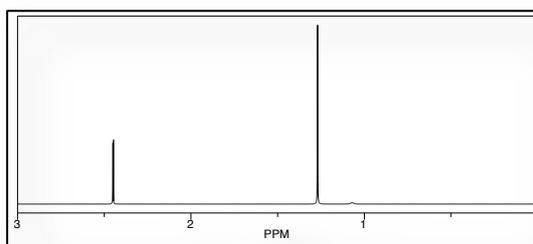
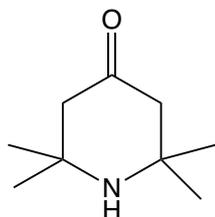


**Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2019**  
**Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta**  
 Roma, 31 maggio 2019

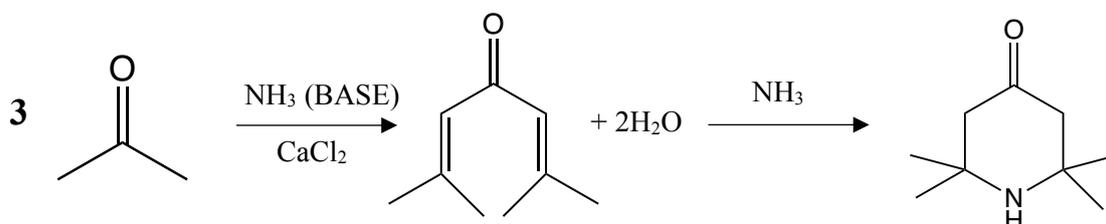
**Chimica organica**

**Esercizio n° 1**

a. X =



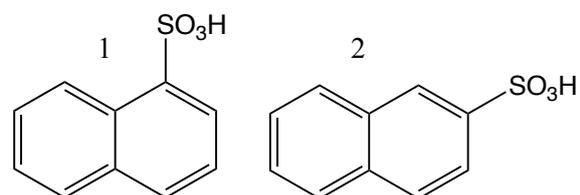
b. Doppia aldolica con disidratazione seguita da doppia addizione di Michael dell' $\text{NH}_3$ :



**Esercizio n° 2**

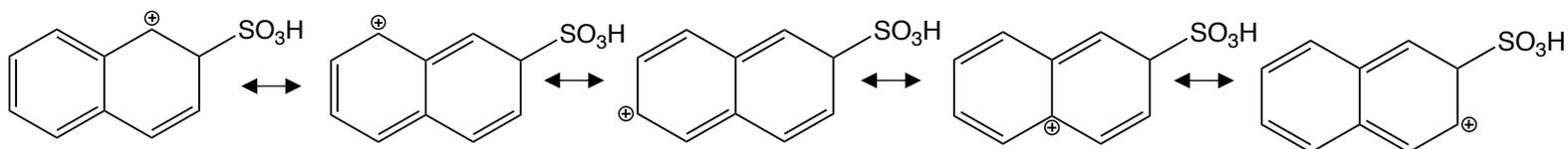
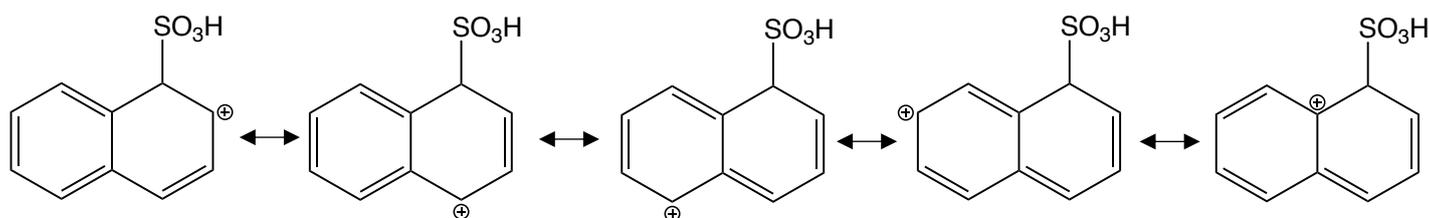
a. Prodotto cinetico: Acido naftalen-1-solfonico (1)

Prodotto termodinamico: Acido naftalen-2-solfonico (2)

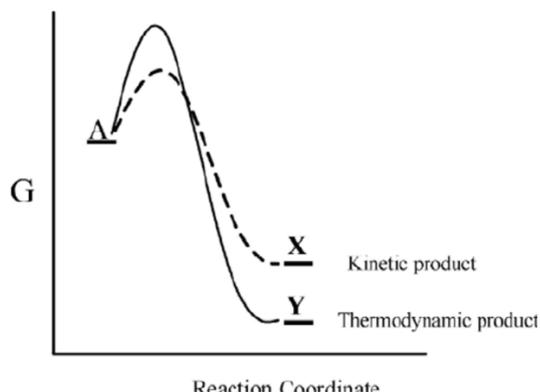


b. Il prodotto termodinamico è il prodotto più stabile a causa della minore repulsione sterica tra il gruppo  $-\text{SO}_3\text{H}$  e gli idrogeni dell'anello rispetto alla repulsione sterica presente nel prodotto cinetico.

c. Il prodotto cinetico è favorito a causa della minore energia di attivazione richiesta per la sua formazione: infatti l'intermedio carbocationico che si viene a formare è più stabile perché l'attacco in posizione 1 dell'elettrofilo forma 5 mesomeri tra cui 2 di questi mantengono un anello aromatico intatto mentre l'attacco in posizione 2 forma 5 mesomeri tra cui però solo 1 di questi mantiene l'aromaticità nell'anello e quindi quest'ultimo risulta meno stabile.

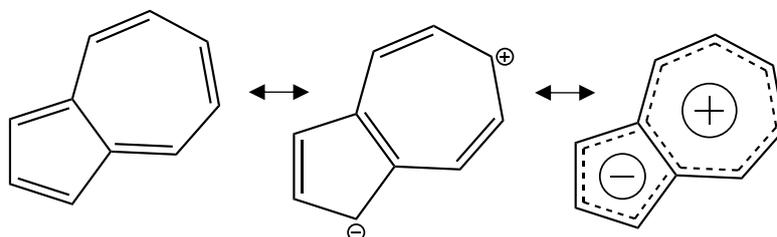


- d. Il profilo cinetico-termodinamico della solfonazione del benzene si presenta nel seguente modo: il percorso verso il prodotto cinetico presenta minore energia di attivazione rispetto a quello per la formazione del prodotto termodinamico tuttavia quest'ultimo risulta più stabile del prodotto cinetico.

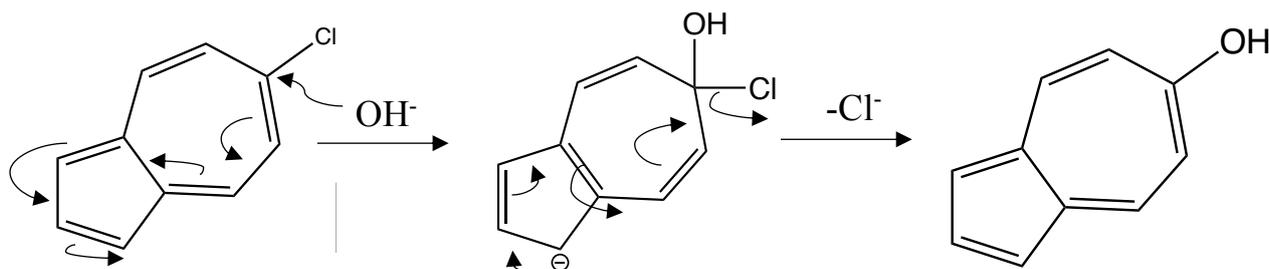


### Esercizio n° 3

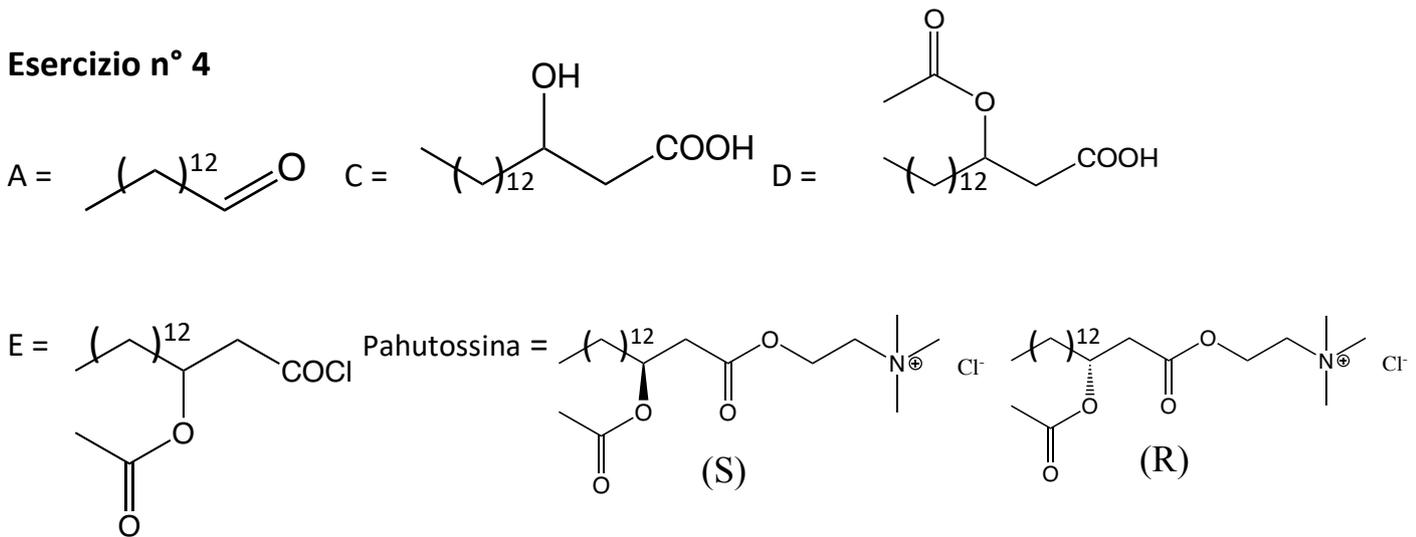
- a. La polarità dell'azulene è attribuita alle sue strutture di risonanza che mostrano un'elevata stabilità a causa della formazione di due anelli aromatici nella molecola. Queste strutture presentano una netta separazione di cariche e ciò rende l'azulene una molecola fortemente polare.



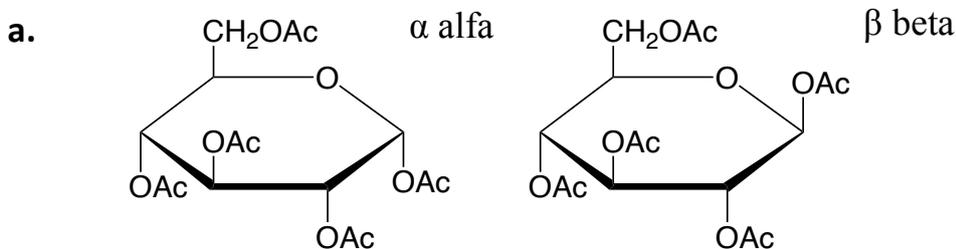
- b. Come si può notare nella figura soprastante il C1 presenta una parziale carica negativa e questo fa sì che l'attacco da parte di un nucleofilo sia sfavorito per motivi di repulsione elettronica. Al contrario il C6 presenta invece una parziale carica positiva rendendo il carbonio maggiormente elettrofilo e ciò favorisce l'attacco di un nucleofilo su quella posizione.
- c. Un plausibile meccanismo è dato da 1) addizione di  $\text{OH}^-$  sul C6 con spostamento dei doppi legami volto alla formazione dell'intermedio più stabile seguito da 2) ritorno dei doppi legami nella posizione originale e conseguente espulsione dello ione cloruro.



### Esercizio n° 4

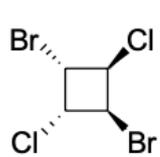
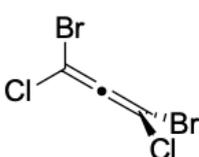
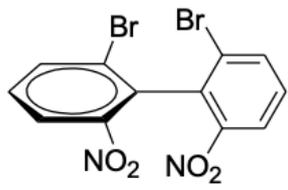
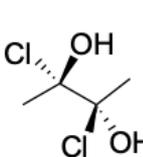
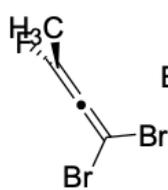
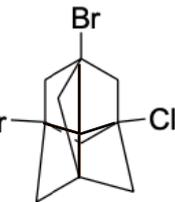
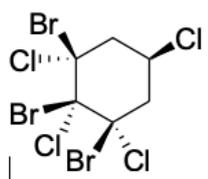
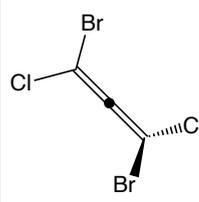
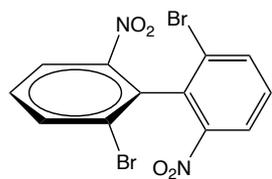


### Esercizio n° 5



- b. Il protone con valori alti di chemical shift è il protone in posizione anomeric (C1) perché è fortemente deschermato dalla presenza dei due atomi di ossigeno adiacenti ad esso.
- c. Il protone in posizione anomeric fornisce un doppietto nello spettro  $^1\text{H}$  NMR a causa dell'accoppiamento che fa con l'idrogeno del carbonio adiacente (carbonio 2).
- d. La costante di accoppiamento di H in X è 12 Hz, quella di H in Y è 4 Hz. L'equazione di Karplus correla l'angolo diedro tra i due legami C-H degli idrogeni accoppiati e la loro costante di accoppiamento: attraverso i valori della funzione coseno ottengo che quando l'angolo è vicino a  $90^\circ$  la costante di accoppiamento è più bassa mentre quando l'angolo è vicino a  $180^\circ$  o  $0^\circ$  la costante è più alta. Disegnando le strutture a sedia si ottiene l'angolo diedro e si noterà che:
- X = anomero beta (angolo diedro di circa  $180^\circ$ , J maggiore)
  - Y = anomero alfa (angolo diedro di circa  $60^\circ$ , J minore)

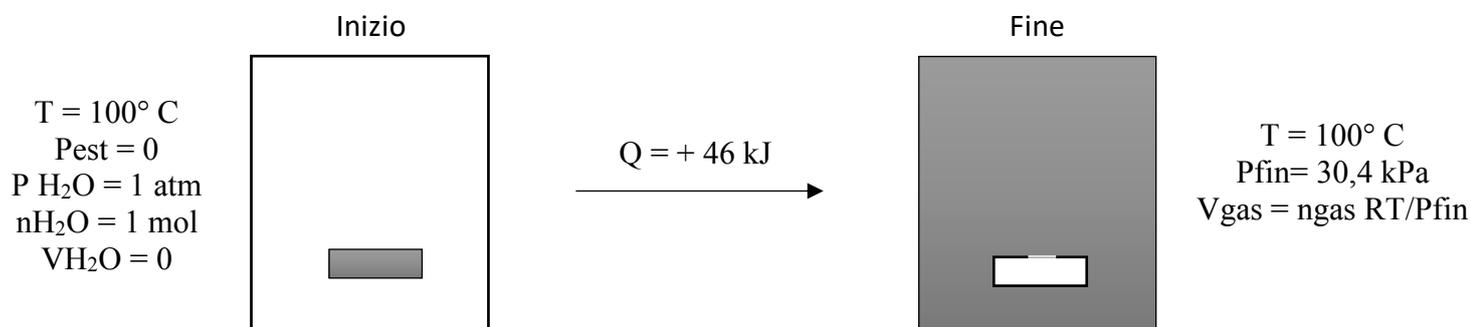
### Esercizio n° 6

						
ACHIRALE	CHIRALE	CHIRALE	ACHIRALE	ACHIRALE	ACHIRALE	ACHIRALE
Possiede un centro di inversione (gruppo puntuale achirale)			Possiede un piano di simmetria (gruppo puntuale achirale)	Possiede un piano di simmetria (gruppo puntuale achirale)	Il 'centro chirale' è al centro del sistema e 2 sostituenti sono uguali	Possiede un piano di simmetria (anche nella conformazione a sedia)

## Chimica fisica

### Esercizio n° 1

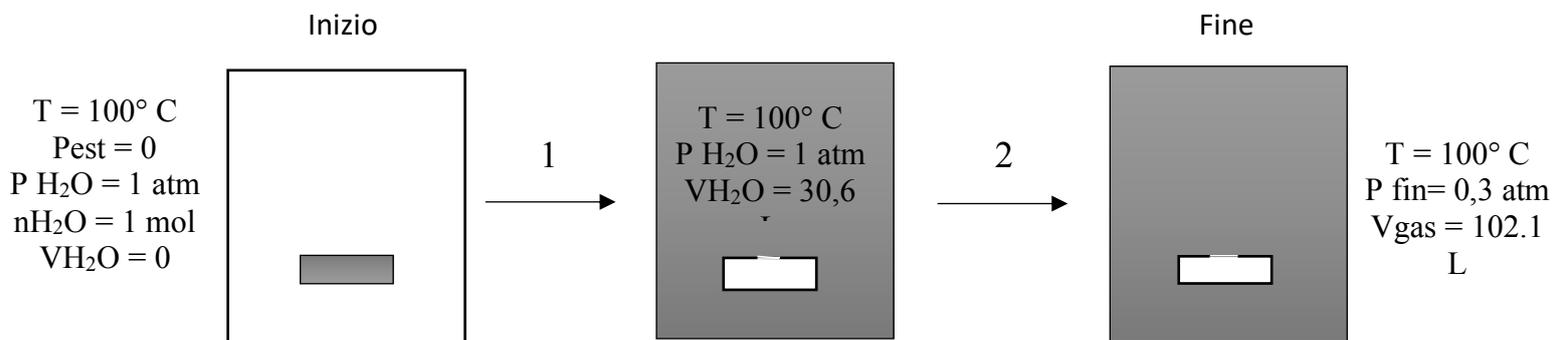
Il nostro percorso



Bisogna fare alcune considerazioni preliminari:

1. La pressione finale del vapore è 30.4 kPa (0,3 atm), ciò significa che il vapore è evaporato completamente perché se fosse presente ancora liquido la pressione del vapore in equilibrio con esso a  $100^\circ \text{C}$  sarebbe 1 atm. Quindi  $n_{\text{gas}} = 1 \text{ mol}$
2. Il volume iniziale di liquido è pressoché nullo, quindi  $V_{\text{iniz}} = 0$
3. Il lavoro della trasformazione (in assenza di lavori extra come il lavoro elettrico) equivale all'integrale del prodotto tra la pressione esterna e la variazione di volume. Si può considerare, ai fini di poter risolvere l'esercizio, che la  $p_{\text{ex}}$  sia nulla in ogni istante dell'espansione. Di conseguenza avrò che  $W = 0$ ; di conseguenza  $Q_{\text{tot}} = \Delta U_{\text{tot}}$
4. Essendo che tutte le altre grandezze da determinare sono funzioni di stato ( $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ ) posso costruire un percorso alternativo che mantenga lo stesso stato iniziale e finale e che mi permetta di calcolare tutte le incognite del problema.

Percorso alternativo



**Trasformazione 1: Evaporazione del liquido (Transizione di fase)**

$$\Delta U_1 = Q - \Delta U_2 = Q = 46 \text{ kJ}; \Delta H_1 = \Delta U_1 + p\Delta V_1 = 49.104 \text{ kJ}; \Delta S_1 = \Delta H / T = 131.6 \text{ J/K}; \Delta G_1 = 0$$

**Trasformazione 2: Espansione isoterma**

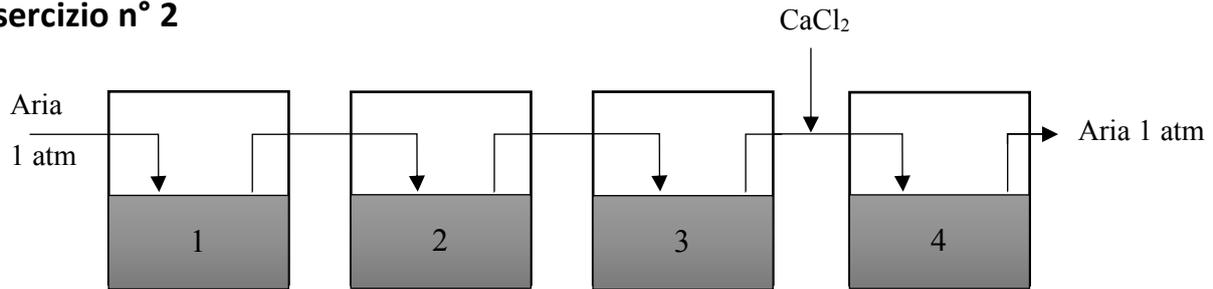
$$\Delta U_2 = 0 \text{ (principio equipartizione dell'energia)}; \Delta H_2 = \Delta U_2 + \Delta(pV)_2 = 0; \Delta S_2 = nR \ln \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{in}}} = 10 \text{ J/K};$$

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2 = -3731.5 \text{ J}$$

**Nel totale avremo che:**

$$Q = 46 \text{ kJ}, W = 0, \Delta U = 46 \text{ kJ}, \Delta H = 49.104 \text{ kJ}, \Delta S = 141.6 \text{ J/K}, \Delta G = -3731.5 \text{ J}$$

## Esercizio n° 2



### DATI

1. HCl 3.021 M,  $P_{H_2O} = 0,02635$  atm
  2. NaOH,  $n_{HCl}$  assorbita =  $5.21 \times 10^{-5}$  mol
  3.  $H_2O$  pura,  $P_{H_2O}^0 = 0,03126$  atm
  4.  $H_2SO_4$ ,  $n_{H_2O}$  assorbita = 0.159 mol
- Aria: Entrata = Uscita = 1 atm

### SVOLGIMENTO

1. Attraverso la legge di Dalton delle pressioni parziali possiamo determinare il numero di moli di aria presenti nel flusso che percorre i 4 contenitori:

$$p_{H_2O} = Y_{H_2O} P_{tot} = P_{tot} n_{H_2O} / (n_{H_2O} + n_{aria}); n_{H_2O} = 0,159 \text{ mol}; p_{H_2O} = 0,03126 \text{ atm}; P_{tot} = 1 \text{ atm}$$

$$n_{aria} = (P_{tot} n_{H_2O} / p_{H_2O}) - n_{H_2O} = 4.927 \text{ mol}$$

2. Ora posso trovare le moli di  $H_2O$  nel contenitore 2 riutilizzando la legge di Dalton:

$$p_{H_2O} = Y_{H_2O} P_{tot} = P_{tot} n_{H_2O} / (n_{HCl} + n_{H_2O} + n_{aria}); n_{HCl} = 5.21 \times 10^{-5}; p_{H_2O} = 0,02635 \text{ atm}; n_{aria} = 4.927$$

$$n_{H_2O} = (n_{HCl} + n_{aria}) p_{H_2O} / (P_{tot} - p_{H_2O}) = 0.133 \text{ mol}$$

3. Dalle moli di acqua possiamo trovare la pressione di vapore di HCl nel contenitore 1:

$$p_{HCl} = Y_{HCl} P_{tot} = P_{tot} n_{HCl} / (n_{HCl} + n_{H_2O} + n_{aria}), n_{HCl} = 5.21 \times 10^{-5}; n_{H_2O} = 0,133 \text{ mol}; n_{aria} = 4.927 \text{ mol}$$

$$p_{HCl} = P_{tot} n_{HCl} / (n_{HCl} + n_{H_2O} + n_{aria}) = 1.03 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

## Chimica analitica

### Esercizio n° 1

#### DATI

- $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1,3 \times 10^{-8}$        $[Ca^{2+}] = 0,01 \text{ M}$
- $[Ce^{3+}]^2[C_2O_4^{2-}]^3 = 3,0 \times 10^{-29}$        $[Ce^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

#### SVOLGIMENTO

- Calcolo le  $[C_2O_4^{2-}]$  minime per cominciare la precipitazione dei due sali:

$$\underline{CaC_2O_4}: [C_2O_4^{2-}] = \frac{1,3 \times 10^{-8}}{[Ca^{2+}]} = 1,3 \times 10^{-6} \text{ M}; \underline{Ce_2(C_2O_4)_3}: [C_2O_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{3 \times 10^{-29}}{[Ce^{3+}]^2}} = 6,7 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Precipita prima  $Ce_2(C_2O_4)_3$ ; quando comincia a precipitare  $CaC_2O_4$  la  $[Ce^{3+}]$  è:

$$[Ce^{3+}] = \sqrt[2]{\frac{3 \times 10^{-29}}{(1,3 \times 10^{-6})^3}} = 3,7 \times 10^{-6} \text{ M}; \% \text{ separazione} = 100 - \left(\frac{3,7 \times 10^{-6}}{0,01} \times 100\right) = 99,96 \%$$

## Esercizio n° 2

### DATI

- $10^{7.5} = [\text{Ni}(\text{en})^{2+}] / ([\text{Ni}^{2+}][\text{en}])$
- $10^{6.3} = [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] / ([\text{Ni}(\text{en})^{2+}][\text{en}])$
- $10^{4.5} = [\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] / ([\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}][\text{en}])$
- $[\text{en}]_{\text{iniziale}} = 0,1 \text{ M}$
- $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{iniziale}} = 10^{-5} \text{ M}$

### SVOLGIMENTO

Dato il grande eccesso di  $[\text{en}]_{\text{iniziale}}$  (0,1 M) rispetto al  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{iniziale}}$  ( $10^{-5} \text{ M}$ ) posso considerare che la  $[\text{en}]_{\text{eq}}$  sia uguale a  $[\text{en}]_{\text{iniziale}}$ , quindi  $[\text{en}]_{\text{eq}} = 0,1 \text{ M}$ .

Inoltre, dato che tutti gli equilibri in cui il  $\text{Ni}^{2+}$  è coinvolto hanno una costante di equilibrio molto alta posso considerare che la  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{iniziale}} = [\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$ .

NB: Queste due approssimazioni devono essere confermate con i valori ottenuti svolgendo l'esercizio.

1.  $10^{4.5} = [\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] / ([\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}][\text{en}]) \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] = 10^{-5} / (10^{4.5} \times 0,1) = 3,2 \times 10^{-9} \text{ M}$
2.  $10^{6.3} = [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] / ([\text{Ni}(\text{en})^{2+}][\text{en}]) \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})^{2+}] = 3,2 \times 10^{-9} / (10^{6.3} \times 0,1) = 1,6 \times 10^{-14} \text{ M}$
3.  $10^{7.5} = [\text{Ni}(\text{en})^{2+}] / ([\text{Ni}^{2+}][\text{en}]) \rightarrow [\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} = 1,6 \times 10^{-14} / (10^{7.5} \times 0,1) = 5 \times 10^{-21} \text{ M}$

Per confermare le approssimazioni:

1.  $[\text{en}]_{\text{in}} = 0,1 \text{ M} = [\text{en}]_{\text{eq}} + 1,6 \times 10^{-14} \text{ M} + 2 \times 3,2 \times 10^{-9} \text{ M} \rightarrow [\text{en}]_{\text{eq}} = 0,0999999936 = 0,1 \text{ M}$
2.  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{in}} = 10^{-5} \text{ M} = 5 \times 10^{-21} + 1,6 \times 10^{-14} + [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] = 9,99 \times 10^{-6} = 10^{-5} \text{ M}$

Le approssimazioni risultano valide.