

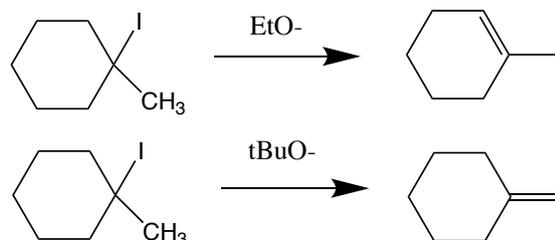
Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2016
Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta
Frascati, 21 maggio 2016

Chimica organica

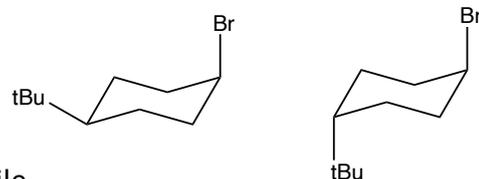
Esercizio n° 1

A) La reazione in gioco è una reazione E₂ (eliminazione bimolecolare). E' una reazione che richiede uno specifico requisito conformazionale tra il gruppo uscente e il protone rimosso dalla base: questi due devono trovarsi in conformazione anti-periplanare, ovvero che i legami C-H e C-X (X= gruppo uscente) siano paralleli e rivolti verso facce opposte della molecola. Prendendo in considerazione il nostro composto di partenza notiamo che il gruppo uscente e l'idrogeno legato al carbonio terziario non possono assumere una conformazione anti-periplanare (essendo bloccata la loro conformazione cis). Di conseguenza l'eliminazione avverrà dall'unica parte possibile, ovvero quella meno sostituita.

B) Essendo il tertbutossido una base molto ingombrata la deprotonazione dell'idrogeno sull'anello è stericamente impedita e di conseguenza rimuoverà l'idrogeno più accessibile, ovvero quello metilico

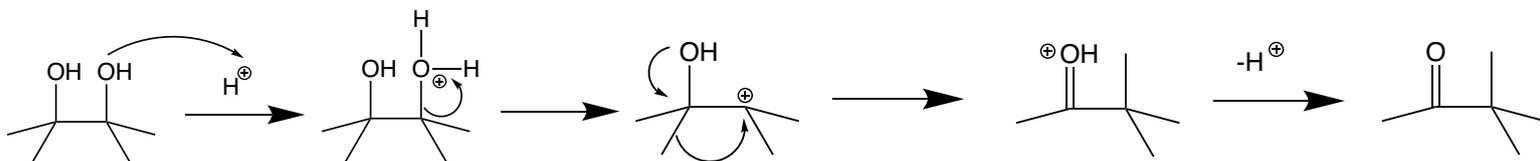


C) L'isomero cis darà eliminazione più velocemente perché, visto che il gruppo uscente deve stare in posizione assiale, nell'isomero cis il tertbutile è in posizione equatoriale mentre in quello trans è in posizione assiale, molto più instabile a causa della tensione sterica tra gli idrogeni assiali e i metili del tertbutile.

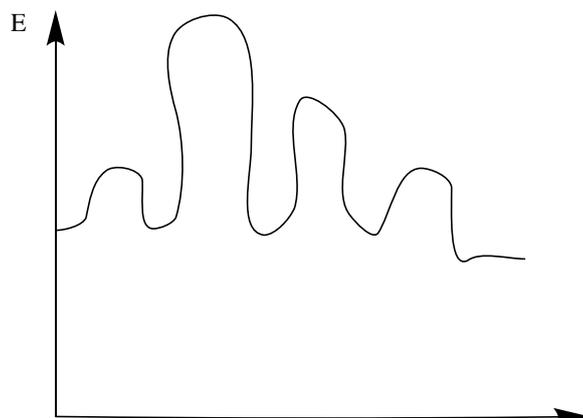


Esercizio n° 2

A) Il meccanismo della trasposizione pinacolica:



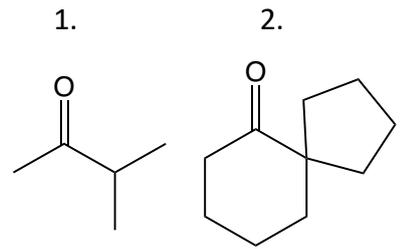
B) Esaminiamo i 4 passaggi: 2 di questi sono scambi di protoni, di conseguenza non saranno gli stadi cineticamente determinanti perché richiedono una bassa energia di attivazione. Tra la formazione del carbocatione e la formazione dell'intermedio ossonio, quest'ultimo risulta molto più stabile dato l'effetto coniugativo del doppietto libero dell'ossigeno con l'orbitale p vuoto del carbonio; lo stadio cineticamente determinante della reazione sarà quindi la formazione del carbocatione.



C) Nel 2 non c'è scelta; i due dioli sono uguali e quindi il percorso della reazione è univoco. Nel primo, invece, bisogna fare diverse considerazioni;

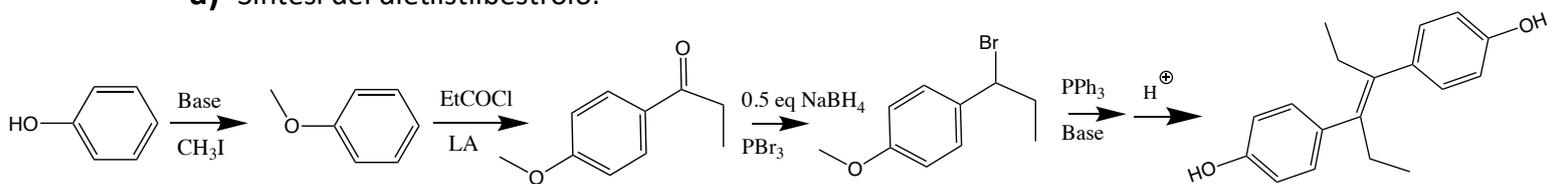
Il protone attacca l'alcol terziario rispetto a quello secondario data la maggiore stabilità del carbocatione che si verrà a formare.

Il metile migra meglio dell'idrogeno a causa della sua capacità di tenere meglio la carica positiva (prodotto cinetico) tuttavia la migrazione dell'idrogeno porta alla formazione di un chetone, molto più stabile di un'aldeide (prodotto termodinamico). Essendo in H_2SO_4 la reazione è completamente reversibile, di conseguenza si formerà il prodotto termodinamico, ovvero il chetone.

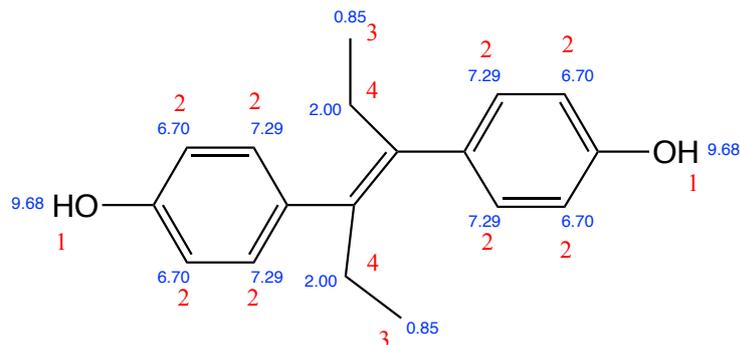


Esercizio n° 3

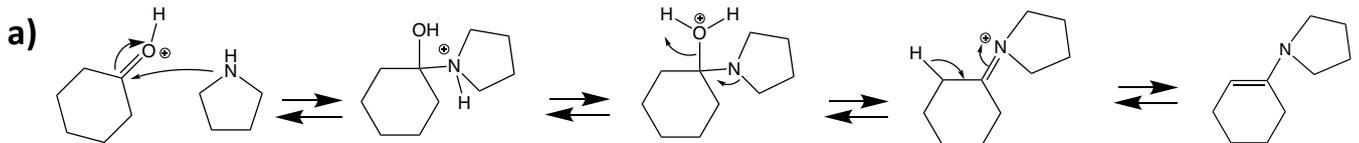
a) Sintesi del dietilstilbestrolo:



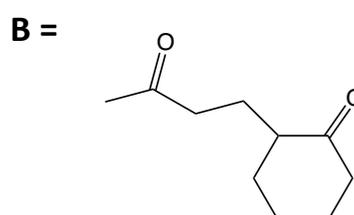
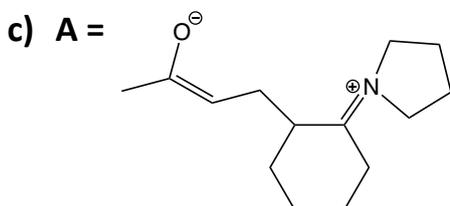
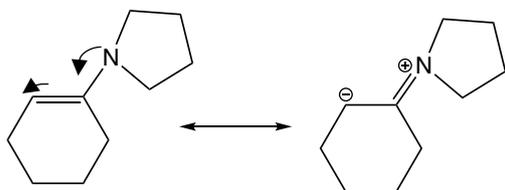
b) Spettro 1H NMR (in blu chemical shift, in rosso le molteplicità):



Esercizio n° 4

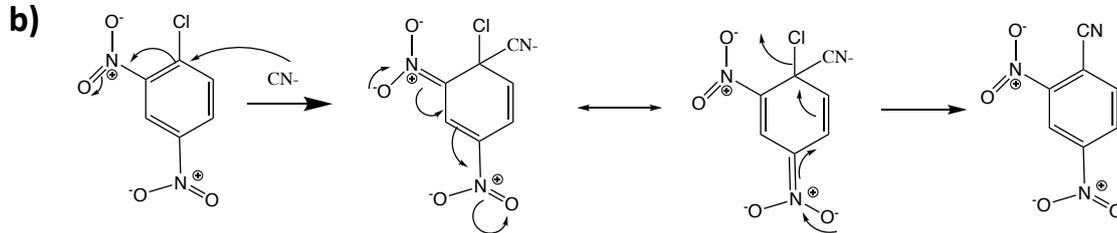


b) Il carbonio nucleofilo è quello in beta all'azoto



Esercizio n° 5

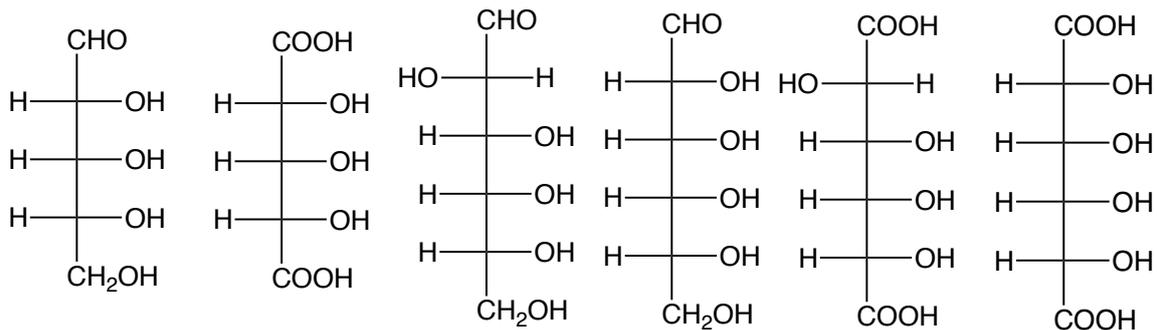
a) La presenza dei gruppi elettronattrattori in posizione orto e para rispetto al gruppo uscente favorisce la sostituzione nucleofila aromatica perché la loro presenza permette di disperdere la carica negativa stabilizzando l'intermedio di reazione (intermedio di Meisenheimer).



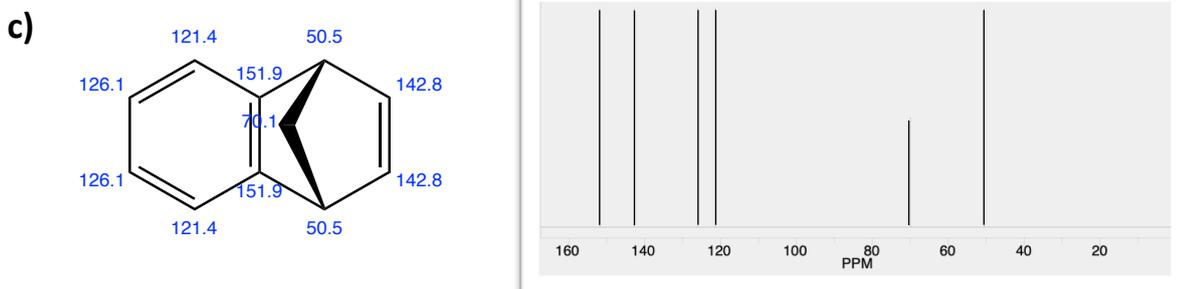
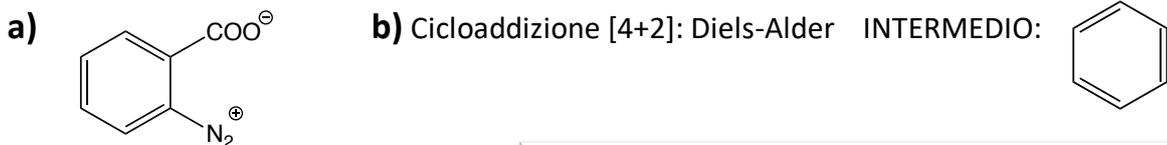
c) L'acidità dell'acido 2,4-dinitrobenzoico è maggiore dell'acidità dell'acido benzoico a causa della capacità dei gruppi nitro di stabilizzare la nuvola elettronica distribuita sui due ossigeni della base coniugata, il carbossilato; più la base coniugata di una specie risulta stabile, più l'acidità di quella specie sarà maggiore.

Esercizio n° 6

In ordine da 1 a 6:



Esercizio n° 7



Il composto presenta un piano di simmetria che taglia a metà la molecola in due parti uguali: di conseguenza i segnali dei C saranno 6 e non 11. Inoltre si può notare come i chemical shift dei carboni sp^2 siano molto maggiori dei chemical shift dei carboni sp^3 .

Esercizio n° 8

- a) Nel trimetoprim lo ione che si formerà con più probabilità è lo ione positivo a causa della basicità dei gruppi amminici che in ambiente acido diventano $R-NH_3^+$
Nell'acido acetilsalicilico lo ione che si formerà con più probabilità è lo ione negativo a causa dell'acidità del gruppo carbossilico che in ambiente basico diventa $R-COO^-$
Nel composto 1 lo ione che si formerà con più probabilità è lo ione negativo a causa dell'acidità dei gruppi $-CH_2$; essi infatti quando si deprotonano formano un composto con carattere fortemente aromatico (26 e-) e di conseguenza molto stabile.
- b) 5 cariche $\rightarrow m/z = 11812 \text{ Da}/5 = 2362.4$
7 cariche $\rightarrow m/z = 11812 \text{ Da}/7 = 1687.4$
8 cariche $\rightarrow m/z = 11812 \text{ Da}/8 = 1476.5$
- c) $MM = m/z * z = 588.5 * 7 = 4119.5 \text{ Da}$

Chimica fisica

Esercizio n° 9

Dati

Solubilità A = 1.76 g/kg

msoluzione = 50 g

$m_{A\text{iniziale}} = 103 \text{ mg}$

$m_{B\text{iniziale}} = 1035 \text{ mg}$

? = $K_{eq} A + P \rightarrow AP$

Svolgimento

Calcoliamo inizialmente la solubilità molare di A in alcol:

$$s = m / MM = 1.76 \text{ g} / (178 \text{ g/mol}) = 9.9 * 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

Trasformiamo le masse prima in numero di moli dividendole per la massa molare e di seguito convertiamo le moli in molalità. Queste le inseriamo nella tabella IΔF:

	A	P	AP
I	0.01157	0.09	0
Δ	- x	- x	+ x
F	0.01157- x	0.09 - x	x

Sappiamo inoltre che, essendo presente del solido in equilibrio con A, la soluzione è satura di A, quindi $[A]_{eq} = 9.9 * 10^{-3} \text{ m} = 0.01157 - x$. Risolviamo l'equazione e troviamo che:

$x = 0.00167 \text{ m}$. Segue che:

$$[A]_{eq} = 9.9 * 10^{-3} \text{ m} ; [P]_{eq} = 0.09 - x = 0.08833 \text{ m} ; [AP]_{eq} = x = 0.00167 \text{ m}$$

La K_{eq} sarà uguale a:

$$K_{eq} = [AP]_{eq} / ([A]_{eq} [P]_{eq}) = 0.00167 \text{ m} / (9.9 * 10^{-3} \text{ m} * 0.08833 \text{ m}) = 1.91$$

Esercizio n° 10

Dati

Acqua-benzene: $C_w = 22.76 \text{ mM}$; $C_b = 17.40 \text{ mM}$

KCl-benzene: $C_{KCl} = 18.17 \text{ mM}$; $C_b' = 22.27 \text{ mM}$

$\gamma_w = 1$

Svolgimento

Scriviamo le costanti di ripartizione dei due sistemi:

Acqua/benzene: $K_{rip} = \alpha_b / \alpha = (\gamma_b * C_b) / C_w$ (essendo $\gamma_w = 1$)

KCl/benzene: $K_{rip}' = \alpha_b / \alpha_{KCl} = (\gamma_b * C_b') / (C_{KCl} * \gamma_{KCl})$

Essendo che il valore di K_{rip} varia solo al variare della temperatura, $K_{rip}^1 = K_{rip}^2$, ovvero che:

$$(\gamma_b * C_b) / C_w = (\gamma_b * C_b') / (C_{KCl} * \gamma_{KCl})$$

Semplificando γ_b e isolando γ_{KCl} si ottiene che:

$$\gamma_{KCl} = (C_w * C_b') / (C_b * C_{KCl}) = 1.6$$

Quando la forza ionica di una soluzione aumenta (KCl 2 M) i coefficienti di attività aumentano e possono anche diventare maggiori di 1, come nel nostro caso.

Esercizio n° 11

1. Determiniamo le tensioni di vapore di 1 e 2 quando sono puri, ovvero quando $X=1$:

$$P_1^0 = 44.0 \text{ mmHg} ; P_2^0 = 94.4 \text{ mmHg}$$

Possiamo già affermare che il benzene presenta una tensione di vapore maggiore dell'isopropanolo, quindi il benzene è molto più volatile rispetto all'alcol. Si poteva giungere alla stessa conclusione sapendo che l'alcol fa legami intermolecolari molto più forti (legami a idrogeno) rispetto ai legami intermolecolari del benzene (legame dipolo-dipolo) e questo fa sì che la sua temperatura di ebollizione sia maggiore.

2. Utilizzando la legge di Raoult possiamo calcolare la tensione di vapore dei due componenti per ogni frazione molare e successivamente confrontare i valori calcolati con i valori ottenuti sperimentalmente:

X_1	0	0.059	0.146	0.362	0.521	0.700	0.836	0.924	1
P_1 ideale (mmHg)	0	2.59	6.42	15.93	22.9	30.8	36.8	40.66	44
P_2 ideale (mmHg)	94.4	88.83	80.62	60.23	45.22	28.32	15.5	7.1744	0
P_1 sperimentale (mmHg)	0	12.9	22.4	27.6	30.5	36.4	39.5	42.2	44.0
P_2 sperimentale (mmHg)	94.4	104.5	109.0	108.4	105.8	99.8	84.0	66.4	0

La miscela presenta deviazioni significative a causa della grande differenza tra i due componenti; uno è molto polare, uno è poco polare. Le deviazioni a cui è soggetta sono deviazioni positive, ovvero che la $P_{teorica}$ è molto minore della $P_{sperimentale}$. Ciò significa che le interazioni tra i due componenti in fase liquida sono molto deboli e che le forze repulsive dominano su quelle attrattive. I due componenti formeranno un azeotropo bassobollente.

Chimica analitica

Esercizio n° 12

DATI

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 3.9 \cdot 10^{-11}; \quad [\text{CaCit}^-] / [\text{Cit}^{3-}] [\text{Ca}^{2+}] = 7 \cdot 10^4$$

$$[\text{H}^+] [\text{F}^-] / [\text{HF}] = 7.2 \cdot 10^{-4};$$

? = solubilità in a) un tampone a pH = 7 e b) in una soluzione $[\text{Cit}^{3-}]$ 0.01 M tamponata a pH=7

SVOLGIMENTO

a) Creiamo il nostro sistema di equazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 3.9 \cdot 10^{-11} \\ [\text{H}^+] [\text{F}^-] / [\text{HF}] = 7.2 \cdot 10^{-4} \\ 2*[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \text{ (da } 2*[\text{CA}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{F}^-]_{\text{tot}}) \end{array} \right. \quad \text{3 equazioni, 3 incognite}$$

Sostituiamo il valore di $[\text{H}^+]$ e nell'ultima equazione esprimiamo tutto in funzione di $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{F}^-]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 3.9 \cdot 10^{-11} \\ 1.39 \cdot 10^{-4} [\text{F}^-] = [\text{HF}] \\ 2*[\text{Ca}^{2+}] = 1.39 \cdot 10^{-4} [\text{F}^-] + [\text{F}^-] \end{array} \right.$$

Troviamo $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{F}^-]$ attraverso la prima e l'ultima equazione e li inseriamo nelle altre equazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ca}^{2+}] = 2.14 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{F}^-] = 4.27 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{HF}] = 5.94 \cdot 10^{-8} \text{ M} \end{array} \right.$$

Infine calcoliamo la solubilità: $s_{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{tot}} = \frac{1}{2} [\text{F}^-]_{\text{tot}} = 2.14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

b) Creiamo il nostro sistema di equazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 3.9 \cdot 10^{-11} \\ [\text{H}^+] [\text{F}^-] / [\text{HF}] = 7.2 \cdot 10^{-4} \\ [\text{CaCit}^-] / ([\text{Cit}^{3-}] [\text{Ca}^{2+}]) = 7 \cdot 10^4 \\ [\text{Cit}^{3-}]_{\text{totale}} = [\text{CaCit}^-] + [\text{Cit}^{3-}] = 0.01 \text{ M} \\ 2*[\text{Ca}^{2+}] + 2* [\text{CaCit}^-] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \text{ (da } 2*[\text{CA}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{F}^-]_{\text{tot}}) \end{array} \right. \quad \text{5 equazioni, 5 incognite}$$

Sostituiamo il valore di $[\text{H}^+]$ e nell'ultima equazione esprimiamo tutto in funzione di $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{F}^-]$.

Troviamo $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{F}^-]$ attraverso la prima e l'ultima equazione e li inseriamo nelle altre equazioni

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ca}^{2+}] = 3.1 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ [\text{F}^-] = 3.55 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{HF}] = 4.93 \cdot 10^{-7} \text{ M} \\ [\text{CaCit}^-] = 1.788 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{Cit}^-] = 8.212 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$$

Infine calcoliamo la solubilità: $s_{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{tot}} = \frac{1}{2} [\text{F}^-]_{\text{tot}} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Esercizio n° 13

DATI

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}] / ([\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4) = 10^{28};$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} = 0.345 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{H}^+} = 0.00 \text{ V}$$

? = $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}}$ in a) una soluzione HClO_4 2 M e b) in una soluzione HClO_4 2 M e 0,001 M NaCN

SVOLGIMENTO

a) La reazione complessiva sarà data da $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$. Il potenziale standard della reazione è $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{H}^+} - E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} = -0.345 \text{ V}$

Dal potenziale della reazione possiamo calcolarci la costante di equilibrio:

$$K = e^{nFE/RT} = 2.14 \cdot 10^{-12}$$

Costruiamo la tabella IΔF per la reazione:

	2H^+	Cu^{2+}	H_2
I	2	0	1
Δ	-2x	+ x	+ x
F	(2 - 2x)	+ x	1 + x

$$(1+x) \cdot x / (2-2x)^2 = 2.14 \cdot 10^{-12}$$

Si risolve l'equazione: $x = 8.56 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

$[\text{H}^+] = 2 \text{ M}$

$[\text{Cu}^{2+}] = 8.56 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

b) Creiamo il nostro sistema di equazioni:

$$[\text{Cu}^{2+}] / [\text{H}^+]^2 = 2.14 \cdot 10^{-12}$$

3 equazioni, 3 incognite

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}] / ([\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4) = 10^{28}$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{totale}} = 4 \cdot [\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}] + [\text{CN}^-] = 0.001 \text{ M}$$

Sostituiamo $[\text{H}^+]$ e risolviamo le ultime due equazioni:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 8.56 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}] = 2.5 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{CN}^-] = 1.3 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}] = 8.56 \cdot 10^{-12} \text{ M} + 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Esercizio n° 14

DATI

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / ([\text{Ni}^{2+}] [\text{NH}_3]^2) = 10^{8.1}$; $[\text{NiY}^{2-}] / ([\text{Y}^{4-}] [\text{Ni}^{2+}]) = 10^{18.5}$; $[\text{H}^+] [\text{Y}^{4-}] / [\text{HY}^{3-}] = 10^{-10.3}$
 25 ml 0.025 M di Ni^{2+} titolati con Y^{4-} 0.05 M in presenza di 0.1 M NH_3 /0.1 M NH_4Cl

SVOLGIMENTO

Al punto equivalente abbiamo che:

$$eq_{\text{Ni}^{2+}} = eq_{\text{Y}^{4-}}$$

Da questa condizione possiamo trovare il volume di Y^{4-} :

$$V_{\text{Y}^{4-}} = eq_{\text{Ni}^{2+}} / [\text{Y}^{4-}] = 0.625 \text{ mmol} / 0.05 \text{ M} = 12.5 \text{ mL}$$

A questo punto determiniamo la $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{totale}}$ e uguagliamola a quella di NiY^{2-} :

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{totale}} = [\text{NiY}^{2-}] = 0.625 \text{ mmol} / (37.5 \text{ ml}) = 1.67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Costruiamo la tabella IΔF per la dissociazione:

	NiY^{2-}	Y^{4-}	Ni^{2+}
I	0.0167	0.0167	0
Δ	-x	+ x	+ x
F	0.0167 - x	0.0167 + x	x

$$(0.0167 + x) \cdot x / (0.0167 - x) = 10^{-18.5}$$

Si risolve l'equazione: $x = 3.16 \cdot 10^{-19} \text{ M}$

$[\text{Ni}^{2+}] = 3.16 \cdot 10^{-19} \text{ M}$

$[\text{Y}^{4-}] = 0.0167 \text{ M}$

$[\text{NiY}^{2-}] = 0.0167$

Ora, come ci suggerisce il testo, consideriamo che $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 3.16 \cdot 10^{-19} \text{ M}$:

	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	4NH_3	Ni^{2+}
I	$3.16 \cdot 10^{-19}$	0.1	0
Δ	-x	+4x	+ x
F	$3.16 \cdot 10^{-19} - x$	$0.1 + 4x$	x

$$(0.1 + 4x)^4 \cdot x / (3.16 \cdot 10^{-19} - x) = 10^{-8.1}$$

Si risolve l'equazione: $x = 3.16 \cdot 10^{-23} \text{ M}$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 3.16 \cdot 10^{-23} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 3.159 \cdot 10^{-19} \text{ M}$$

La concentrazione di Ni^{2+} al punto equivalente è pari a $3.16 \cdot 10^{-23} \text{ M}$