



Istruzioni

- Assicurati che il tuo nome e il tuo codice studente siano scritti sulla parte superiore di ogni foglio del fascicolo risposte.
- Hai a disposizione 5 ore per risolvere tutti i problemi.
- Utilizza solo la penna e la calcolatrice che ti hanno dato.
- Tutti i risultati devono esseri scritti nel riquadro corrispondente. Tutto ciò che viene scritto al di fuori del riquadro non verrà valutato. Puoi usare il retro dei fogli come brutta.
- Scrivi nei riquadri i calcoli e le formule che hai usato per arrivare al risultato. Se scrivi solo il risulato di un calcolo complesso senza la formula verrai pesantemente penalizzato
- I risultati numerici non hanno significato senza le unità di misura corrispondenti. Verrai penalizzato se non metti l'unità di misura.
- Devi interrompere immediatamente il tuo lavoro quando viene dato il comando di STOP. Se ritardi nel far ciò, verrai squalificato.
- Quando hai finito la prova, devi mettere i fascicoli nella busta fornita e chiudere la busta.
- Non lasciare il tuo posto fino a che non ti viene detto dal tuo supervisore.
- Questo fascicolo delle domande ha 22 pagine (compresa la copertina). Il fascicolo risposte ha 18 pagine (compresa la copertina).
- Puoi chiedere la versione originale in inglese per dei chiarimenti.



Formule e costanti

Costante di Avogadro:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Equazione gas perfetti:	$pV = nRT$
Costante dei Gas:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbs:	$G = H - TS$
Costante di Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \log_e K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$	
Costante di Planck:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Eq. di Nerst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \log_e \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Velocità della luce:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia dei fotoni	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
Zero nella scala Celsius:	273.15 K	Legge di Lambert-Beer:	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

Nel calcolo della costante di equilibrio tutte le concentrazioni sono riferite alle concentrazioni standar (1 mol L^{-1}).

Si considerino tutti i gas come ideali.



Tavola periodica con le relative masse atomiche

1 H 1.01																	18 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La-Lu	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac-Lr	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Problema 1

8% del totale

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	problema 1
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

Nel 1894 Lord Rayleigh scoprì che la massa dell'azoto preparato per via chimica (*azoto chimico*) era diversa dalla massa dell'azoto estratto dall'atmosfera (*azoto atmosferico*), come riportato nelle tabelle 1 e 2.

In seguito questa differenza è stata giustificata dalla presenza di Argon nell'*azoto atmosferico*. La massa dei gas è stata misurata usando un pallone di vetro a volume noto, alla pressione atmosferica (1.013×10^5 Pa).

Tabella 1. Massa dell'azoto *chimico* nel pallone

Dall'ossido nitrico	2.3001 g
Dall'ossido nitroso	2.2990 g
Dal nitrato di ammonio purificato per riscaldamento	2.2987 g
Dall'urea.	2.2985 g
Dal nitrato di ammonio purificato a freddo	2.2987 g
Media	2.2990 g

Tabella 2. Massa dell'azoto *atmosferico* nel pallone

L'O ₂ è stato rimosso con rame a caldo (1892)	2.3103 g
L'O ₂ è stato rimosso con ferro rovente (1893)	2.3100 g
L'O ₂ è stato rimosso con idrato ferroso (1894)	2.3102 g
Media	2.3102 g

- a) Calcola il volume V [m³] del pallone usato da Rayleigh dalla massa media dell'*azoto chimico*, ovvero azoto puro ottenuto per via chimica. Le misurazioni sono state effettuate alla temperatura di 15.0 °C.
- b) Valuta la frazione molare x dell'argon nell'*azoto atmosferico* di Rayleigh, assumendo che l'argon e l'azoto siano gli unici due componenti. Usa le masse medie dell'*azoto chimico* e *atmosferico* per il calcolo.

Ramsay e Clève scoprirono l'elio nella cleveite (un minerale costituito da ossido di uranio e ossido di piombo, torio e altre terre rare) indipendentemente e praticamente contemporaneamente nel 1895. Il gas estratto dal minerale mostrava un'unica linea spettrale a circa 588 nm (indicata da D₃ nella Figura 1), che era stata osservata per la prima volta nello spettro solare durante l'eclissi del 1868, vicino alle ben note linee D₁ e D₂ del sodio

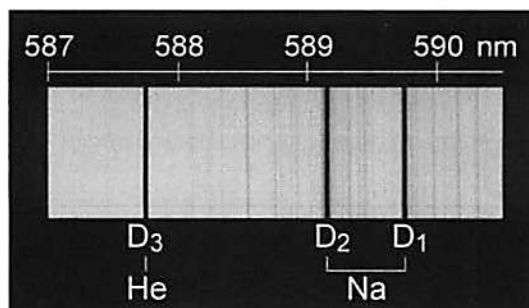


Figura 1. Linee spettriche intorno ai 588 nm

- c) Calcola l'energia E [J] di un fotone avente la lunghezza d'onda della linea D₃ dell'elio mostrata in Figura 1.

La Figura 2 mostra il diagramma energetico degli orbitali atomici dell'elio. Le frecce indicano le transizioni permesse.

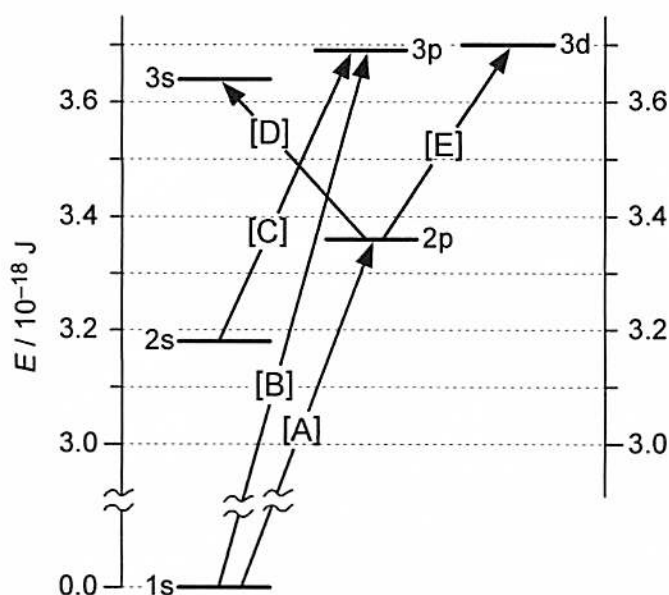


Figura 2. Diagramma energetico degli orbitali dell'elio quando un elettrone occupa l'orbitale 1s.

- d) Identifica la transizione che corrisponde alla linea D₃ dell'elio tra le possibili transizioni [A] - [E] indicate nella Figura 2. Segna sul fascicolo risposte quella corretta.



- e) Quale tra le equazioni [A] - [D] riportate sul fascicolo risposte spiega la formazione di elio dalla cleavite? Segna quella corretta.

Anche l'argon è stato trovato in un minerale detto *malacon*.

- f) Quale tra le equazioni [A] - [D] riportate sul fascicolo risposte spiega la formazione dell'argon dal minerale? Segna quella corretta.

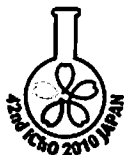
Una delle più forti evidenze sperimentali della monoatomicità dell'argon e dell'elio è il rapporto tra la capacità di calore a pressione costante e quella a volume costante, $\gamma = C_p / C_v$, che è esattamente $5/3$ (1.67 ± 0.01) per i gas monoatomici. Il rapporto è stato calcolato dalla velocità del suono v_s usando la seguente equazione

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

dove f e λ sono rispettivamente la frequenza e la lunghezza d'onda del suono e R , T , e M sono rispettivamente la costante dei gas, la temperatura assoluta e la massa.

Per un gas incognito la lunghezza d'onda del suono misurata è $\lambda = 0.116$ m alla frequenza $f = 3520$ Hz ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$), alla temperatura di 15.0 °C e alla pressione atmosferica (1.013×10^5 Pa). La densità ρ del gas misurata in queste condizioni è $\rho = 0.850 \pm 0.005$ kg m⁻³.

- g) Calcola la massa molare M [kg mol⁻¹] del gas incognito.
- h) Calcola il rapporto tra le capacità di calore γ per il gas incognito.
- i) Quale tra i gas [A] - [D] riportati sul fascicolo risposte è il gas incognito? Segna la risposta corretta.



Problema 2

6% del totale

2a	2b	2c	2d	2e	Problema 2
4	4	4	3	5	20

Struttura cristallina dell'alogenuro di un metallo alcalino

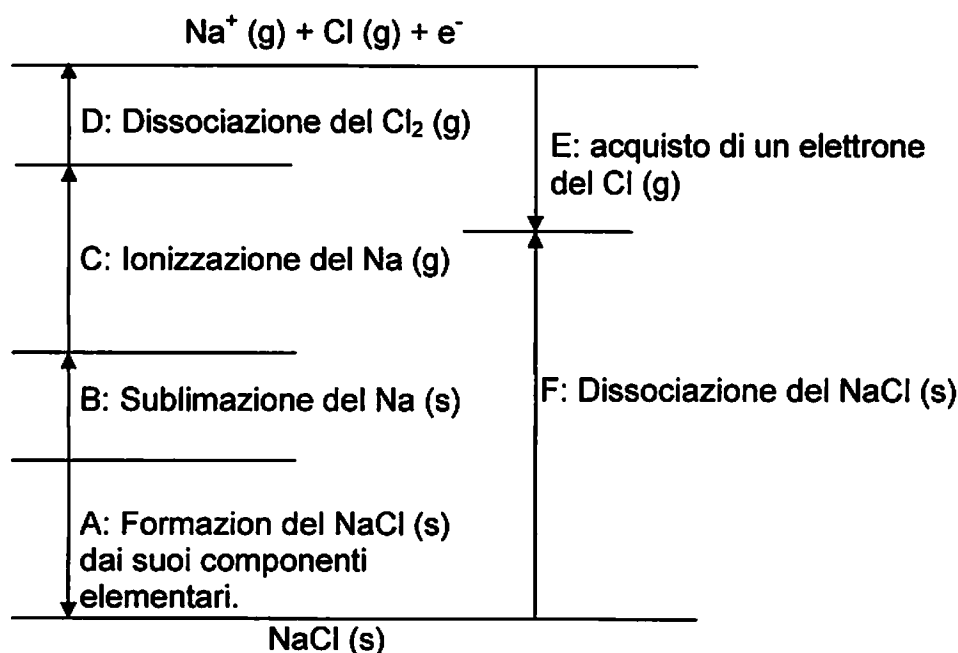
Nei cristalli dei composti ionici i cationi sono generalmente disposti negli intersizi di una struttura cristallina compatta degli anioni. La struttura di un cristallo ionico come il cloruro di sodio diventa stabile quando i cationi sono in contatto con gli anioni vicini.

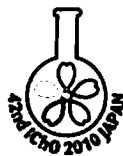
- a) Nella struttura cristallina del cloruro di sodio, entrambi gli ioni Na^+ e Cl^- hanno un reticolo cubico a facce centrate. Scrivi il numero di ioni Na^+ e Cl^- in una cella elementare e il numero di coordinazione degli ioni Na^+ e Cl^- nel cloruro di sodio.
- b) I raggi ionici degli ioni Na^+ e Cl^- nel cloruro di sodio sono rispettivamente 0.102 nm e 0.181 nm. Calcola la densità [kg m^{-3}] del cloruro di sodio.

Ciclo di Born-Haber e entalpia reticolare

In un composto ionico inorganico come il cloruro di sodio l'entalpia di formazione del reticolo cristallino dai singoli ioni in forma gassosa è molto elevata e il contributo entropico è piccolo. L'energia di formazione del reticolo può essere calcolata usando il ciclo di Born-Haber

- c) La figura seguente mostra il ciclo di Born-Haber per il cloruro di sodio. Le lettere "g" e "s" indicano rispettivamente lo stato "gas" e "solido". Scrivi le equazioni chimiche per i processi indicati con la lettera A e con la lettera F.





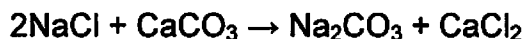
- d) Calcola l'entalpia di formazione del reticolo [kJ mol^{-1}] dell' NaCl usando le seguenti entalpie dei singoli processi del ciclo di Born-Haber riportato nella pagina precedente.

Formazione del NaCl (s)	Sublimazione del Na (s)	Ionizzazione del Na (g)	Dissociazione del Cl_2	Acquisto di un elettrone del Cl (g)
-411 kJ mol^{-1}	109 kJ mol^{-1}	496 kJ mol^{-1}	242 kJ mol^{-1}	-349 kJ mol^{-1}

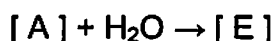
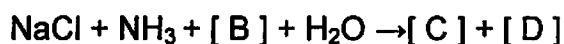
Sintesi del carbonato di sodio durante il processo ammoniaca-soda (processo Solvay)

Il carbonato di sodio (detto anche "soda da cenere secca") è una materia prima per la produzione di vetro, medicine, detergenti basici, ecc...

- e) La reazione chimica totale del processo ammoniaca-soda è la seguente:



Questa reazione tra cloruro di sodio e carbonato di calcio non avviene direttamente ma attraverso le seguenti cinque trasformazioni:



dove Δ vuol dire "riscaldamento". Scrivi le formule chimiche corrette dei composti indicati con le lettere [A]–[E] delle reazioni riportate qui sopra sul fascicolo risposte.



Problema 3

7% del totale

3a	3b	3c	3d	problema 3
2	3	1	3	9

La domanda chimica di ossigeno (COD) si riferisce alla quantità di sostanze ossidabili, come i composti organici, contenute in una soluzione del campione. Il COD è usato come indicatore della qualità dei mari, laghi, paludi. Per esempio, il COD per l'acqua di rete deve essere mantenuto al di sotto di 1 mg L^{-1} . Il COD (mg L^{-1}) è la massa di O_2 (mg) che acquisterebbe la stessa quantità di elettroni che acquista un forte agente ossidante quando si tratta 1 L di una soluzione del campione con tale forte ossidante. Un esempio di questo tipo di procedimento è descritto qui sotto.

Procedura analitica

Una soluzione del campione (1.00 L) è stata acidificata con acido solforico. Gli ioni cloruro presenti sono stati rimossi per aggiunta di una soluzione di nitrato d'argento. Sono stati aggiunti $1.00 \times 10^{-1} \text{ L}$ di una soluzione $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ di permanganato di potassio e la miscela è stata bollita per 30 min. Successivamente sono stati aggiunti $1.00 \times 10^{-1} \text{ L}$ di una soluzione standard $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ di ossalato di sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ or NaOOC-COONa) e la miscela è stata agitata per qualche minuto. Gli ioni ossalato che non hanno reagito sono titolati con $3.00 \times 10^{-2} \text{ L}$ di una soluzione $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ di permanganato di potassio.

- a) Scrivi l'equazione chimica per la reazione redox del permanganato di potassio con l'ossalato di sodio.
- b) Calcola la massa di O_2 (mg) che ossida lo stesso numero di moli di sostanze ossidabili, ossidato da $1.00 \times 10^{-3} \text{ L}$ di una soluzione $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ di permanganato di potassio.
- c) Tra le seguenti, scegli l'affermazione che giustifica la rimozione degli ioni cloruro dalla soluzione. Riporta la lettera nel fascicolo risposte.
- [A] Gli ioni cloruro reagiscono con il permanganato di potassio, alterando il vero valore del COD.
- [B] Gli ioni cloruro reagiscono con l'ossalato di sodio, alterando il vero valore del COD.
- [C] Gli ioni cloruro reagiscono con i composti organici in soluzione, alterando il vero valore COD.
- [D] Durante la titolazione gli ioni cloruro causano un cambiamento del colore della soluzione, alterando il vero valore del COD.
- d) Calcola il COD (mg L^{-1}) della soluzione del campione descritto dalla procedura analitica riportata qui sopra.



Problem 4

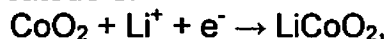
6% del totale

4a	4b	4c	4d	Task 4
2	3	2	1	8

Le pile ricaricabili al litio sono state inventate in Giappone.

La forza elettromotrice standard di queste pile è 3.70 V.

La semireazione al catodo è:



e la semireazione all'anodo è



- a) Scrivi l'equazione chimica totale per la pila e calcola il valore dell'energia standard di Gibbs [kJ mol^{-1}] della reazione.
- b) La pila è stata costruita usando LiCoO_2 e grafite (C) come materiale per gli elettrodi. Calcola la massa dell'anodo quando la pila è completamente carica e quando è completamente scarica, se inizialmente sono presenti 10.00 g di LiCoO_2 e 10.00 g di grafite (C).
- c) Calcola la massima energia generata da ogni chilogrammo-massa della pila al litio (densità di energia) [kJ kg^{-1}]. Immagina che venga usato il corretto rapporto tra la massa del catodo e dell'anodo affinché la reazione sia perfettamente completa. Inoltre, la somma delle masse dell'anodo e del catodo è il 50.0% della massa totale della pila. Per confronto, una pila al piombo ha una densità di energia di circa 200 kJ kg^{-1} .
- d) Dato che nelle pile al litio non è possibile utilizzare una soluzione acquosa come elettrolita, si utilizza una soluzione organica. Scrivi la formula del gas che verrebbe generato usando una soluzione acquosa.

Problema 5

7% del totale

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	problema 5
1	1	2	2	3	4	5	18

Quando un atomo X assorbe una radiazione con un'energia maggiore dell'energia di ionizzazione, l'atomo si ionizza, si forma lo ione X^+ e contemporaneamente viene espulso un elettrone (detto fotoelettrone). In questo processo l'energia è conservata, come mostrato in Figura 1, ovvero:

Energia della radiazione ($h\nu$) = Energia di ionizzazione (IE) di X + energia cinetica del fotoelettrone.

Quando una molecola, per esempio H_2 , assorbe una luce con una lunghezza d'onda sufficientemente piccola, viene espulso un fotoelettrone e si forma lo ione H_2^+ avente diversi stati vibrazionali. Lo spettro fotoelettronico è il grafico del numero di fotoelettroni in funzione dell'energia cinetica dei fotoelettroni. In Figura 2 è riportato un tipico spettro che si ottiene quando H_2 nel più basso stato vibrazionale viene irradiato con una luce monocromatica di 21.2 eV. Nessun fotoelettrone è stato osservato al di sopra dei 6.0 eV.

(eV è un unità di misura dell'energia e 1.0 eV corrisponde a 1.6×10^{-19} J.)

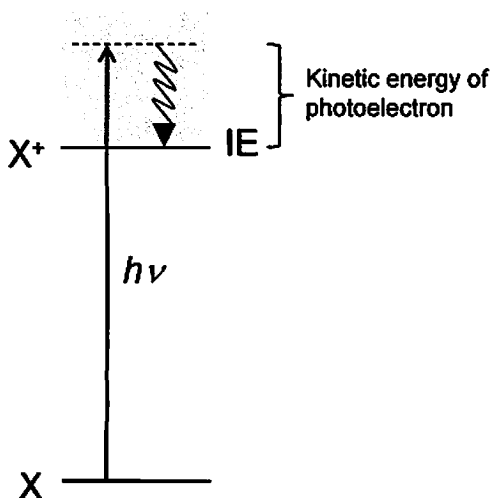


Figura 1. Diagramma della spettroscopia fotoelettronica.

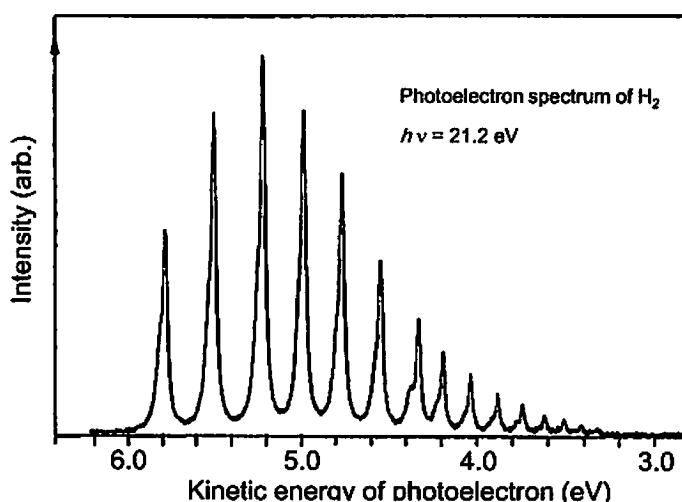


Figura 2. Spettro fotoelettronico di H_2 . L'energia della luce incidente è di 21.2 eV.



a-1) Determina la differenza di energia ΔE_{A1} (eV) tra H_2 ($v = 0$) e H_2^+ ($v_{ion} = 0$) alla prima cifra decimale. v e v_{ion} rappresentano i numeri quantici vibrazionali di H_2 e H_2^+ .

a-2) Determina la differenza di energia ΔE_{A2} (eV) tra H_2^+ ($v_{ion} = 0$) e H_2^+ ($v_{ion} = 3$) alla prima cifra decimale.

b) L'energia del livello elettronico E_n^H di un atomo di idrogeno è data dalla seguente equazione:

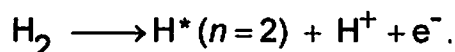
$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Dove n è il numero quantico principale e Ry è una costante avente dimensione di un'energia. L'energia da $n=1$ a $n=2$ di un atomo di idrogeno è 10.2 eV. Calcola l'energia di ionizzazione E_B (eV) dell'atomo di idrogeno alla prima cifra decimale.

c) L'energia minima per generare due atomi di idrogeno elettronicamente eccitati H^* ($n = 2$) partendo da H_2 ($v = 0$) è stata ricavata sperimentalmente e vale 24.9 eV. Determina l'energia di legame E_C (eV) per la molecola di H_2 alla prima cifra decimale.

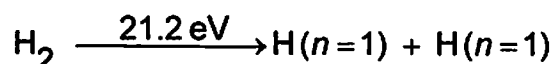
d) Considerando un ciclo con le energie calcolate fino ad ora, determina l'energia di legame E_D (eV) per H_2^+ alla prima cifra decimale. Se non sei riuscito a calcolare E_B e E_C , usa rispettivamente i valori (non corretti) 15.0 eV e 5.0 eV per E_B e E_C .

e) Calcola l'energia E_E (eV) per la seguente reazione di dissociazione e ionizzazione, alla prima cifra decimale.



Se non hai i valori di E_B e E_C , usa rispettivamente 15.0 eV e 5.0 eV per E_B e E_C .

f) Quando H_2 assorbe una luce monocromatica di 21.2 eV, avviene il seguente processo:



I due atomi di idrogeno si muovono in direzioni opposte con la stessa velocità. Calcola la velocità u ($m \text{ s}^{-1}$) degli atomi di idrogeno generati nella reazione. Si assumi che H_2 sia fermo. Se non hai il valore E_C usa 5.0 eV per E_C .



Problema 6

6% del totale

6a	6b	6c	6d	problema 6
5	4	6	11	26

Leggi la descrizione dei quattro tipi di isomeri organici A, B, C, e D. Tutti hanno formula $C_8H_{10}O$ e contengono un anello benzenico. Rispondi alle seguenti domande. Se ci sono stereoisomeri, scrivi tutte le formule. **Attento che per ogni isomero errato sarai penalizzato.**

- (1) Se, a temperatura ambiente, si aggiunge un pezzo di sodio metallico ad A, B, e C in una provetta, si osserva che solo C svolge idrogeno.
 - Se a C e D si aggiunge una soluzione acquosa di cloruro ferrico, C non si osserva nessuna variazione di colore, mentre D reagisce e si osserva una variazione di colore.
 - (2) A viene ossidato per trattamento a caldo con una soluzione di permanganato di potassio; acidificando quindi la miscela di reazione si isola acido benzoico.
 - (3) Se ciascun atomo di idrogeno nell'anello benzenico è sostituito da un atomo di cloro (uno per volta), partendo da B è possibile ottenere 4 isomeri costituzionali monoclurati, mentre da D se ne ottengono solo due.
 - L'idrogenazione catalitica dell'anello benzenico di C e D dà uno o più alcoli saturi. L'alcool(i) ottenuto(i) da C non ha(hanno) alcun atomo di carbonio asimmetrico, invece quello(i) ottenuto(i) da D ha(hanno) atomi(o) di carbonio asimmetrici.
- a) Per gli isomeri di formula $C_8H_{10}O$, aventi un anello benzenico, scrivi tutte le formule di struttura di quelli che NON svolgono idrogeno gassoso nella reazione descritta in (1). In essa un pezzo di sodio è aggiunto al campione puro se liquido o a una soluzione in un solvente aprotico se solido.
- b) Per gli isomeri di formula $C_8H_{10}O$, aventi un anello benzenico, scrivi le formule di struttura di tutti quelli che formarono acido benzoico nella reazione descritta al punto (2).
- c) Per gli isomeri di formula $C_8H_{10}O$, aventi un anello benzenico, scrivi le formule di struttura di tutti quelli che possono dare 4 isomeri di monoclurazione quando si effettua la trasformazione descritta al punto (3).
- d) Scrivi le formule di A, B, C, e D. Se più di un isomero è possibile, riporta tutte le loro formule nella risposta.

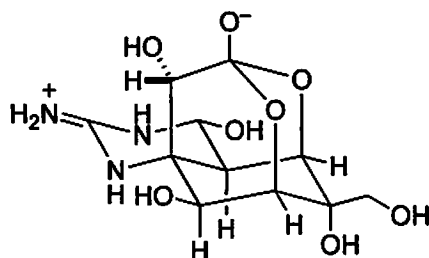


Problema 7

7% del totale

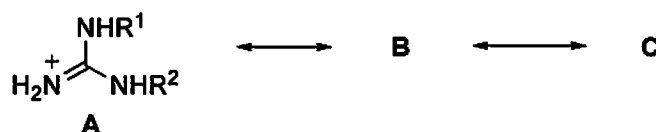
7a	7b	7c	7d	problema 7
4	9	6	5	24

Alcune varietà di pesce palla, *Fugu* in Japanese, sono molto apprezzate come cibo in Giappone. Poiché le viscere del pesce (specie le ovaie e il fegato) contengono una potente tossina, detta tetrodotossina, si verificano problemi a chi lo mangia. Studi sulla tetrodotossina (1) sono iniziati all'inizio del 20° secolo, ma la sua struttura chimica fu elucidata solo nel 1964.

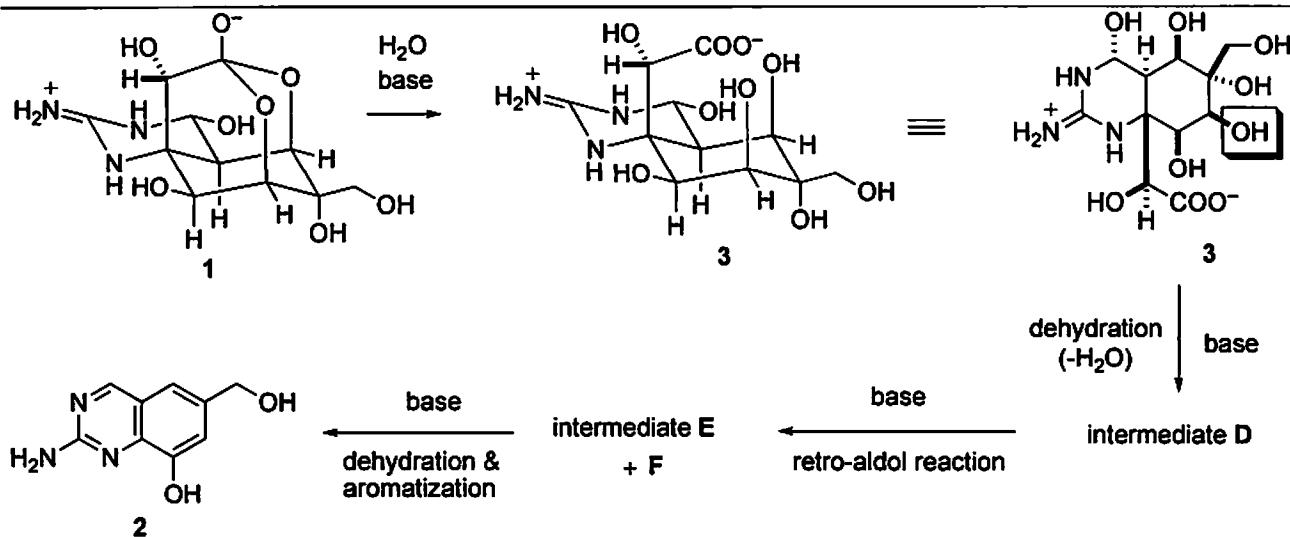


tetrodotoxin (1)

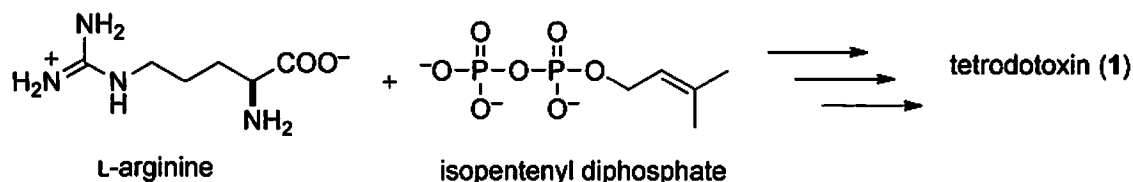
- a) Il gruppo funzionale guanidinico della tetrodotossina mostra una forte basicità. Lo ione guanidinio risultante dalla sua protonazione è stabilizzato dalla possibilità di risonanza sotto riportata. Scrivi e riporta nel fascicolo risposte due strutture di risonanza per B e C.



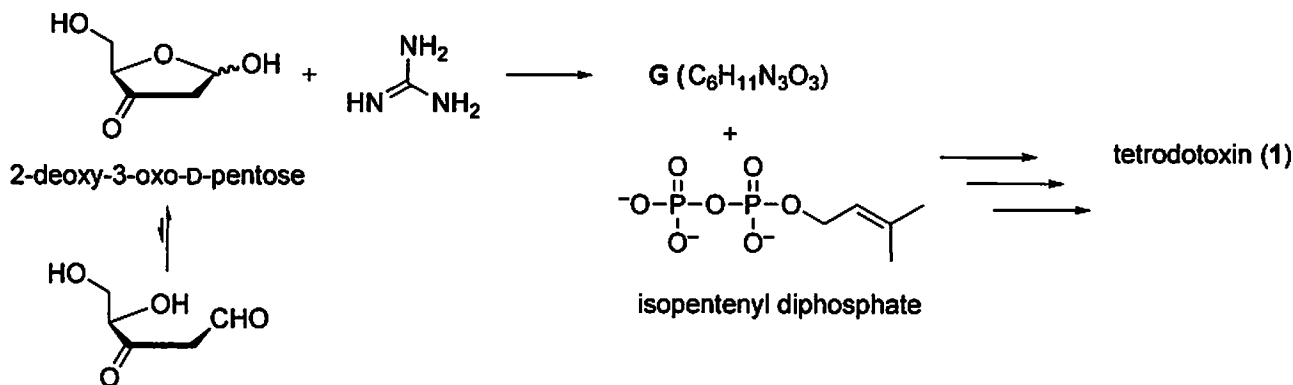
- b) Per la determinazione della struttura della tetrodotossina, sono state effettuate molte reazioni di derivatizzazione. La tetrodotossina (1), per trattamento a caldo con idrossido di potassio in etanolo, forma il derivato quinazolinico 2, che fornisce indicazioni sulla natura dello scheletro base della tetrodotossina. Il meccanismo della reazione può essere descritto come segue. Inizialmente, la tetrodotossina viene idrolizzata nell'acido carbossilico 3. Quindi il gruppo ossidrilico evidenziato con rettangolo, viene eliminato dalla molecola per dare l'intermedio D. A questo punto, una reazione retroaldolica di D rompe un legame carbonio-carbonio per formare i due composti intermedi E ed F. Finalmente, E, per disidratazione e aromatizzazione forma il derivato quinizalinico 2. Scrivi le strutture dei composti intermedi ipotizzati D, E, e di F.



- c) Sebbene la sintesi biologica della tetrodotoxina non sia ancora stata chiarita, è stato proposto che la tossina si formi a partire dalla L-arginina e difosfato di isopentenile. Tra gli atomi di carbonio della tetrodotossina, cerchia, sul fascicolo risposte, tutti quelli che possono derivare dalla L-arginina.



- d) Negli anni 1990, è stata proposta per la tetrodotoxina una via biosintetica alternativa. Prevede la condensazione tra il 2-desossi-3-oxo-D-pentoso e una molecola di guanidina a dare un intermedio G, avente il gruppo guanidinico ciclico, di formula molecolare $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. La tetrodotoxina può quindi essere formata per reazione biologica di G con difosfato di isopentenile. Scrivi una struttura dell'intermedio G postulato, evidenziandone la stereochimica.





Problema 8

6% del totale

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	Problema 8
2	4	3	4	7	20

La reazione di esterificazione tra molecole difunzionali lineari è una tipica reazione di formazione di polimeri come mostrato nell'equazione (1) per la policondensazione (spesso detta "polimerizzazione per condensazione". Il controllo delle condizioni di polimerizzazione determina la lunghezza delle catene polimeriche, ovvero, *il grado medio di polimerizzazione, X* (nota che, nel nostro caso, $X = 2n$). Poiché X (e anche n) è un valore medio, esso non sempre è un numero intero, ma presenta cifre decimali.



X può essere valutato in base al consumo di gruppi funzionali (qui, $-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$). Definiamo il grado di reazione, p , come $p = (N_0 - N) / N_0$ (≤ 1), dove N_0 ed N indicano il numero totale di gruppi funzionali prima e dopo la polimerizzazione rispettivamente.

Per ciascun gruppo funzionale delle molecole dell'acido dicarbossilico (**A**) e del diolo (**B**), aggiungiamo i suffissi "A" o "B" in modo da avere rispettivamente N_{A0} , N_{B0} , N_A o N_B , cioè, $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ ed $N = N_A + N_B$. Se il rapporto iniziale della reazione non è bilanciato, come ad esempio, $N_{A0} \leq N_{B0}$, X è espresso in termini di p_A ed r come mostrato nell'equazione (2), dove $r = N_{A0} / N_{B0}$ (≤ 1) e $p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$. Se $r = 1$, p_A è identico a p e l'eq.(2) diventa uguale all'equazione di Carothers.

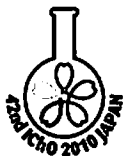
$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

a) Un campione di nylon-6,6 era preparato per policondensazione di una miscela *equimolare* di acido adipico (esandioico) ed esametilendiammina (esan-1,6-diamina).

a-1) Mostra la struttura di questo campione di nylon-6,6. [Attenzione: quali sono i gruppi terminali quando la policondensazione è iniziata da una miscela di reagenti equimolare?]

a-2) Se il campione di nylon-6,6 ha un peso molecolare medio $M = 5507.25$ (g mol^{-1}), Scrivi il suo valore di X con due cifre decimali.

a-3) Scrivi il valore di p necessario per preparare il campione di nylon-6,6 con $M = 5507.25$ (g mol^{-1}) con cinque cifre decimali. Se non sei riuscito a trovare un valore numerico nella domanda precedente, usa $X = 52.50$ (non corretto).



b) Un poliestere a basso peso molecolare (oligoestere) viene preparato da un miscela di 36.54 (g) acido adipico (acido esandioico) e una quantità sconosciuta [W (g)] di 1,4-butandiolo (Bdiol). Nelle condizioni di $p_A \rightarrow 1$, si ottiene l'oligoestere con $X = 11.00$ che ha una unità di Bdiol alle due estremità (sia all'inizio che alla fine) della catena.

b-1) Mostra la struttura precisa di questo oligoestere con $X = 11.00$.

b-2) Calcola la quantità sconosciuta, W (g), con una cifra decimale.

Problema 9

7% del totale

9a	9b	9c	9d	9e	9f	problema 9
4	2	8	4	8	8	34

L' α -Ciclodestrina (α CyD), che è un oligosaccharide ciclico formato da sei unità di α -D-glucopiranosio legate con legame $\alpha(1\rightarrow4)$, può essere rappresentata topologicamente come un toroide (Figure 1). Le unità α -D-glucopiranosidiche dell' α CyD sono di solito nella più stabile conformazione a sedia.

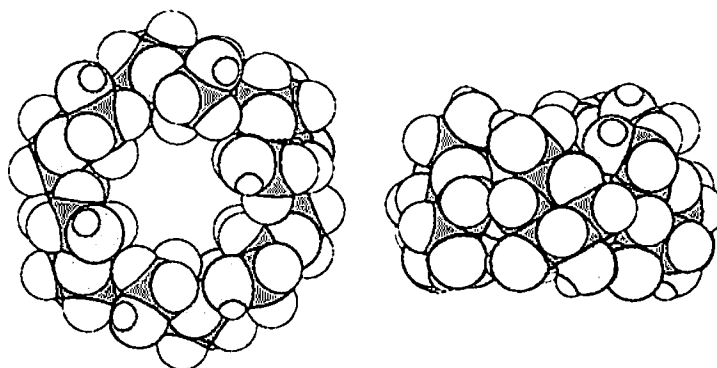
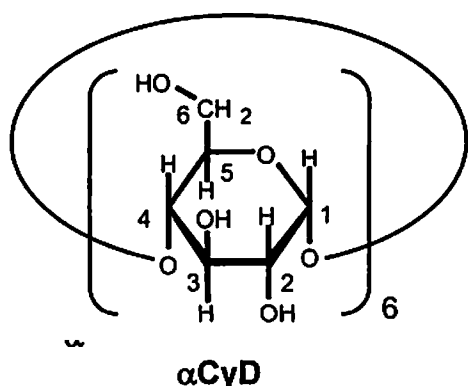
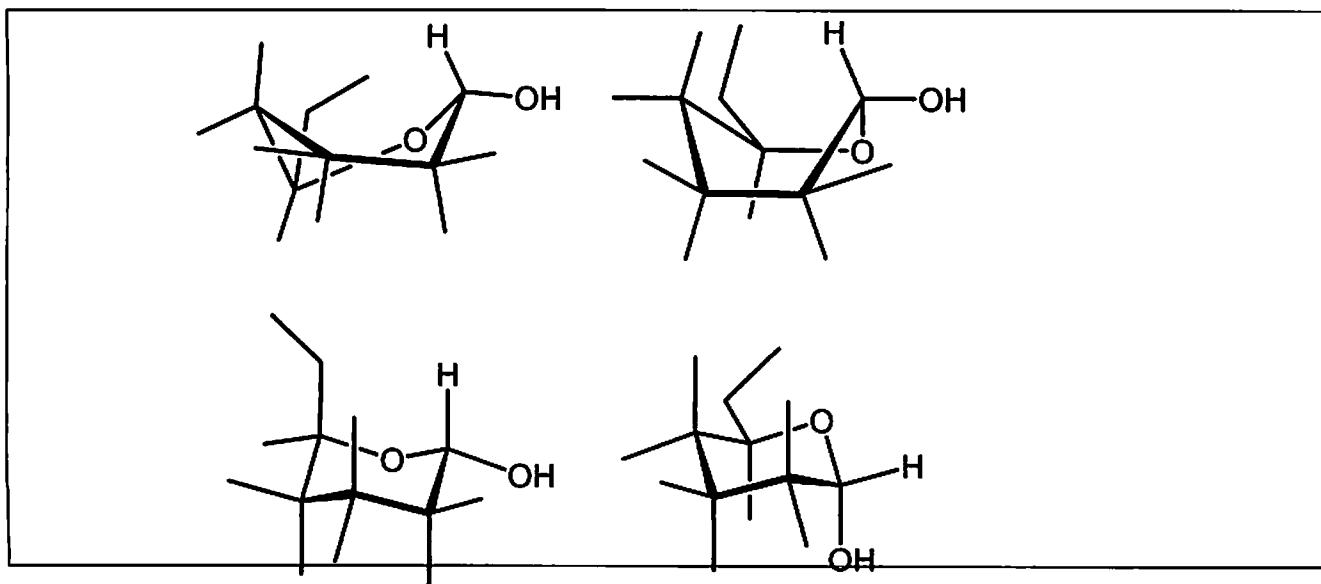
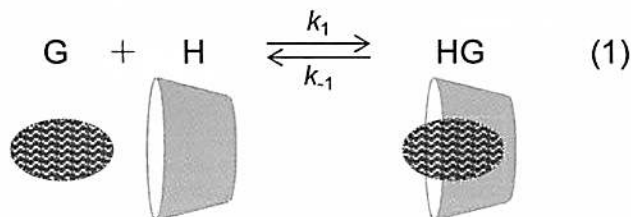


Figure 1. Modello di α CyD. A sinistra: vista attraverso il buco. A destra: vista laterale.

- a) Scrivi la configurazione assoluta (*R* o *S*) dei centri stereogenici C-2 e C-5 del D-glucosio. Inoltre, scrivi una struttura indicando la stereochimica della forma aperta lineare del D-glucosio.
- b) Scegli nel riquadro che c'è nel fascicolo delle risposte la conformazione più stabile tra le quattro formule incomplete dell' α -D-glucopiranosio riportate e circondala con un rettangolo. Inoltre, aggiungi quattro gruppi OH e quattro atomi di H per completare la formula dell' α -D-glucopiranosio che hai cerchiato.



L' α CyD in acqua è in grado di ospitare molecole idrofobiche. Quando la stechiometria host/guest (H/G) è 1/1, la complessazione per inclusione può essere espressa dal seguente equilibrio.



dove k_1 e k_{-1} sono le costanti di velocità della reazione diretta e inversa rispettivamente. La complessazione di un ospite all'interno dell' α CyD causa una variazione di chemical shift nello spettro ^1H NMR. La Figura 2 mostra una parte dello spettro di ^1H NMR (i segnali dell'H-1 di α CyD) che mostrano le variazioni di chemical shift in presenza di quantità variabili di diioduro di 1,10-bis(trimetilammonio)decano (BTAD). Il doppietto a 5.06 ppm è dovuto all'H-1 della α CyD libera, mentre il doppietto a 5.14 ppm è dovuto all'H-1 della α CyD complessato con BTAD. (Nota che gli spettri riportati nella Figura 2 sono stati registrati per la reazione all'equilibrio).

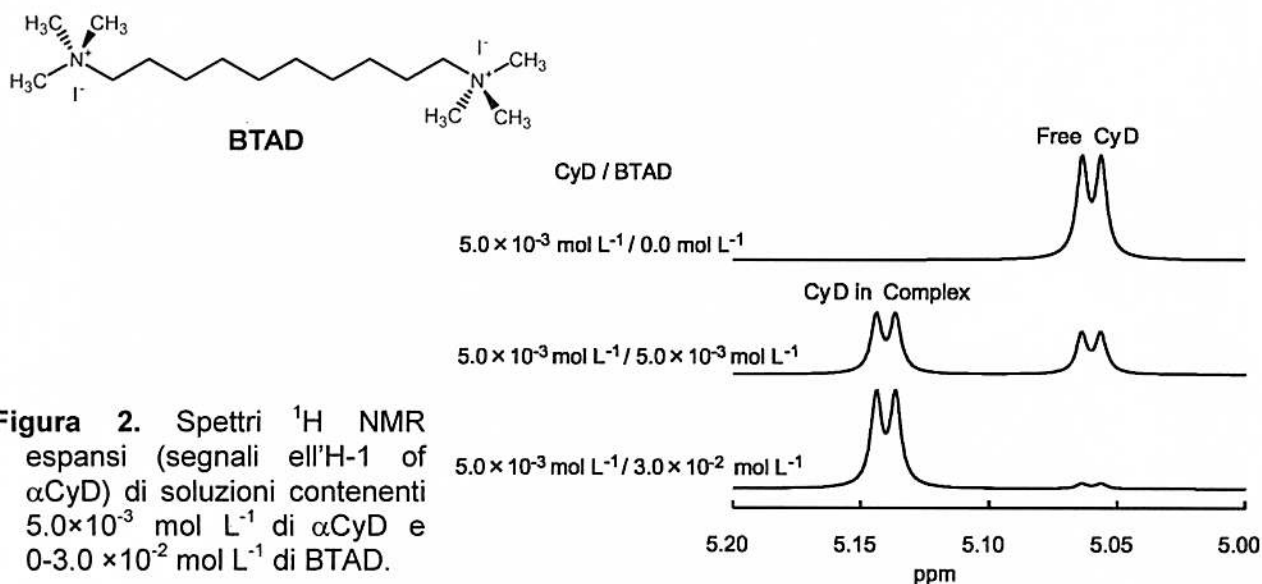


Figura 2. Spettri ^1H NMR espansi (segnali dell'H-1 of α CyD) di soluzioni contenenti $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ di α CyD e $0-3.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ di BTAD.

- c) Nello spettro di α CyD/BTAD, $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, le aree dei picchi dei doppietti a 5.06 e 5.14 ppm sono rispettivamente 0.41 e 0.59. Calcola, con 2 cifre significative, la costante di equilibrio K per il complesso di inclusione α CyD/BTAD.

La complessazione di α CyD con bromuro di esiltrimetilammonio (HTAB) si comporta all'NMR in modo diverso da α CyD/BTAD. La Figura 3 mostra parte degli spettri ^1H NMR (il segnale H-6 di HTAB) di soluzioni di α CyD/HTAB. Il segnale è un tripletto (non due tripletti), che si sposta, in funzione della conc. di α CyD, dalla posizione di HTAB libero a quella del complesso α CyD/HTAB, proporzionalmente alla conc. del complesso in soluzione. I segnali di H-6 per il HTAB libero e HTAB complessato con α CyD sono tripletti rispettivamente a 0.740 ppm and 0.860 ppm.

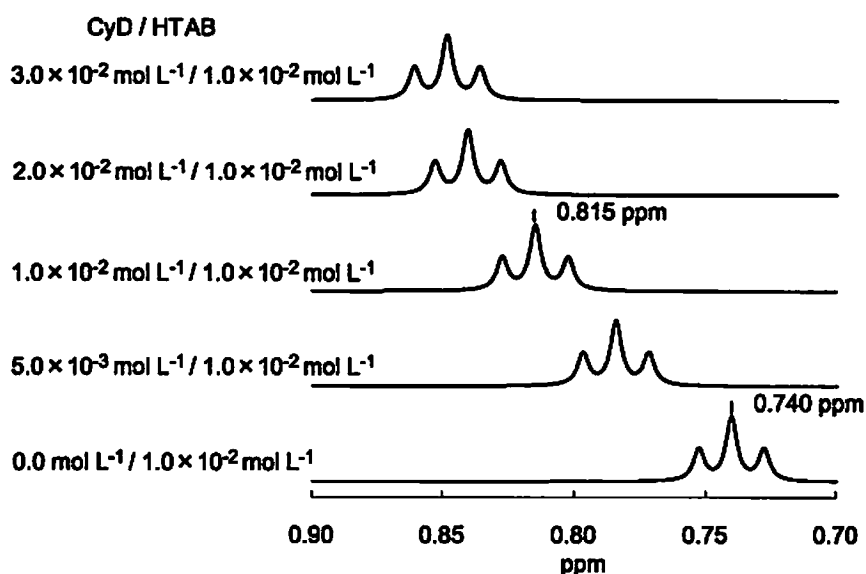
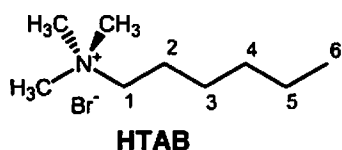


Figura 3. Spettri ^1H NMR espansi (segnali per l'H-6 di HTAB) in soluzioni contenenti $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ HTAB e $0-3.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ di α CyD.

- d) Il segnale di HTAB nelle soluzioni di α CyD/HTAB appare come un tripletto, che si sposta a seconda della concentrazione di α CyD. Scegli tra quelle riportate sotto una spiegazione razionale di ciò, basandoti solo su questi spettri e riporta la tua risposta nel fascicolo risposte.

aiuto: quando una molecola ospite si sposta, rapidamente e ripetutamente, dentro e fuori l' α CyD, solo un segnale dell'ospite è osservato, con un chemical shifts ad un valore intermedio che tiene conto della quantità di ospite libero e di quello incluso nella α CyD.

- k_1 di α CyD/HTAB $>$ k_1 di α CyD/BTAD
 - k_1 di α CyD/HTAB $<$ k_1 di α CyD/BTAD
 - K di α CyD/HTAB $>$ K di α CyD/BTAD
 - K di α CyD/HTAB $<$ K di α CyD/BTAD
- e) I segnali di HTAB per il complesso α CyD/HTAB $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ cadono a 0.815 ppm. Calcola la K del complesso α CyD/HTAB, esprimendo il valore con due cifre significative.
- f) A $40.0 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $60.0 \text{ }^\circ\text{C}$, le K di complessazione di α CyD/HTAB sono 3.12×10^2 e 2.09×10^2 rispettivamente. Calcola, ed esprimi il risultato con due cifre significative, le



42nd International Chemistry Olympiad
Tokyo, July 19-28, 2010

Chemistry: the key to our future

variazioni di entalpia standard, ΔH° [kJ mol^{-1}], e quelle di entropia standard, ΔS° [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]. (Ignora le variazioni per la temperature di ΔH° e ΔS° .)