

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2014
Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta

Frascati, 30 maggio 2014

Chimica organica

Esercizio 1

Le conformazioni sfalsate gauche, nelle quali c'è la possibilità di formare legami idrogeno e quindi di stabilizzare la molecola, risultano più stabili della conformazione sfalsata anti dove la formazione del legame a idrogeno è impossibile. Allo stesso modo, la conformazione eclissata dove i due -OH sono vicinali risulta più stabile di quella eclissata con i due -OH più distanti.

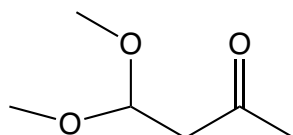
Esercizio 2

$C_6H_{12}O_3$ Insaturazioni = 1 \rightarrow Carbonile (1720 cm^{-1})

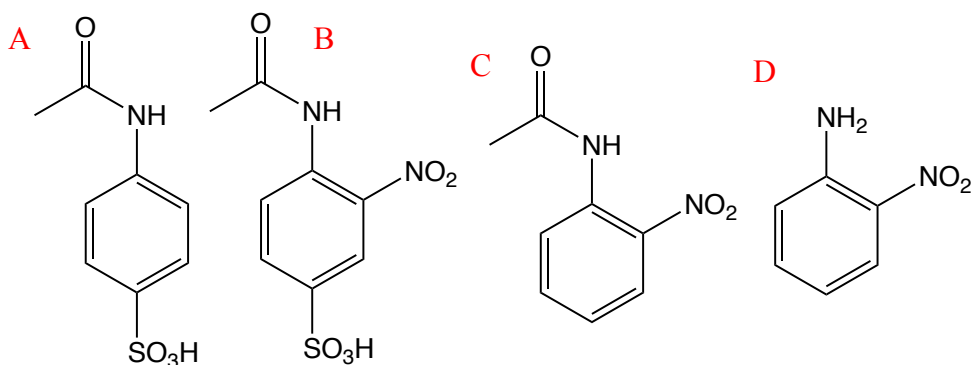
I_2/OH^- \rightarrow Reazione aloformica con ppt giallo CHI_3 \rightarrow Presenza di un metilchetone

In ambiente acido si forma un aldeide \rightarrow Presenza di un gruppo acetalico o emiacetalico

Utilizzando queste informazioni e le informazioni NMR fornite possiamo determinare la struttura:



Esercizio 3



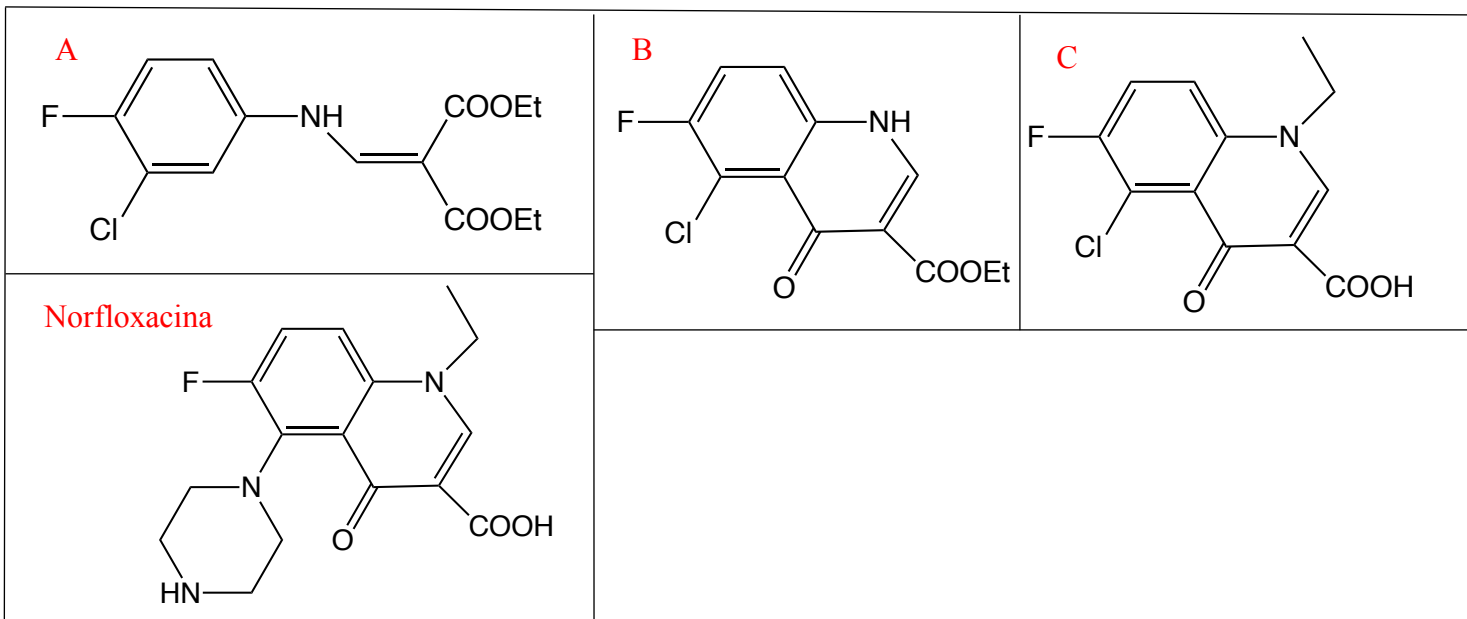
Esercizio 4

I 2 differenti sostituenti al carbonile (-Cl e -NH₂) esercitano effetti elettronici induttivi e di risonanza che influenzeranno in maniera differente la costante k di legame del carbonile. In particolare:

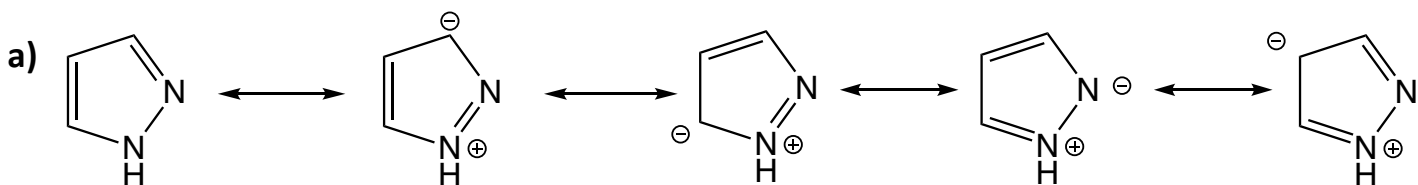
L'effetto induttivo elettron-attrattore tende a far aumentare la costante di forza k di legame, mentre l'effetto elettron-donatore di risonanza la fa diminuire.

Nel caso dell'ammide l'effetto di risonanza è preponderante, al contrario di quanto accade per gli alogenuri acilici (cloruri nel caso più generale). Questo è motivato dal fatto che l'orbitale p del cloro si sovrappone scarsamente con l'orbitale π^* del C=O (essendo i 2 orbitali di energie e di dimensioni ben differenti) mentre l'orbitale p dell'azoto si sovrappone molto meglio con l'orbitale π^* del C=O (essendo entrambi 2p e essendo più vicini di energia)

Esercizio 5



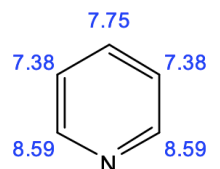
Esercizio 6



- a) Protonando il pirrolo si rompe l'aromaticità del ciclo, mentre il pirazolo può essere protonato sull'azoto sp^2 senza rompere l'aromaticità e quindi risulta molto più basico.
- b) Usando carbonili: Idrazina + aldeide malonica a pH 5
Usando la reazione di cicloadizione: diazometano + acetilene

Esercizio 7

- a) Avendo un piano di simmetria i 2 idrogeni in posizione 2 e 3 sono equivalente ai protoni in posizione 5 e 6.
- b) Bisogna sia considerare gli effetti induttivi che esercita l'azoto sui carboni del ciclo sia gli effetti di risonanza che esercita il lone pair dell'azoto sui carboni del ciclo. Dalle strutture di risonanza si nota che si delocalizzano cariche positive in posizioni 2, 4 e 6. Inoltre i carboni in posizione 2 risentono anche dell'effetto induttivo di elettrone-attrazione dell'azoto, quindi avranno un chemical shift più alto.
- c) La piridina è un anello poco reattivo verso le SEAr; per farlo reagire bisogna attivarlo utilizzando un ossidante e trasformando la piridina in N-ossipiridina.
- d) Un azoto sp^2 risulta meno acido di un azoto sp^3 perché essendo più elettronegativo la base coniugata risulta maggiormente destabilizzata (il catione viene destabilizzato dalla maggiore elettronegatività del azoto sp^2 rispetto all'azoto sp^3)



Esercizio 18

Aromatici: 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16

Chimica fisica

Esercizio 8

$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] - k[C][D]$. Essendo $[A] = [B] = c_0 - x$ ed $x = [C] = [D]$ otteniamo che:

$$\frac{d[C]}{dt} = k(c_0 - x)^2 - kx^2 = k((c_0 - x)^2 - x^2) = k(c_0^2 - 2xc_0) = kc_0(c_0 - 2x)$$

Sappiamo inoltre che:

$$\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

Essendo che $[A] = [B] = (c_0 - x)$ avremo che:

$$\frac{d(c_0 - 2x)}{dt} = \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} = -2 \cdot \frac{d[C]}{dt} = -2 \cdot k \cdot c_0 (c_0 - 2x)$$

Risolviamo l'equazione differenziale con $t_{iniziale} = 0$:

$$\int_0^t \frac{d(c_0 - 2x)}{(c_0 - 2x)} dx = -2C_0k \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{(c_0 - 2x)}{c_0} = -2C_0kt$$

Infine otteniamo che, essendo $[A] = [B]$ e $[C] = [D]$, avremo che

$$[A] = [B] = 0.5 \cdot C_0 \cdot e^{-2ktC_0}$$

$$[C] = [D] = 0.5C_0 - 0.5C_0e^{-2ktC_0} = 0.5C_0(1 - e^{-2ktC_0})$$

Per confermare il risultato si può fare il bilancio di materia:

$$[A] + [B] + [C] + [D] = C_0 \cdot e^{-2ktC_0} + C_0 - C_0e^{-2ktC_0} = C_0 \rightarrow \text{Corretto}$$

Esercizio 9

Trasformazione isobara: $\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln(T_2/T_1) = 4 \cdot 29.125 \cdot \ln(373.15/273.15) = 36.34 \text{ J/K}$

Esercizio 10

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln 2 = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \Delta H = 18.189 \text{ kJ}$$

Esercizio 11

Troviamo la K a 25°C attraverso il $t_{1/2}$: $k = \ln(2) / t_{1/2} = 0.069 \text{ s}^{-1}$

Attraverso l'equazione di Arrhenius troviamo la K a 50° : $\ln(k_1/k_2) = -\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2} \rightarrow k_2 = 0.176 \text{ s}^{-1}$

Attraverso la k_2 troviamo il tempo necessario perché la concentrazione di reagente si riduca al 5% del suo valore iniziale: $[A]_f = 0.05 [A]_o = [A]_o e^{-kt} \rightarrow t = 17 \text{ secondi}$

Esercizio 12

Valore di n_1	Valore di n_2	Energia ($h^2/8mL^2$)	Valore di n_1	Valore di n_2	Energia ($h^2/8mL^2$)
1	1	2	3	1	10
1	2	5	3	2	13
1	3	10	3	3	18
1	4	17	3	4	25
2	1	5	4	1	17
2	2	8	4	2	20
2	3	13	4	3	25
2	4	20	4	4	32

Chimica analitica

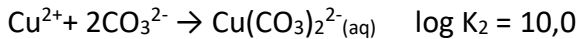
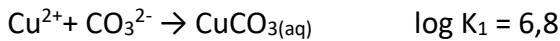
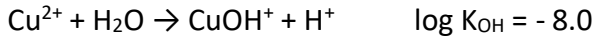
Esercizio 13

DATI

1. $\text{pH} = 8, [\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ M}$

2. $[\text{Cu}]_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

3. $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



SVOLGIMENTO

Dato il pH possiamo determinare la $[\text{CO}_3^{2-}]$ libera dalle pka:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (\text{trascuro } \text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}: [\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{Cu}^{2+}])$$

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} = 0.00489$$

Risoliamo l'equazione ottenendo:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 9.78 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 1.95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Ora possiamo trovare le frazioni del metallo in ogni specie:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{CuCO}_3] + [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}]} = \frac{1}{1 + k_1[\text{CO}_3^{2-}] + K_2[\text{CO}_3^{2-}]^2} = 0.01546$$

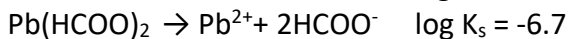
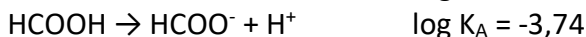
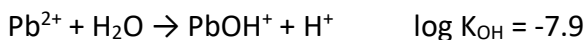
$$a_{\text{CuOH}^+} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.01546$$

$$a_{\text{CuCO}_3} = \frac{[\text{CuCO}_3]}{[\text{Cu}]_{\text{tot}}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]K_1}{[\text{Cu}]_{\text{tot}}} = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{Cu}]_{\text{tot}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]K_1}{[\text{Cu}]_{\text{tot}}} = a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot K_1 = 0.954$$

$$a_{\text{Cu}(\text{CO}_3)_2} = \frac{[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]}{[\text{Cu}]_{\text{tot}}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2 K_2}{[\text{Cu}]_{\text{tot}}} = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{Cu}]_{\text{tot}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2 K_2}{[\text{Cu}]_{\text{tot}}} = a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2 \cdot K_2 = 0.01508$$

Esercizio 14

DATI



SVOLGIMENTO

Impostiamo il bilancio su tutte le specie formate dal sale:

$$2[\text{Pb}^{2+}] + 2[\text{PbOH}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] \quad (\text{da } 2[\text{Pb}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{HCOO}^-]_{\text{tot}})$$

Esprimiamo tutte le concentrazioni in funzione di $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{HCOO}^-]$ e $[\text{H}^+]$:

$$2[\text{Pb}^{2+}] + 2 \cdot 10^{-7.9} \cdot [\text{Pb}^{2+}]/[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOO}^-][\text{H}^+] / 10^{-3.74}$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{HCOO}^-]^2 = 10^{-6.7}$$

Essendo il sale poco solubile possiamo approssimare $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ e risolvere il sistema di equazioni:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HCOOH}] = 4.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{HCOO}^-] = 7.66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}(\text{OH})^+] = 4.28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$s = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Esercizio 15

DATI

$$[\text{Cl}]_{\text{tot}} = 1 \text{ M}$$

$$? = [\text{Hg}] \text{ in soluzione} = [\text{Hg}_2^{2+}] + [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}] + [\text{HgOH}^+] + [\text{Hg}(\text{OH})_2]$$

SVOLGIMENTO

Data la bassissima solubilità di Hg_2Cl_2 e l'eccesso di KCl possiamo approssimare che $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$; inoltre possiamo approssimare che il KCl è in largo eccesso rispetto al Hg^{2+} e quindi $[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 1 \text{ M}$.

$$\text{Da questo valore ricaviamo } [\text{Hg}_2^{2+}] = 1.32 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

$$\text{Da questo valore ricaviamo } [\text{Hg}^{2+}] = 1.015 \cdot 10^{-19} \text{ M}$$

Dai valori di $[\text{OH}^-]$, $[\text{Hg}_2^{2+}]$ e $[\text{Cl}^-]$ ricaviamo tutte le concentrazioni dei complessi:

$$[\text{HgCl}_2] = 1.67 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad [\text{HgOH}^+] = 2 \cdot 10^{-30} \text{ M} \quad [\text{HgCl}_4^{2-}] = 1.187 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}_3^-] = 1.187 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{Hg}(\text{OH})_2] = 5 \cdot 10^{-40} \text{ M}$$

Di conseguenza avremo che:

$$\text{Mercurio in soluzione} = 1.3224 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Esercizio 16

DATI

$$[\text{V}^{2+}]_{\text{tot}} = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$$

? = potenziali e concentrazioni ai punti equivalenti

SVOLGIMENTO

Primo punto equivalente: $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{V}^{3+}]$ e $[\text{V}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-]$:

$$E = E^{\circ}_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}} - 0.059 \log [\text{V}^{2+}]/[\text{V}^{3+}]$$

$$5E = 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 0.059 \log [\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8$$

$$6E = E^{\circ}_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}} + 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0.059 \log [\text{H}^+]^8 = 6.723 \text{ V} \rightarrow E = 6.723 \text{ V}/6 = 1.12 \text{ V}$$

Sapendo che:

$$1.12 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}} - 0.059 \log [\text{V}^{2+}]/[\text{V}^{3+}] \text{ e che } [\text{V}^{2+}] + [\text{V}^{3+}] = 0.025 \text{ M avremo che:}$$

$$[\text{V}^{2+}] = 1.2375 \cdot 10^{-25} \text{ M e } [\text{V}^{3+}] = 0.025 \text{ M}$$

Secondo punto equivalente: $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{VO}^{2+}]$ e $[\text{V}^{3+}] = [\text{MnO}_4^-]$:

$$E = E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{V}^{3+}} - 0.059 \log [\text{V}^{3+}]/[\text{VO}^{2+}][\text{H}^+]^2$$

$$5E = 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 0.059 \log [\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8$$

$$6E = E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{V}^{3+}} + 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0.059 \log [\text{H}^+]^{10} = 7.197 \text{ V} \rightarrow E = 7.197 \text{ V}/6 = 1.2 \text{ V}$$

Sapendo che:

$$1.2 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{V}^{3+}} - 0.059 \log [\text{V}^{3+}]/[\text{VO}^{2+}][\text{H}^+]^2 \text{ e che } [\text{VO}^{2+}] + [\text{V}^{3+}] = 0.025 \text{ M avremo che:}$$

$$[\text{V}^{3+}] = 5.9 \cdot 10^{-19} \text{ M e } [\text{VO}^{2+}] = 0.025 \text{ M}$$

Terzo punto equivalente: $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{VO}_2^+]$ e $[\text{VO}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-]$:

$$E = E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+} - 0.059 \log [\text{VO}^{2+}]/[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2$$

$$5E = 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 0.059 \log [\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8$$

$$6E = E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+} + 5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0.059 \log [\text{H}^+]^{10} = 7.86 \text{ V} \rightarrow E = 7.86 \text{ V}/6 = 1.31 \text{ V}$$

Sapendo che:

$$1.31 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+} - 0.059 \log [\text{VO}^{2+}]/[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2 \text{ e che } [\text{VO}^{2+}] + [\text{VO}_2^+] = 0.025 \text{ M avremo che:}$$

$$[\text{VO}^{2+}] = 1.3925 \cdot 10^{-11} \text{ M e } [\text{VO}_2^+] = 0.025 \text{ M}$$

Esercizio 17

DATI

$$p\text{SO}_2 = 10^{-2} \text{ atm}$$

$$? = \text{solubilità} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{tot}}$$

SVOLGIMENTO

Attraverso le pka esprimiamo $[\text{SO}_3^{2-}]$ in funzione di $[\text{H}^+]$ e di $p\text{SO}_2$:

Impostiamo il bilancio su tutte le specie formate dal sale:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HSO}_3^-] + 10^{-2} \text{ M} + [\text{SO}_3^{2-}] = 0.01 \text{ M} + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{H}^+] [\text{SO}_3^-] 10^{7.2}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-10.97} / [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-6.5}$$

Risolviamo il sistema e otteniamo:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.1016 \text{ M} = s \quad [\text{H}^+] = 1.86 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 3.11 * 10^{-6} \text{ M} \quad [\text{HSO}_3^-] = 9.17 * 10^{-2} \text{ M}$$