

Società Chimica Italiana
Divisione di Didattica Chimica

Giochi della Chimica 1996

Fase nazionale

Problemi a risposta aperta

Frascati, 5 giugno 1996

PROBLEMA 1 (80 punti)

Un idrocarburo A, otticamente attivo, mostra le seguenti proprietà:

- 1) A (0,364 g) decolora completamente una soluzione di bromo in cloroformio (5,00 mL di una soluzione 0,5 M)
- 2) A, per ozonolisi, dà un solo prodotto che dopo trattamento con iodio in soluzione alcalina, si trasforma in un acido organico B e cristalli gialli fortemente odorosi che imbruniscono rapidamente all'aria e, all'analisi elementare, danno i seguenti risultati:
 $m\%(C) = 3,1\%$; $m\%(H) = 0,3\%$.
- 3) L'acido B risulta identico a quello che si ottiene per reazione del fenolo con propilene in presenza di acido solforico, successiva idrogenazione catalitica del prodotto e finale ossidazione con permanganato di potassio in ambiente acido-caldo.
- 4) A, per addizione di HBr, perde completamente l'attività ottica.
- 5) A, per idrogenazione, dà luogo alla formazione di un idrocarburo saturo AS che può essere ottenuto anche per idrogenazione del limonene uno dei maggiori prodotti della reazione di dimerizzazione di Diels-Alder dell'isoprene.

Questi dati sono sufficienti per stabilire inequivocabilmente le strutture di A e del limonene. Lo studio delle trasformazioni chimiche di quest'ultimo (limonene) porta ad interessanti osservazioni. La sua formula bruta è $C_{10}H_{16}$, una formula che caratterizza vari idrocarburi presenti in molti oli essenziali che si trovano in molte piante. Tali idrocarburi sono detti terpeni e posseggono sofisticate strutture monocicliche e bicicliche con uno scheletro di atomi di carbonio derivante dall'unione di due molecole di isoprene legate come nella molecola del limonene. L'idratazione del limonene in ambiente acido, a partire dall'attacco di un protone ad un doppio legame esociclico (collocato in una catena laterale), cui segue l'attacco intramolecolare al doppio legame endociclico (con formazione di un carbocatione che reagisce con l'acqua), può portare alla formazione di due importanti alcoli biciclici con scheletri di atomi di carbonio diversi. Uno di questi alcoli è il famoso borneolo caratterizzato da odore intenso e capace di dare, per ossidazione, un chetone noto come canfora. Il secondo alcol è invece stabile all'ossidazione e possiede lo scheletro di un altro famoso idrocarburo detto pinene, componente base dell'olio di trementina.

DOMANDE

- A) Scrivere la struttura di A.
- B) Scrivere le reazioni usate per determinare la struttura di A.
- C) Scrivere la struttura del limonene, del borneolo e del pinene.
- D) Quanti centri chirali sono contenuti nella canfora?
- E) Scrivere la struttura della canfora avente la configurazione *R*.

PROBLEMA 2 (60 punti)

Un peptide sottoposto ad analisi della struttura primaria da i seguenti risultati:

1. l'idrolisi completa del peptide dà una miscela di cinque aminoacidi Gly, Ala, Arg, Leu, Tyr;
2. la glicina è tagliata dalla catena peptidica per reazione di quest'ultima con fenilisotiocianato e successivi abituali trattamenti;
3. l'alanina è isolata per trattamento con carbossipeptidasi;
4. l'idrolisi catalizzata da tripsina forma tripeptidi mentre la chimotripsina forma dipeptidi.

DOMANDE

- A) Determinare la sequenza di residui aminoacidici nel peptide.
- B) Scrivere l'equazione di reazione della glicina con fenilisotiocianato.

PROBLEMA 3 (30 punti)

In un campione di acqua di scarico, proveniente da un impianto che produce detersivi, la concentrazione totale di Fe(III) risultava pari a $5,0 \cdot 10^{-3}$ M e quella del Fe(II) era $5,0 \cdot 10^{-5}$ M. Il potenziale redox della soluzione era $E = 0,84$ V a 298 K.

DOMANDE

Nei calcoli trascura l'effetto della forza ionica;
la massa atomica del fluoro è 19 Da;

$$\beta_{(\text{FeF}^{2+})} = 1,0 \cdot 10^5 ;$$

$$E^{\circ}_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0,77 \text{ V a } 298 \text{ K.}$$

- A) Calcolare la concentrazione di ioni fluoruro nell'acqua di scarico se si osserva che il campione contiene lo ione complesso FeF^{2+}
- B) Se il livello di fluoruri permesso è di 2 mg/L, l'impianto viola le leggi?

PROBLEMA 4 (30 punti)

La più alta concentrazione di H_2S permessa nell'aria è di $1,0 \cdot 10^{-2}$ mg/L.

Per determinare la contaminazione dell'aria di un impianto si usò una titolazione coulombometrica. Il saggio venne effettuato come segue: si generò iodio per elettrolisi di KI per 2 minuti con corrente di 2 mA, quindi si fecero gorgogliare lentamente 2 L di aria attraverso la soluzione elettrolizzata che venne completamente decolorata. Dopo aggiunta di amido la soluzione fu ulteriormente elettrolizzata per 35 secondi, con la stessa intensità di corrente, fino a comparsa di colorazione blu.

DOMANDE

Sapendo che la resa in corrente è del 100%, che la massa molare di H_2S è 34,1 Da e che la costante di Faraday è $F = 96500$ C/eq:

- A) scrivere le reazioni che generano iodio nella titolazione coulombometrica;
- B) indicare il ruolo dell'amido;
- C) indicare quanta corrente è stata consumata per generare tutto lo iodio,
- D) determinare la quantità di H_2S nell'aria dell'impianto (in mg/L e in V%, a c.n.);
- E) stabilire se la contaminazione è al di sopra del limite permesso.

PROBLEMA 5 (40 punti)

La capacità degli allotropi del carbonio (in particolare i fullereni e la grafite) di comportarsi come macroleganti di atomi metallici formando complessi che acquistano proprietà elettrofisiche particolari, ha attratto recentemente l'attenzione di molti ricercatori.

L'interazione della grafite con vapori di metalli alcalini ad alta pressione porta alla formazione di nuovi composti di formula bruta MC_8 .

Questi composti presentano una struttura stratificata con piani di carbonio grafiteo formanti prismi esagonali retti (impaccati in modo che gli atomi di C siano localizzati esattamente sulla stessa verticale). Gli atomi di metallo sono invece situati tra i piani di C al centro dei prismi esagonali (numero di coordinazione 12).

Le distanze tra i piani grafitei sono uguali a 540 pm per il complesso col potassio, 560 pm per il complesso col rubidio e 590 pm per il complesso col cesio.

DATI: nella tabella sono riassunti i raggi atomici e ionici di alcuni metalli alcalini ed alcalino-terrosi.

Metallo	Raggio atomico	Raggio ionico
potassio	235 pm	133 pm K^+
rubidio	248 pm	148 pm Rb^+
cesio	268 pm	169 pm Cs^+
bario	221 pm	135 pm Ba^{2+}

La distanza tra i piani di C della grafite è 334 pm; la distanza C-C nei piani è di 141 pm.

DOMANDE

- A) Qual è la natura del metallo alcalino nei primi tre composti: è un atomo neutro o un catione?
- B) Quale distanza fra i piani dei C potrà essere misurata per un composto analogo col bario?
- C) Quale frazione dei prismi esagonali formati dai C è occupata dagli atomi di bario?
- D) Che tipo di conduttività (metallo, semiconduttore, isolante) dovrebbe essere tipica di questi composti?

PROBLEMA 6 (100 punti)

Una miscela gassosa di propene e buteni isomeri di composizione ignota fu analizzata in laboratorio e sottoposta ai seguenti test dando i seguenti risultati.

1. Un campione della miscela fu idrogenato. Come risultato la massa percentuale di H aumentò del 3,19%.

2. Un secondo campione fu sottoposto ad ozonolisi in cloroformio e, dopo l'ossidazione, diede solamente una miscela di due acidi.

La massa molare apparente della miscela di acidi fu di 62,8 Da, ottenuta per titolazione.

3. Un terzo campione della miscela, trattato con una soluzione neutra di KMnO_4 , portò ad una miscela di 1,2 dioli che fu trattata con 3,5 dinitrobenzoincloruro in presenza di piridina.

La miscela risultante fu analizzata in HPLC su colonna di silice (SiO_2) dove mostrò tre picchi cromatografici. Effettuando un'analisi HPLC su una colonna chirale ciascuno dei tre picchi fu risolto in coppie di picchi di uguale area.

4. Su un quarto campione, l'idrogenazione catalitica della miscela di gas fu realizzata in un calorimetro così da misurare il calore di reazione. La misura realizzata, partendo dalla miscela iniziale, diede il valore di 119,77 kJ/mol.

5. Infine, un ultimo campione fu portato e mantenuto a 500 K con un catalizzatore capace di indurre l'isomerizzazione cis-trans. Quindi fu caricato in una bomba calorimetrica per l'idrogenazione. In questo caso il calore di reazione fu di 120,5 kJ/mol.

L'esperimento fu ripetuto, ma con l'isomerizzazione realizzata a 600 K. In questo caso il calore di idrogenazione fu di 120,6 kJ/mol.

DOMANDE

A) Valutare la composizione della miscela gassosa iniziale.

B) Quale dei buteni lineari è: i) il più stabile?
ii) il meno stabile?

Dare le risposte basandosi su argomenti quantitativi (differenze di entalpia tra i rispettivi isomeri).

Potete ritenere utili i seguenti dati: calore di idrogenazione dell'etilene: 136,4 kJ/mol
dell'1-decene: 125,9 kJ/mol
del trans-4-decene: 115,5 kJ/mol

Tutti i calori di reazione sono stati corretti a pressione costante e condizioni standard.

Assumere che tutte le funzioni termodinamiche, che devono essere usate per la soluzione del problema, siano indipendenti dalla temperatura nel campo di interesse.

SCI – Società Chimica Italiana

Digitalizzato da:

Prof. Mauro Tonellato – ITIS Natta – Padova