

# Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2018

## Fase Nazionale – Problemi a risposta aperta

Roma, 18 maggio 2018

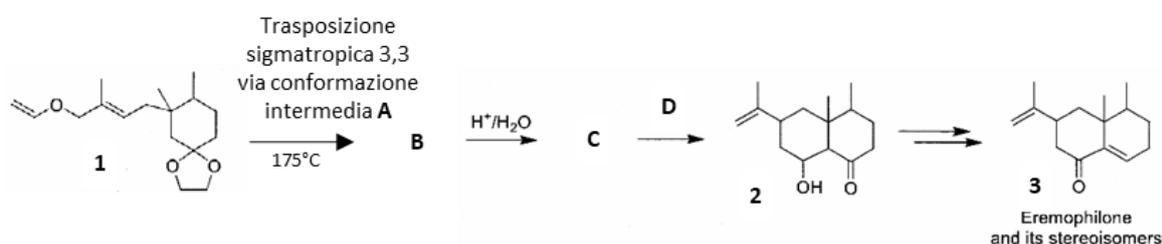
### CHIMICA ORGANICA

#### Esercizio 1

##### Sintesi dell'eremofilone

Le seguenti reazioni costituiscono alcuni passaggi determinanti di una delle sintesi sviluppate per l'eremofilone, un sesquiterpene isolato dall'olio essenziale di piante del genere *Eremophila* native del continente australiano.

- Disegna la struttura della conformazione **A**, che deve essere adottata dal composto **1** affinché possa verificarsi la trasposizione sigmatropica indicata.
- Disegna le strutture dei composti intermedi **B** e **C**.
- Indica il reagente **D** necessario alla conversione dell'intermedio **C** nel composto **2**.

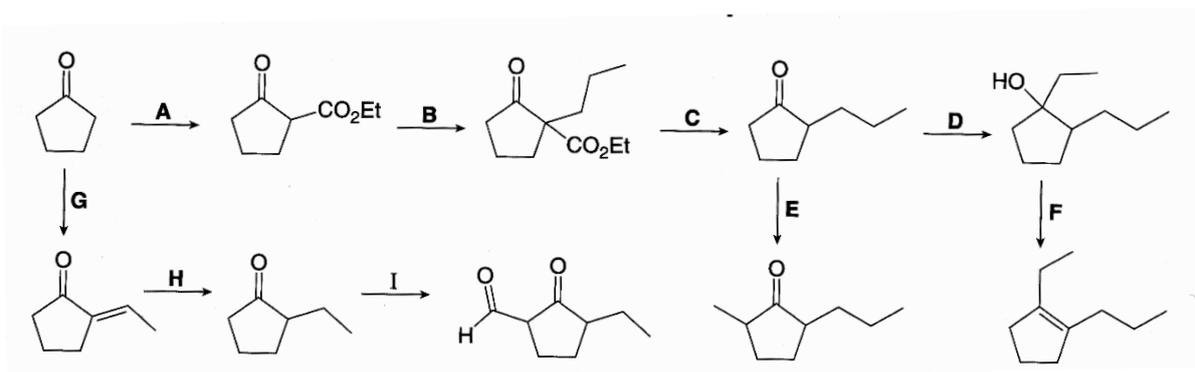


#### Esercizio 2

Disegna tutti i possibili isomeri (strutturali e stereoisomeri) del trimetilciclopentano ( $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ), includendo gli enantiomeri e indicando la stereochimica dei gruppi metilici con la rappresentazione a cuneo pieno o tratteggiato. Indica con un asterisco le molecole chirali e indica tutte le coppie di enantiomeri (affiancando le relative formule o contrassegnando le coppie di enantiomeri con delle lettere uguali: a-a; b-b; etc.).

#### Esercizio 3

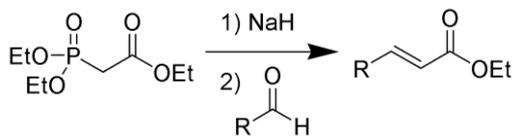
Indicare in maniera esauriente reagenti e condizioni di reazione **A-I** necessari ad effettuare le seguenti trasformazioni.



#### Esercizio 4

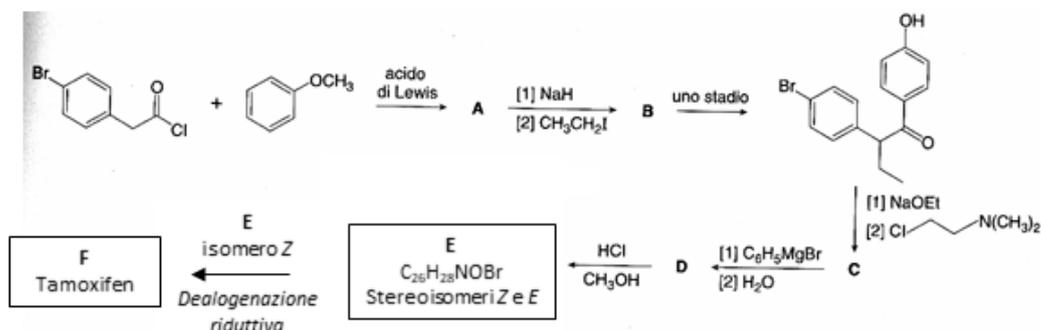
##### Reazione di Horner-Wadsworth-Emmons

La reazione di Horner-Wadsworth-Emmons (o reazione HWE) è una reazione tra un carbanione stabilizzato tramite un fosfonato e un'aldeide (o un chetone) che porta alla formazione di un alchene, generalmente con geometria *trans*. La reazione fu scoperta nel 1958 da Leopold Horner come variante della reazione di Wittig. William Wadsworth e William Emmons contribuirono al suo sviluppo. In contrasto con le ilidi utilizzate nella reazione di Wittig, i carbanioni fosfonati presentano molti vantaggi: sono più nucleofili e vengono alchilati con facilità, possono essere rimossi con poca difficoltà tramite estrazione e producono inoltre un'elevata stereoselettività. Tenendo presente l'analogia con la reazione di Wittig, descrivere il meccanismo della seguente reazione di HWE



### Esercizio 5

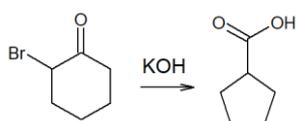
Nella sintesi del tamoxifene, riportata nello schema sottostante, individuare e scrivere le strutture dei prodotti A-F.



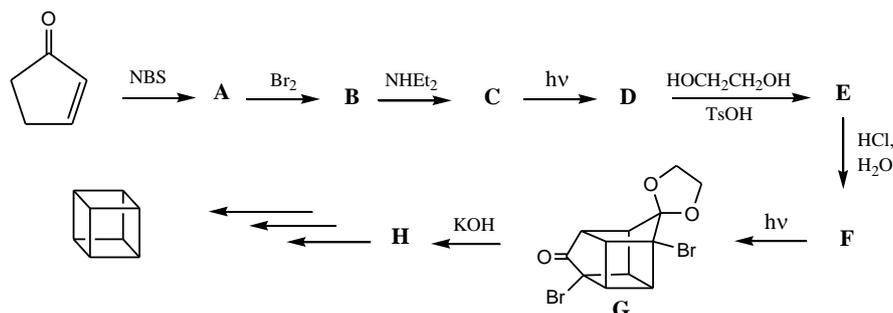
### Esercizio 6

La trasposizione di Favorskij rappresenta un utile metodo per ridurre la dimensione di cicli alifatici. La reazione, dall'aspetto molto elementare, prevede il riarrangiamento di un  $\alpha$ -alochetone in ambiente alcalino.

a) Sapendo che nel corso della trasposizione si forma un intermedio biciclico proporre un meccanismo.



b) La trasposizione di Favorskij riveste un ruolo molto importante nella sintesi di uno dei composti piú "esotici" della chimica organica: il cubano. La reazione, tra l'altro, si presenta piuttosto sostenibile sia per la minima quantità di reattivi richiesta sia per la reperibilità del 2-ciclopentenone che funge da reagente iniziale.



- Il processo che porta da C a D è una dimerizzazione (Diels Alder)
- Il composto F presenta un assorbimento IR a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , assente nel composto E
- Il processo che porta da F a G è una ciclizzazione fotochimica [2+2]
- Il processo che porta da G a H è una trasposizione di Favorskij

Disegnare le strutture dei composti A-I

## CHIMICA FISICA

### Esercizio 1

Una macchina termica lavora scambiando calore con due corpi inizialmente alle due temperature  $T_H$  e  $T_C$  con  $T_H > T_C$ . I due corpi sono a pressione costante ed hanno capacità termiche  $C_{PH}$  e  $C_{PC}$  finite. A seguito del funzionamento della macchina,  $T_H$  diminuisce e  $T_C$  aumenta. In quali condizioni si arresterà la macchina? Ricavare un'equazione che esprima il massimo lavoro ottenibile.

### Esercizio 2

Una mole di elio a 298 K compie una espansione adiabatica reversibile dalla pressione iniziale di 1 atm alla pressione finale di 0,1 atm. Calcolare il calore, il lavoro, la temperatura finale del gas e la variazione di energia interna associati al processo. Considerare per il gas un comportamento ideale

### Esercizio 3

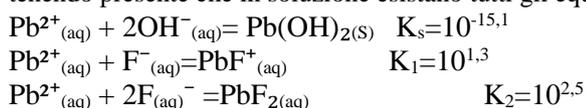
Il  $\Delta H$  di evaporazione dell'acqua a 25 °C vale 44,0 kJ mol<sup>-1</sup>, e la tensione di vapore dell'acqua a questa temperatura è di 23,8 mmHg. Se la pressione parziale del vapore acqueo nell'atmosfera è 22,2 Torr, calcolare:

- l'umidità relativa (cioè rispetto alla tensione di vapore) in una giornata in cui la temperatura dell'aria è 30 °C ;
- la temperatura alla quale si forma la rugiada.

## CHIMICA ANALITICA

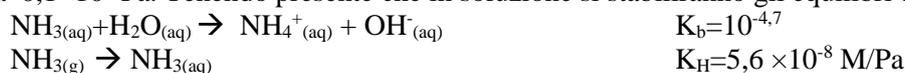
### Esercizio 1

Calcolare la solubilità di  $Pb(OH)_{2(S)}$  in una soluzione di NaF 0,5 M, considerandola tamponata a pH = 8,1, e tenendo presente che in soluzione esistono tutti gli equilibri che seguono:



### Esercizio 2

Un serbatoio contenente acqua viene esposto ad un'atmosfera contenente una pressione parziale (costante) di  $NH_{3(g)}$  pari a  $0,1 \times 10^5$  Pa. Tenendo presente che in soluzione si stabiliranno gli equilibri che seguono::

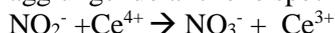


calcolare:

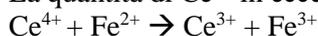
- il pH della soluzione contenuta nel serbatoio ad equilibrio raggiunto (suggerimento: in soluzione si ha  $[NH_4^+] = [OH^-]$ );
- la solubilità di  $NH_3$  in queste condizioni

### Esercizio 3

La concentrazione dello ione nitrito  $NO_2^-$  può essere determinata mediante la reazione (da bilanciare, aggiungendo anche le specie  $H^+$  e  $H_2O$ ) nella quale si utilizza una quantità di  $Ce^{4+}$  in eccesso:



La quantità di  $Ce^{4+}$  in eccesso viene determinata mediante reazione con  $Fe^{2+}$  (da bilanciare):



4,03 g di un campione solido, contenente nitrito, viene disciolto in 0,500 L di acqua. Lo ione nitrito contenuto in 25,0 mL di tale soluzione si trasforma completamente reagendo con una parte dello ione  $Ce^{4+}$  contenuto in 50,0 mL di una soluzione 0,119 M. L'eccesso di  $Ce^{4+}$  reagisce completamente con lo  $Fe^{2+}$  contenuto in 31,1 mL di una sua soluzione 0,0429 M. Calcolare la % di  $NO_2^-$  nel campione solido.