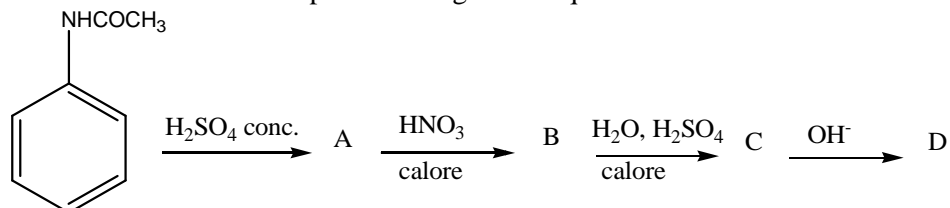
*N.b. Il caso specifico prevede considerazioni aggiuntive rispetto a quelle normalmente utilizzate nell'analisi conformazionale.*

### Esercizio 2

Un composto X ha formula molecolare  $C_6H_{12}O_3$  e il suo spettro IR mostra un forte picco di assorbimento a  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Se viene trattato con iodio in soluzione acquosa basica, dà un precipitato giallo. Non reagisce con il reattivo di Tollens, a meno che non venga precedentemente posto in soluzione acquosa con una goccia di acido solforico. Il suo spettro  $^1\text{H NMR}$  contiene un singoletto a  $\delta$  2,1 (3H), un doppietto a  $\delta$  2,7 (2H), un singoletto a  $\delta$  3,2 (6H) e un tripletto a  $\delta$  4,5 (1H). Proporre una struttura plausibile per il composto X commentando anche le evidenze mostrate.

### Esercizio 3

L'acetanilide è stata sottoposta alla seguente sequenza di reazioni:



Scrivere le strutture del prodotto e degli intermedi.

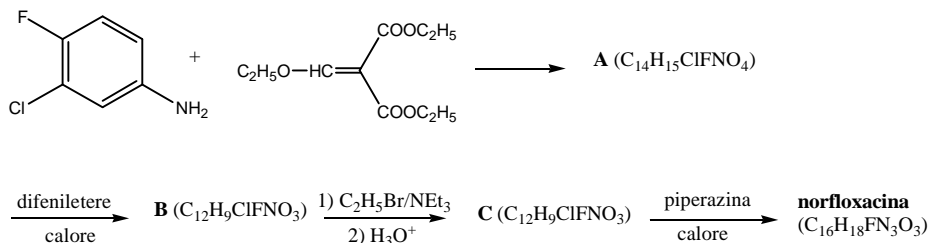
### Esercizio 4

Il carbonile è uno dei gruppi funzionali più interessanti da analizzare tramite spettroscopia IR. Analizzando i diversi composti carbonilici, si osserva che i relativi assorbimenti si collocano in una zona compresa tra circa  $1600$  e  $1850\text{ cm}^{-1}$ . Le differenze di assorbimento risultano particolarmente ampie quando si confrontano le ammidi, il cui carbonile assorbe a intorno a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , con gli alogenuri acilici, il cui carbonile assorbe intorno a  $1850\text{ cm}^{-1}$ . Tenendo conto della relazione fondamentale della spettroscopia IR, che lega la frequenza di assorbimento (o meglio il numero d'onda) alla costante di forza del legame ( $k$ ) e alla massa ridotta dell'oscillatore ( $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ ), e sulla base di ragionamenti correlati ai diversi sostituenti al carbonile, proporre una spiegazione per il differente comportamento dei due gruppi funzionali.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

### Esercizio 5

La norfloxacin è un farmaco antibatterico che appartiene alla classe dei fluorochinoloni, utile per il trattamento delle infezioni urinarie. Interagisce con gli enzimi DNA girasi e DNA topoisomerasi IV, coinvolti nel meccanismo di replicazione del DNA batterico, e per tale motivo è considerato un farmaco selettivo. La sua sintesi parte dalla 3-cloro-4-fluoroanilina e prevede la serie di passaggi riportati sotto. Sulla base delle condizioni di reazione e delle informazioni presenti individuare le strutture della norfloxacin e degli intermedi sintetici A-C.



### Esercizio 6

Il pirazolo (1,2-diazolo) è un composto eterociclico aromatico formalmente derivato dal pirrolo per sostituzione di un gruppo CH con un atomo di N.

- Scrivere le possibili strutture di risonanza del pirazolo.
- Fornire una plausibile spiegazione per la maggiore basicità del pirazolo rispetto al pirrolo.
- Sulla base di un'analisi retrosintetica proporre 2 metodi sintetici per la preparazione del pirazolo [aiuto: 1° metodo: utilizzare composti carbonilici quali possibili precursori; 2° metodo: utilizzare reazioni di ciclo addizione 1,3-dipolare].

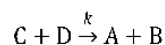
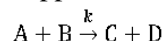
### Esercizio 7

La piridina mostra nel suo spettro  $^1\text{HNMR}$  tre segnali a  $\delta$  7,4, 7,8 e 8,6.

- Commentare la presenza di soli tre segnali pur avendo la piridina 5 idrogeni.
- Sulla base di considerazioni strutturali proporre un ragionamento per cercare di attribuire i tre valori ai rispettivi idrogeni.
- Spiegare la bassa reattività della piridina verso la sostituzione elettrofila aromatica.
- Fornire una spiegazione per giustificare la minore basicità della piridina ( $pK_b \approx 8.8$ ) rispetto al suo analogo saturo piperidina ( $pK_b \approx 2.9$ ).

### Esercizio 8

Supponiamo che una certa reazione  $A + B \rightarrow C + D$  sia descritta dal meccanismo:



Supponiamo ancora che le due reazioni elementari abbiano la stessa costante cinetica, e che inizialmente siano presenti solo A e B alla stessa concentrazione  $c_0$ . In queste condizioni, quale sarà la dipendenza dal tempo delle concentrazioni delle quattro specie A, B, C, D?

### Esercizio 9

4,00 mol di azoto ( $C_{p,m} = 29,125 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) vengono riscaldate da 0,0 a 100,0 °C alla pressione costante di 2,00 atm. Di quanto varia l'entropia del sistema? (Si consideri costante la capacità termica molare)

### Esercizio 10

Per una certa reazione  $A \rightarrow B$ , la costante di equilibrio raddoppia quando la temperatura passa da 20,0 °C a 50,0 °C. Determinare il  $\Delta H^\circ$  di reazione. (Si considerino costanti  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ )

### Esercizio 11

Di una certa reazione  $A \rightarrow \text{Prodotti}$  si conoscono i seguenti dati: 1) la reazione segue una cinetica del primo ordine; 2) l'energia di attivazione è di 30 kJ mol $^{-1}$ ; 3) a 25 °C il tempo di dimezzamento è di 10,0 secondi. Si calcoli il tempo necessario perché, alla temperatura di 50 °C, la concentrazione di reagente si riduca al 5% del suo valore iniziale.

### Esercizio 12

Gli stati di una "particella nella scatola bidimensionale" sono caratterizzati da due numeri quantici,  $n_1$  e  $n_2$ , che assumono indipendentemente valori interi positivi. Se la scatola è quadrata, le energie corrispondenti sono:

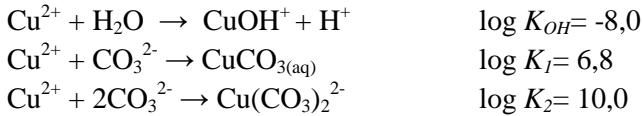
$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8\pi m L^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

Costruire una tabella (in unità di  $h^2/8mL^2$ ) dei livelli energetici per valori dei numeri quantici da 1 fino a 4, e indicarne la degenerazione.

### Esercizio 13

Determinare la percentuale di Cu(II) nelle varie specie complesse in un fiume a pH=8.0, con concentrazione totale di carbonato  $C_L=2 \cdot 10^{-3}$  M ( $pK_{A1}=6,3$ ,  $pK_{A2}=10,3$ ). La concentrazione totale del rame nel fiume è  $C_M = 5 \cdot 10^{-8}$  M.

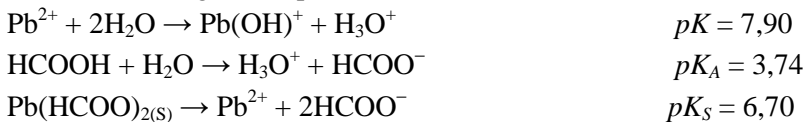
Considerare i seguenti equilibri:



### Esercizio 14

Calcolare la solubilità in acqua a 25° C di  $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ .

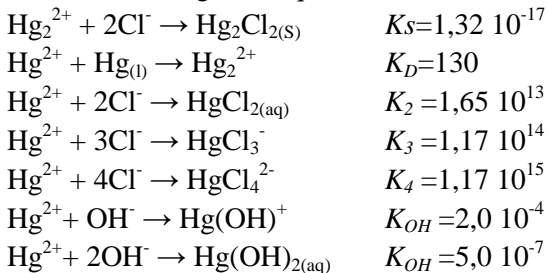
Considerare i seguenti equilibri:



### Esercizio 15

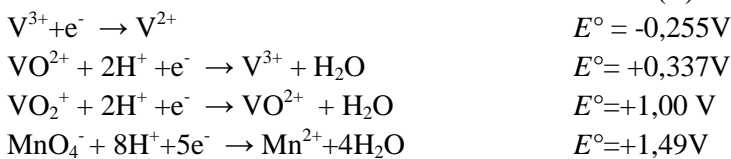
Calcolare la concentrazione totale di mercurio disciolto in una soluzione 1M KCl, contenente  $\text{Hg}_{(l)}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$ .

Considerare i seguenti equilibri:



### Esercizio 16

Si consideri la titolazione di una soluzione 0.05 M di V(II) con  $\text{KMnO}_4$  a pH = 1. Le semireazioni sono:

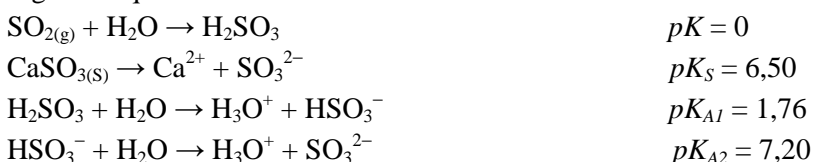


Calcolare:

a) Il potenziale al I punto equivalente e la concentrazione di  $\text{V}^{2+}$ ; b) Il potenziale al II punto equivalente e la concentrazione di  $\text{V}^{3+}$ ; c) Il potenziale al III punto equivalente e la concentrazione di  $\text{VO}^{2+}$

### Esercizio 17

Calcolare la solubilità di  $\text{CaSO}_3$  in soluzione acquosa equilibrata con  $\text{SO}_{2(\text{g})}$  a  $10^{-2}$  atm. Considerare i seguenti equilibri:



### Esercizio 18

Indicare con una croce i composti aromatici:

