

## Giochi della Chimica 2004

### Problemi a risposta aperta

Cerca di risolvere il maggior numero di esercizi. Saranno valutate anche risposte parziali e non si daranno penalità per gli eventuali errori come alle Olimpiadi della Chimica. Non mollare!

1. (Chimica Organica) L'afide verde della pesca è respinto da un feromone di difesa che è stato isolato e ha mostrato formula molecolare  $C_{15}H_{24}$ . Per idrogenazione catalitica esso assorbe 4 mol di  $H_2$  per mol e forma il 2,6,10-trimetildodecano. Per ozonolisi riduttiva (ovvero seguita da trattamento con Zn e  $H_2O$ ) esso forma i seguenti prodotti:

- 2 mol di formaldeide
- 1 mol di acetone
- 1 mol di  $CH_3COCH_2CH_2CHO$
- 1 mol di  $OHCCH_2CH_2COCHO$

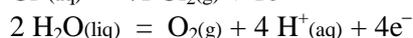
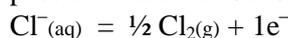
1.1 Trascura l'isomeria cis-trans e proponi una formula di struttura del feromone, decidi a parte e poi scrivi la risposta nel riquadro. Solo ciò che è scritto nel riquadro verrà valutato.

1.2 Disegna nei riquadri qui sotto i possibili isomeri sterici del feromone usando delle formule di struttura nelle quali sia possibile apprezzare l'isomeria cis-trans.

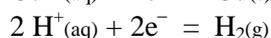
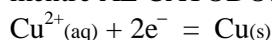
2. (Elettrochimica) Indica la quantità di  $PbSO_4$  decomposto se si fa passare una corrente di 10,0 A attraverso un accumulatore al piombo per 1,50 h.

Fai i calcoli altrove e riporta nel riquadro qui sotto il risultato finale. Consegna però tutto.

3. (Elettrochimica) Durante l'elettrolisi di una soluzione di  $CuCl_2$  in una cella con elettrodi inerti sono possibili ALL'ANODO le seguenti reazioni chimiche:



mentre AL CATODO:

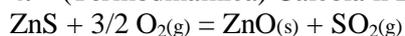


Il voltaggio di una cella che funzioni secondo la prima e la terza di tali equazioni è  $-1,0181$  V;

Con la prima e la quarta si ha:  $-1,3583$  V; Con la seconda e la terza:  $-0,889$ V; con la seconda e la quarta:  $-1,229$ V. Scrivi nel riquadro la reazione che avviene nelle condizioni standard.

Fai altrove le tue considerazioni e riporta il risultato nel riquadro sotto.

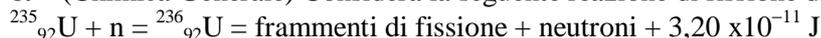
4. (Termodinamica) Calcola il  $\Delta G^\circ_{298}$  della reazione di arrostitimento della sfalerite ( $ZnS$ ):



sapendo che il  $\Delta G^\circ_{298}$  di formazione vale  $-48,11$  kcal mol $^{-1}$  per la  $ZnS$ ,  $-76,08$  kcal mol $^{-1}$  per lo  $ZnO$  e  $-71,748$  kcal mol $^{-1}$  per la  $SO_2$ . Descrivi poi qualitativamente la forza motrice della reazione.

5. (Chimica Organica) Si è osservato che il prodotto di addizione del cloro al *cis* stilbene (*cis*  $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ ) in dicloroetano non possiede attività ottica e non si riesce a risolverlo in enantiomeri. Scrivi la sua formula e spiega il meccanismo dell'addizione dicendo se pensi che sia stata *sin* o *anti*.

6. (Chimica Generale) Considera la seguente reazione di fissione di  $^{235}_{92}U$



e calcola l'energia svolta se la fissione riguardasse 1g di  $^{235}_{92}U$ .

7. (Chimica Organica) Per trattamento del 2,4-pentandione con KCN e acido acetico e successiva idrolisi, si ottengono due acidi bicarbossilici **A** e **B** entrambi di formula  $C_7H_{12}O_6$ . **A** fonde a  $98$  °C. Per riscaldamento di **B** si ottiene dapprima un acido lattionico ( $C_7H_{10}O_5$ , p.f.  $90$ °C) e poi un dilattone ( $C_7H_8O_4$ , p. f.  $105$ ). Indica la struttura di **B** e mostra perchè si formano facilmente prima il monolattone e poi il dilattone. Indica anche la struttura di **A**.

8. (Chimica Organica) Un composto **A** si ottiene a partire dall'acido adipico e dal pentanale in più stadi.

8.1 Si scalda l'acido adipico a 290 °C in presenza di Ba(OH)<sub>2</sub> e si ottiene un composto **B** (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O).

Il composto **B** per reazione con 2,4-dinitrofenilidrazina forma un precipitato giallo.

8.2 In soluzione acquosa diluita di idrossido di sodio, il composto **B** reagisce con pentanale formando un composto **C** (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>).

Per riscaldamento con acidi **C** dà un composto **D** (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O).

8.3 **D** per reazione con permanganato di potassio acquoso diluito freddo porta ad un precipitato bruno.

**D** per azione con un acido forte concentrato che agisce da catalizzatore subisce una trasposizione allilica a dare un suo isomero **E**.

8.4 **E**, per reazione con dimetilmalonato, in presenza di metilato sodico, in metanolo, forma il composto **F** (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>).

8.5 Il composto **F**, dopo idrolisi alcalina, seguita da acidificazione e decarbossilazione, dà luogo ad un acido carbossilico che per esterificazione con metanolo porta infine al composto **A**.

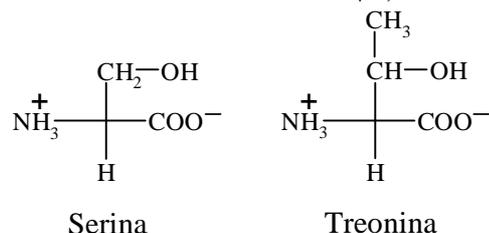
Lo stadio di isomerizzazione 8.3, è un passaggio chiave. Se la conversione del composto **D** in **E** non è completa, si ottiene alla fine una certa quantità di un altro composto **G**.

Scrivi le reazioni 8.1- 8.5

8.6 Scrivi la formula di **G** e le reazioni per la sua formazione. Indica i centri stereogenici nel composto **A** usando la nomenclatura R/S.

8.7 Indica quale protone nello spettro <sup>1</sup>HNMR di **A** presenta il più alto chemical shift (spostamento chimico) e quale il più basso. Prevedi la forma di tali segnali.

9. (Chimica Analitica) Un campione di 128,6 mg di proteina (M = 58 600 Da) è stato trattato con 2,000 mL di una soluzione di NaIO<sub>4</sub> 0,0487 M per far reagire tutti i residui di serina e treonina.



La soluzione è stata poi trattata con eccesso di ioduro per convertire il periodato in eccesso in iodio. La titolazione dello iodio ha richiesto 823 µL di tiosolfato 0,0988 M.

9.1 Scrivi le reazioni bilanciate per la reazione di IO<sub>4</sub><sup>-</sup> con ioduro e dello iodio prodotto con tiosolfato

9.2 Scrivi le reazioni bilanciate per la reazione di IO<sub>4</sub><sup>-</sup> con serina e treonina.

9.3 Indica con una x le risposte corrette tra le seguenti. Le soluzioni di periodato sono utili in particolare per l'analisi di composti organici contenenti i seguenti gruppi funzionali:

.....due ossidrilici adiacenti

.....un carbonile adiacente a ossidrile

.....due carbonili adiacenti

.....un'ammina adiacente a carbonile

.....un'ammina adiacente a ossidrile

Nella reazione, nota come reazione di Malaprade avvengono le seguenti reazioni:

.....un gruppo ossidrile è ossidato ad aldeide o chetone

.....un gruppo carbonilico viene ossidato a gruppo carbossilico

.....un'ammina viene convertita ad aldeide più ammoniacale (o ad ammina sostituita se il composto iniziale era un'ammina secondaria).

9.4 Calcola il numero di residui di serina + treonina per molecola di proteina arrotondato al numero intero più vicino

9.5 Calcola quanti mg di As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (M = 395,68) sarebbero necessari per reagire con l'I<sub>3</sub><sup>-</sup> liberato nell'esperimento.

10. (Elettrochimica) Una pila elettrochimica viene preparata usando un elettrodo a chinidrone, in cui l'idrochinone si ossida a chinone, ed un elettrodo in cui Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> si riduce a Cr.<sup>3+</sup> Scrivi la reazione ionica netta bilanciata per questa pila.

11. (Termodinamica) Calcola i valori delle variazioni di entropia corrispondenti al raffreddamento di una mole di  $O_2(g)$  da 298K a  $O_2(liq)$  a 90.19 K, supponendo che il processo venga effettuato:

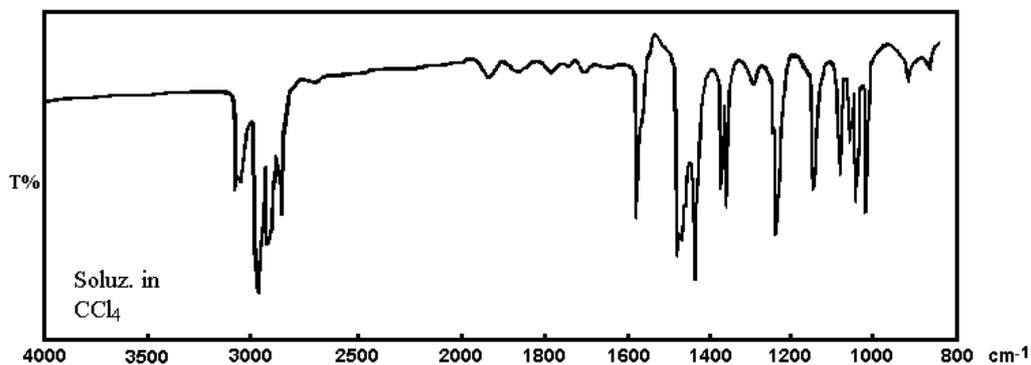
(1) reversibilmente

(2) irreversibilmente, ponendo il campione in idrogeno liquido a 13,96 K.

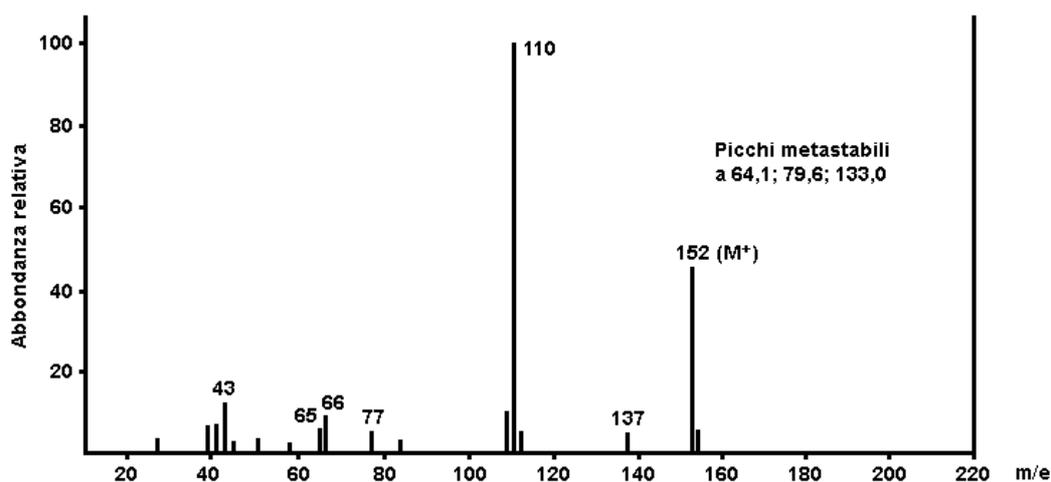
Si assuma  $\Delta H_{vap} = 1630 \text{ cal mol}^{-1}$  a 90,19 K e  $C_p = (7/2) R$  per il gas.

12. (Spettroscopia) Assegna la struttura al composto avente le seguenti proprietà fisico-chimiche: p.e. 207 °C, composizione percentuale trovata: C: 71,1 %; H: 7,9 %; S: 20,8 %

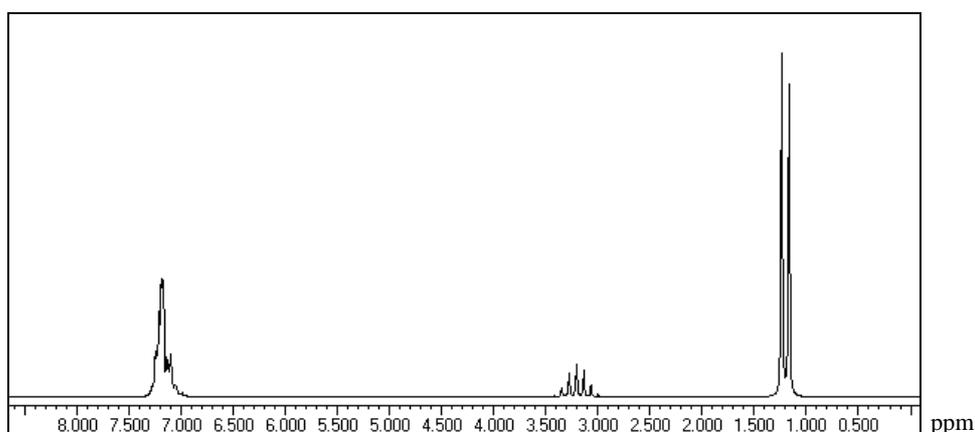
Spettro IR:



Spettro di massa:

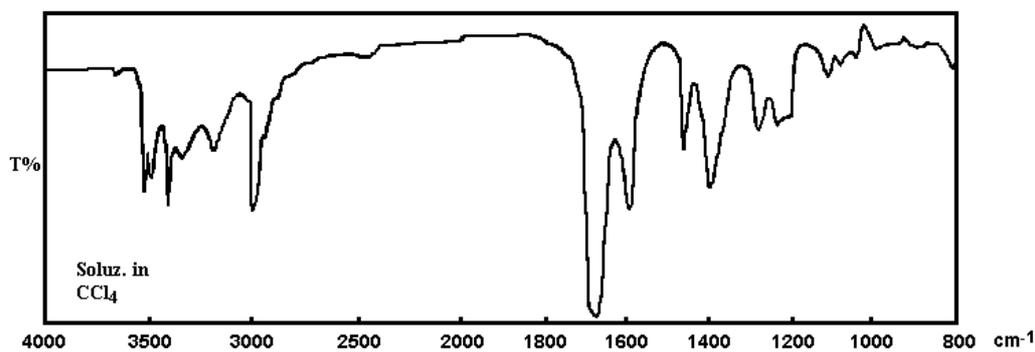


Spettro  $^1H$ -NMR:

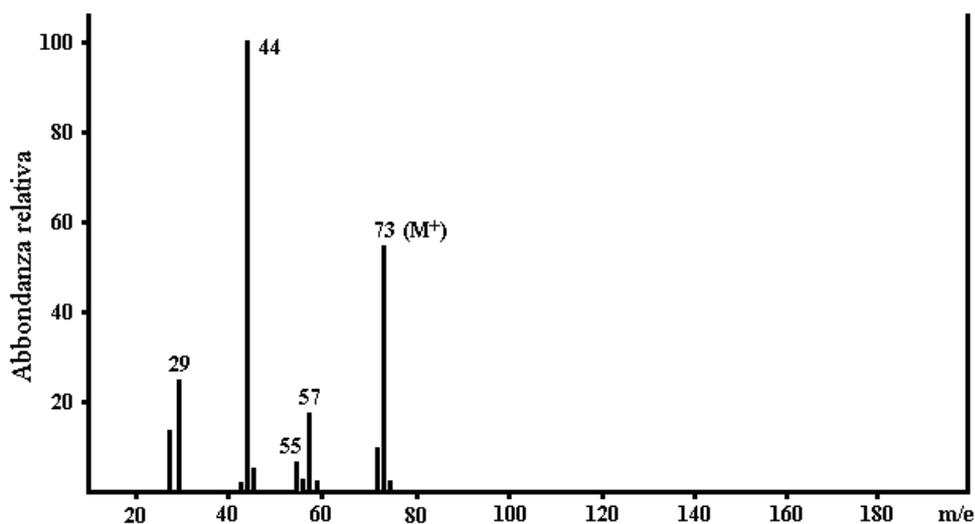


13. (Spettroscopia) Assegna la struttura al composto avente le seguenti proprietà fisico-chimiche:  
p.e. 81 °C, composizione percentuale trovata: C: 49,4 %; H: 9,8 %; N: 19,1 %

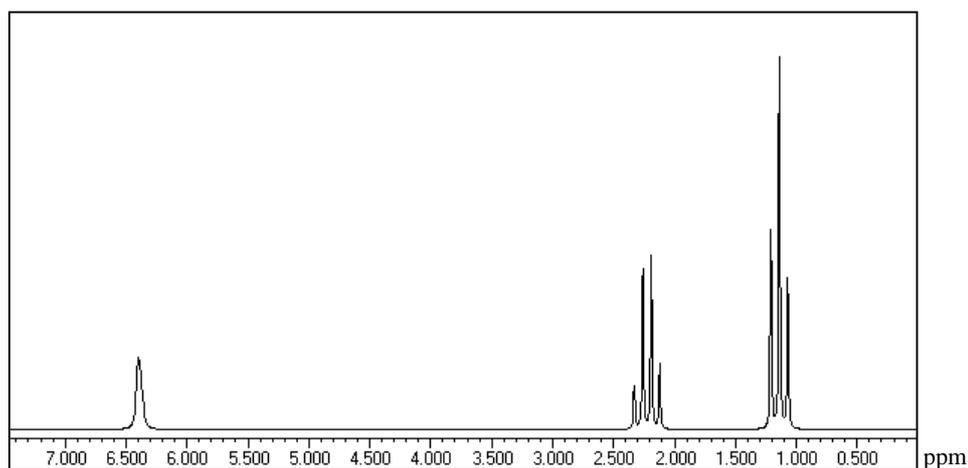
Spettro IR:



Spettro di massa:

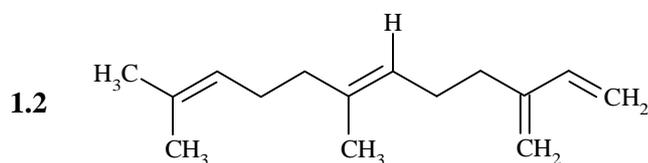
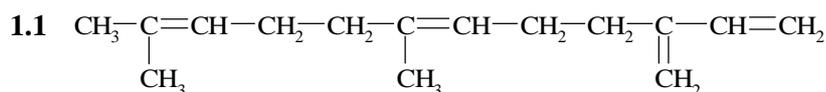


Spettro <sup>1</sup>H-NMR:

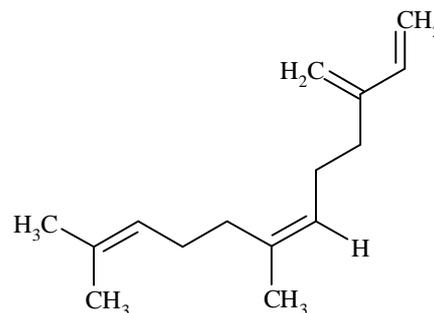


SCI – Società Chimica Italiana  
Digitalizzato da:  
Prof. Mauro Tonellato – ITIS Natta – Padova

RISPOSTE:

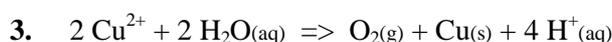


Isomero 6E



Isomero 6Z

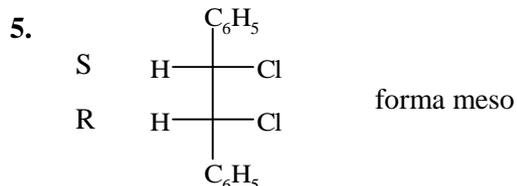
2.  $\frac{10 \text{ C s}^{-1} (1,50 \cdot 60 \cdot 60) \text{ s}}{96500 \text{ C mol}^{-1} \cdot 2} = 0,28 \text{ mol PbSO}_4$



Avviene la reazione riportata in quanto corrisponde alla differenza di potenziale più positiva o meglio meno negativa: Si ricordi.... $\Delta G = -nF\Delta E$ .

4.  $\Delta G^\circ_{298(\text{reazione})} = -76,08 + (-71,75) - (-48,11) - 0 = -99,72 \text{ kcal}$

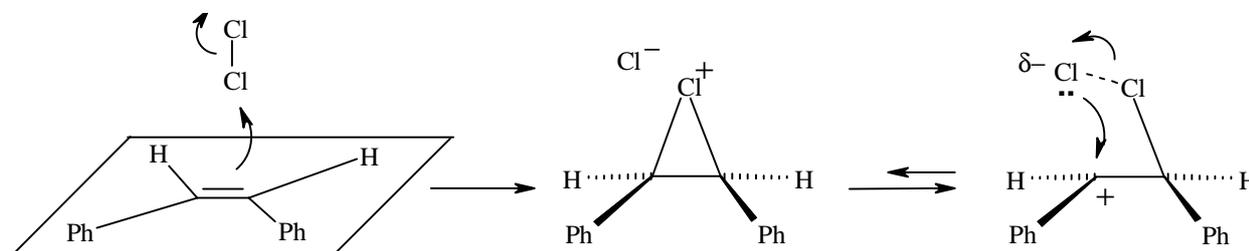
La forza motrice della reazione è la variazione negativa di entalpia perché dalla reazione si vede che la variazione di entropia è piccola e comunque negativa.



Solitamente l'addizione è *anti*, in questo caso il risultato della reazione impone che sia *sin*.

La spiegazione del meccanismo è che in questo caso, l'addizione dell'alogeno non richiede la formazione dello ione cloronio per stabilizzare il carbocatione che si forma in quanto esso è un catione benzilico.

Nell'intermedio di reazione si può infatti immaginare che lo ione cloronio sia in equilibrio con il relativo (unico) ione benzilico, con l'equilibrio quasi completamente spostato verso quest'ultimo.



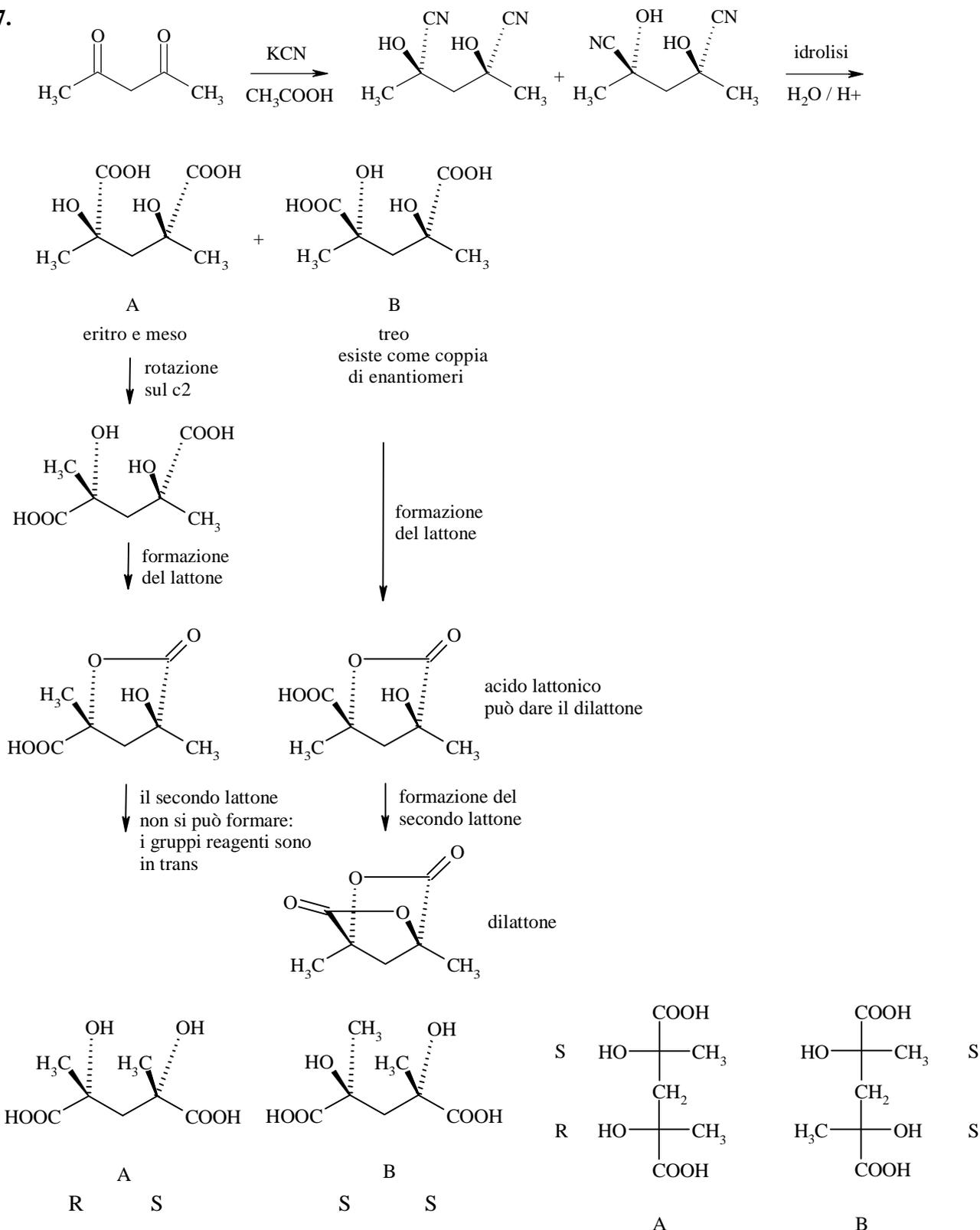
La struttura aperta è quindi più stabile di quella a ponte cloronio. Lo ione  $\text{Cl}^-$  resta legato all'altro atomo di cloro e così è guidato ad attaccare lo ione benzilico dallo stesso lato dal quale è avvenuto l'attacco del  $\text{Cl}_2$  portando ad un attacco *sin* anziché *anti*. L'attacco *sin* può avvenire anche all'80% in solventi polari. Anche con la *cis*-1-fenilpropene si ha con bromo dal 27% all'80% di *sin* addizione, in dipendenza del solvente di reazione.

6. Si calcola il numero di atomi di uranio presenti in 1g: ( $N_A$  è il numero di Avogadro)

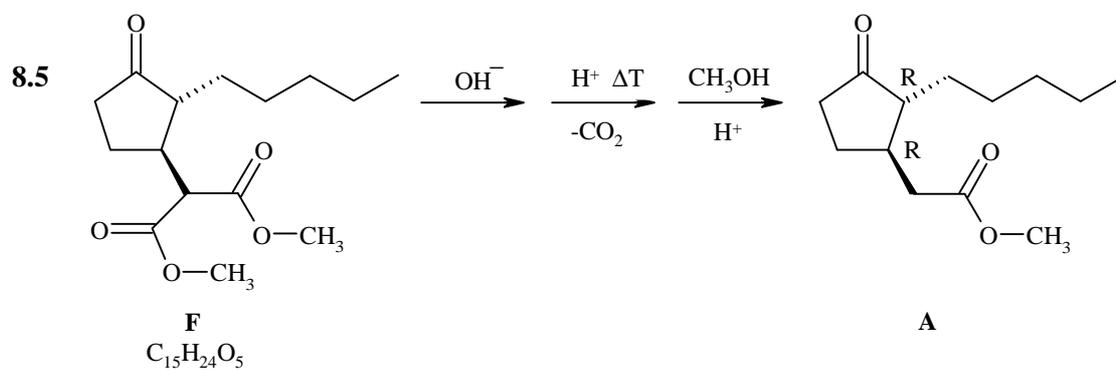
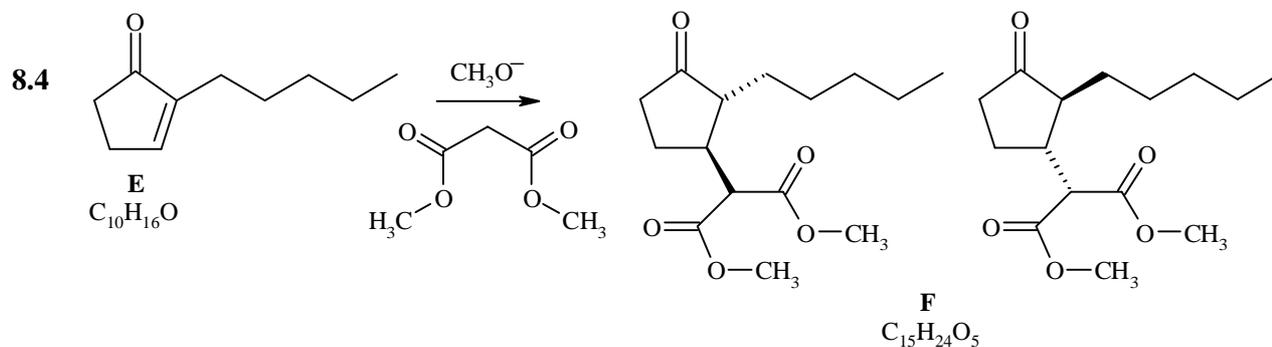
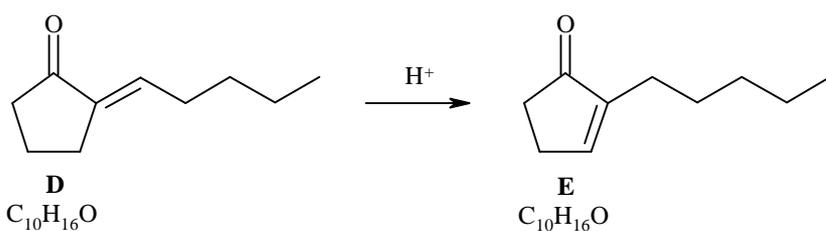
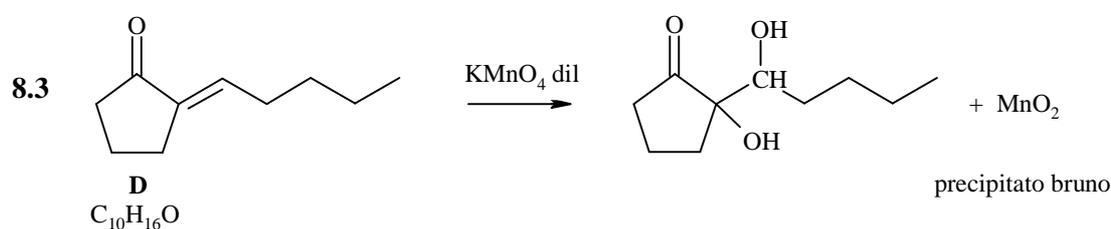
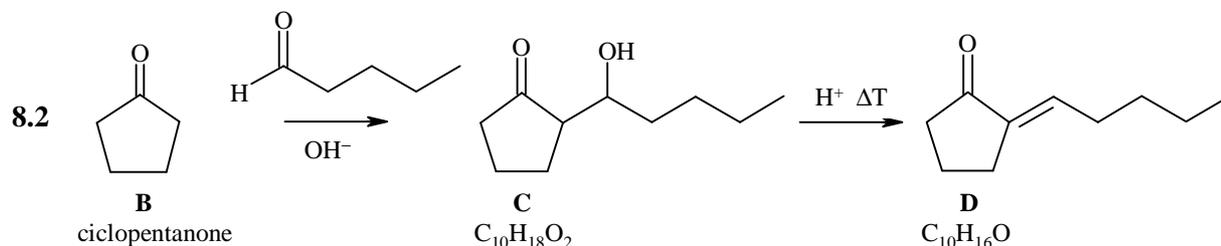
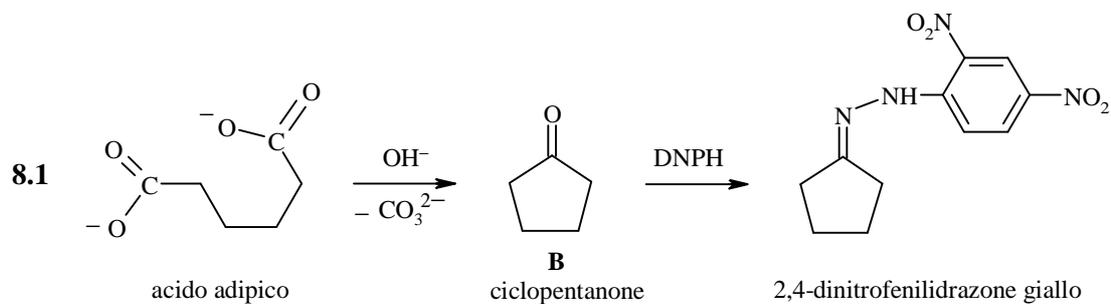
$$N_A \text{ atomi mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ g}}{235 \text{ g mol}^{-1}} = 2,6 \cdot 10^{21} \text{ atomi di } {}^{235}_{92}\text{U in 1 g di uranio}$$

$$E = 2,6 \cdot 10^{21} \text{ atomi} \cdot 3,20 \cdot 10^{-11} \text{ J atomi}^{-1} = 8,3 \cdot 10^{10} \text{ J} = 8,3 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

7.

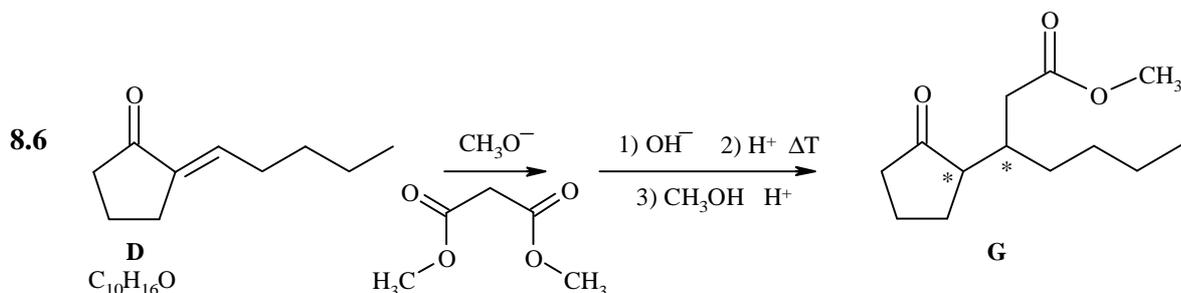


Naturalmente il composto B si forma nella stessa quantità nella forma S,S disegnata qui e nella forma R,R, la molecola speculare, qui non disegnata per brevità.



uno dei due enantiomeri del racemo

uno dei due enantiomeri del racemo

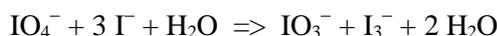


le reazioni del composto **D** sono le stesse viste per **E**.

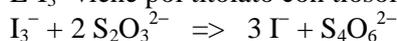
8.7 Nel composto **A** il segnale NMR con spostamento chimico più alto è il metile estereo, un singoletto. Quello con spostamento chimico più basso è il metile della catena alifatica che come segnale dà un tripletto.

9.1 Il periodato di sodio viene generalmente utilizzato per preparare una soluzione che viene standardizzata aggiungendone un'aliquota ad un eccesso di KI in soluzione di bicarbonato a pH 8-9

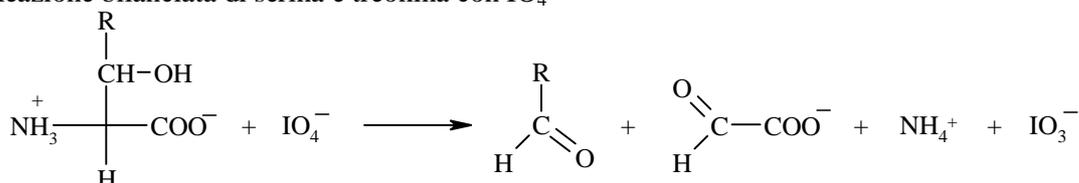
La reazione è:



L'I<sub>3</sub><sup>-</sup> viene poi titolato con tiosolfato per completare la standardizzazione.

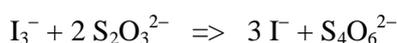


9.2 Reazione bilanciata di serina e treonina con IO<sub>4</sub><sup>-</sup>



R = H per serina; R = CH<sub>3</sub> per treonina

9.4 Si sa che una mole di IO<sub>4</sub><sup>-</sup> consuma una mole di serina o una mole di treonina. Inoltre si sa che 1 mol di IO<sub>4</sub><sup>-</sup> che non ha reagito nella reazione con gli AA dà 1 mol di I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Perciò per sapere quante moli sono rimaste dopo l'ossidazione degli AA basta calcolare le moli di I<sub>3</sub><sup>-</sup> formate dal periodato e titolate con il tiosolfato.



823 μL di S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0,0988 M = 81,31 μmol di S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 40,66 μmol di I<sub>3</sub><sup>-</sup> = 40,66 μmol di IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

D'altro canto, la quantità di IO<sub>4</sub><sup>-</sup> inizialmente presente è di 2,000 ml di IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,0487 M = 97,40 μmol.

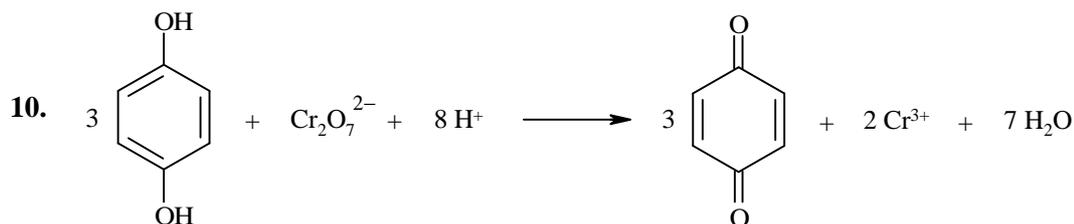
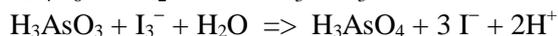
Si può così calcolare la quantità chimica di serina e treonina:

(97,40 - 40,66 = 56,74) in 128,6 mg di proteina. Ovvero in 128,6 g / 58 600 g mol<sup>-1</sup> = 2,195 μmol.

Pertanto i residui per molecola di proteina sono: 56,74 μmol / 2,195 μmol = 25,85 cioè circa 26 residui per molecola.

9.5 40,66 μmol di I<sub>3</sub><sup>-</sup> reagiscono con 40,66 μmol di H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> che è prodotto da ¼ (40,66) = 10,16 μmol di As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> = 4,02 mg

Infatti le reazioni sono:



**11.** Essendo l'entropia una funzione di stato, la sua variazione nel sistema non dipende dalla modalità (reversibile o irreversibile) con la quale è effettuata la trasformazione. Perciò:

$$\Delta S_{(\text{sistema})} = (1,00 \text{ mol}) (7/2) (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 90,19 \text{ K} / 298 \text{ K} + [(1,00 \text{ mol}) (-1630 \text{ cal mol}^{-1}) (4,184 \text{ J cal}^{-1})] / 90,19 = (-34,78) + (-75,62) = -110,40 \text{ EU}$$

Il problema potrebbe finire qui o continuare.

Chi avesse notato il plurale "...delle variazioni di entropia" dimostra una particolare attenzione e vede valutata la risposta che è la seguente:

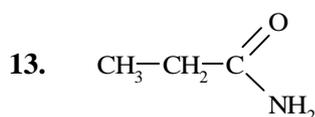
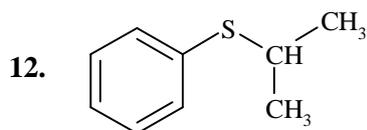
Per il processo reversibile si ha:

$$\Delta S (\text{esterno}) = 110,40 \text{ EU e } \Delta S (\text{universo}) = 0$$

Per il processo irreversibile, il calore  $q$  è dato per l'esterno dalla:

$$q = -(1,00 \text{ mol}) (7/2) (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (90,19 \text{ K} - 298 \text{ K}) + (1,00 \text{ mol}) (1630 \text{ cal mol}^{-1}) (4,184 \text{ J cal}^{-1}) = 12,87 \text{ kJ}$$

e si ha:  $\Delta S (\text{esterno}) = 12,87/13,96 = 922 \text{ EU}$  e  $\Delta S (\text{universo}) = 922 + (-110,40) = 812 \text{ EU}$ .



---

SCI – Società Chimica Italiana

Digitalizzato da:

Prof. Mauro Tonellato – ITIS Natta – Padova