

1. ARGIRODITE: scoperta di un nuovo elemento



Nel 1868 C. Winkler, un chimico tedesco, stava facendo esperimenti sul minerale argirodite.

Winkler trovò che l'argirodite conteneva argento (**Ag**), zolfo (**S**) e un'altra sostanza che non riusciva a classificare tra quelle note. Dopo settimane di lavoro capì che questa sostanza era un nuovo elemento **X**, le cui proprietà corrispondevano esattamente a quelle di un elemento non ancora identificato ma predetto 17 anni prima da Mendeleev. Ciò dimostrava la validità della teoria "dell'interdipendenza delle proprietà degli elementi"

1.00 g di argirodite è stata bruciata all'aria fino alla completa eliminazione dell' SO_2 .

Il residuo solido è stato trattato con acido nitrico diluito. L'ossido di argento si scioglie, mentre resta una parte insolubile contenente **X**.

Per determinare la quantità di argento presente è stata aggiunta una soluzione di tiocianato di potassio (100.0 mL, 0.100 M), e successivamente si è retrotitolato l'eccesso di tiocianato con una soluzione contenente Fe^{+++} (9.69 mL, 0.100 M)

L'anidride solforosa liberata è stata fatta passare in una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Si è formato un precipitato che, dopo esser stato perfettamente essiccato, aveva una massa di 1.156 g.

La parte insolubile è stata analizzata: si trattava di un ossido anfotero (**A**), solubile sia in HCl conc, sia in NaOH.

1.1 calcolare la massa di Ag e S presenti in 1.00 g di argirodite

1.2 indicare l'elemento X e scrivere la formula minima dell'argirodite.

1.3 Scrivere l'equazioni bilanciate per le seguenti reazioni:



2. METALLI: trivial game.



Sette provette numerate contengono ciascuna un solo metallo tra i seguenti (in ordine casuale):

Fe, Hg, Na, Al, Ca, Au e Sn.

I metalli nelle provette 1 e 3 non sviluppano idrogeno se trattati con HCl.

È pericoloso mettere a contatto il metallo 1 con il metallo 3 perché si forma facilmente una lega.

I metalli 4 e 6 reagiscono violentemente con l'acqua.

I metalli 2 (scaldando), 4, 5 e 6 reagiscono con soluzioni acquose alcaline.

Il metallo 7 ha una minor densità e un maggior punto di fusione rispetto al metallo 3.

Il metallo 2 ha una minor densità del metallo 7 e un minor punto di fusione rispetto al metallo 3.

I metalli 2, 4, 5 sono liquidi alla temperatura di 1000 °C.

A 1000 °C vi è un egual numero di solidi e gas tra i metalli 1, 3, 6, 7.

Il metallo 4 forma composti in cui il metallo ha numero di ossidazione +2.

2.1 Identificare i metalli contenuti in ciascuna provetta (da 1 a 7)

2.2 Disporre i metalli in ordine di densità e punto di fusione.

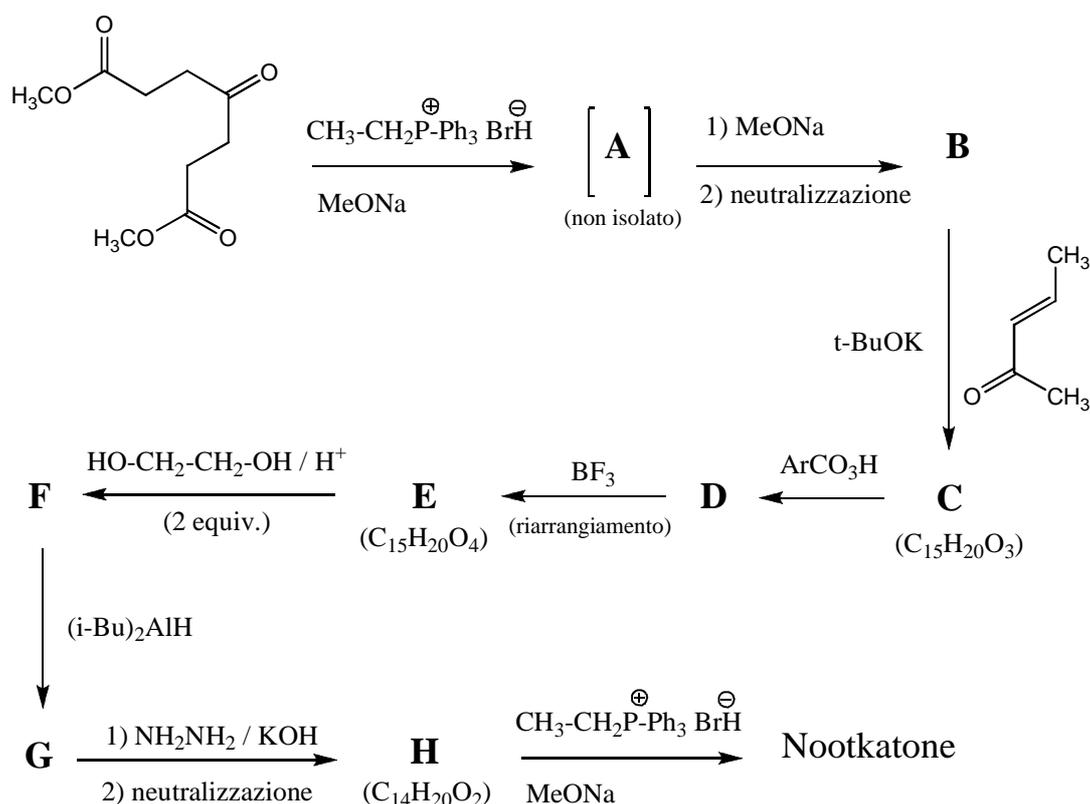
2.3 Scrivere la reazione dei metalli 2, 4, 5, 6 con NaOH e i nomi degli eventuali complessi che si formano

2.4 scrivere il nome generale della lega che si forma tra il metallo 1 e gli altri metalli.

3. SINTESI ORGANICA: Nootkatone

Il nootkatone è una sostanza organica naturale. È il principale componente dell'aroma di pompelmo. In profumeria trova largo impiego per valorizzare o per esaltare altre note olfattive.

Può essere ottenuto per estrazione, biosintesi o sintesi chimica. Una possibile via sintetica è la seguente:



3.1 Identificare i prodotti **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** e il Nootkatone

3.2 Il Nootkatone è un terpene? Motivare la risposta.

3.3 quanti possibili stereoisomeri del Nootkatone possono esistere?

3.4 Scrivere uno dei possibili stereoisomeri (con la corretta grafica per gli stereo centri presenti), con i corretti descrittori di configurazione secondo le regole C.I.P.

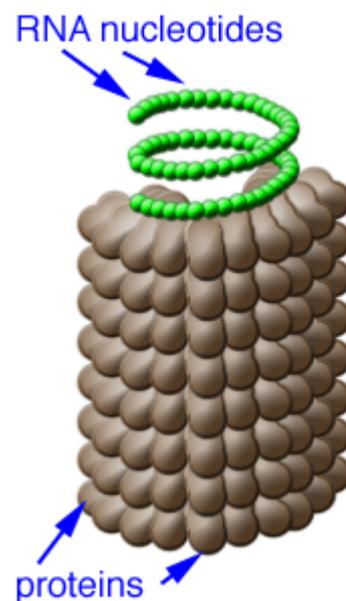
4. BIOCHIMICA: i virus

Il Virus del Mosaico del Tabacco (TMV) è un virus che colpisce molte specie tra cui la barbabietola da zucchero, il cetriolo, il mais, la patata, il pisello, il pomodoro, il tabacco.

Quelle del TMV sono state le prime formazioni virali ad essere osservate dall'uomo nel 1892, ad opera dello scienziato russo Dmitrij Iosifovic Ivanovskij. Saranno classificate come virus nel 1898 dal botanico olandese Martinus Willem Beijerinck il quale, usando esperimenti di filtrazione su foglie di tabacco infette, riuscì a dimostrare che il mosaico del tabacco è causato da un agente infettivo di dimensioni inferiori a quelle di un batterio.

Tutti i virus hanno un piccolo genoma costituito da RNA o DNA e una copertura (capside) costituita da materiale proteico.

Il TMV è costituito dal 94% in massa da proteine, il resto è RNA. La capside del TMV è costituita da un elevato numero di catene polipeptidiche con massa molare relativamente bassa (circa 18000 g/mol). Queste catene vengono chiamate “subunità proteiche”.



Quando si idrolizzano completamente 100 g di proteine del TMV si ottengono le seguenti quantità di amminoacidi (AA).

Amino acid	Ala	Arg	Asp	Val	Gly	Ile	Leu	Lys	Pro	Ser	Tyr	Thr	Glu	Trp	Phe	Cys
M, g/mol	89	174	133	117	75	131	131	146	115	105	181	119	147	205	165	121
Mass, g	7.2	11	14	9.4	3.0	7.5	8.3	1.7	5.3	9.7	4.2	11	13	3.5	7.6	0.70

(NB: le ultime due righe della tabella sono intenzionalmente vuote per eventuali calcoli o risultati)

Quando le proteine del TMV vengono trattate con carbossipeptidasi (un enzima che idrolizza l'amminoacido C terminale di una catena proteica) si ottengono 2900 residui di Thr per ogni TMV.

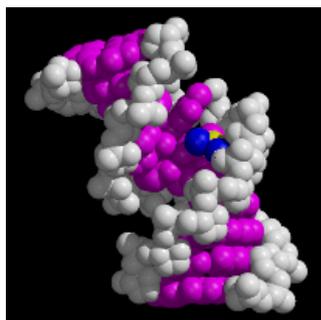
4.1 *calcolare quanti amminoacidi di ciascun tipo sono presenti in una singola subunità proteica.*

4.2 *Calcolare la massa molare di una subunità proteica del TMV, spiegando il ragionamento.*

4.3 *Calcolare la massa dell'intero TMV proteico, del TMV-RNA e quella totale del TMV.*

4.4 *Assumendo che la massa molare media di un ribonucleotide è di 320 g/mol, stimare quanti ribonucleotidi sono presenti nel TMV-RNA*

5. ANTITUMORALI: chimica del Platino



I composti contenenti platino (II) di formula generale $[PtX_2(ammina)_2]$ (dove $X=Cl, Br$ o $X_2=SO_4$) hanno dimostrato avere un'attività biologica, in particolare nel trattamento di tumori. In questo complesso il Pt ha geometria planare quadrata

Il più noto composto, usato anche in scala clinica, è il $[PtCl_2(NH_3)_2]$. Uno solo dei suoi possibili isomeri mostra un'attività antitumorale.

5.1 indicare quanti possibili stereoisomeri esistono per il $[PtCl_2(NH_3)_2]$ e disegnare le loro strutture spaziali.

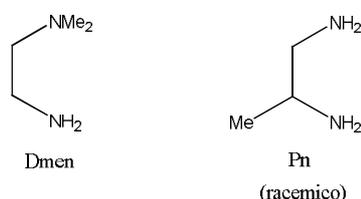
Un altro composto molto studiato è stato il $[PtBrCl(NH_3)_2]$

5.2 indicare quanti possibili stereoisomeri esistono per il $[PtBrCl(NH_3)_2]$ e disegnare le loro strutture spaziali.

È possibile sostituire le due ammine con una diammina contenente due atomi di azoto donatori (legante chelante). Un esempio di un legante chelante molto semplice di questo tipo è il 1,2-diamminoetano (En). Esiste un'unica struttura stabile per il complesso $[PtBrCl(En)]$.

5.3 disegnare la struttura del complesso stabile del $[PtBrCl(En)]$.

Altri leganti possibili (che derivano formalmente dalla metilazione del legante En) sono:

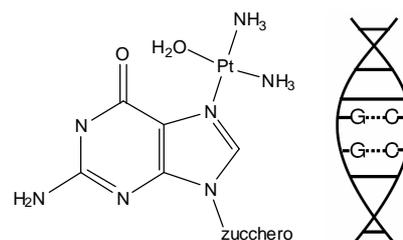


5.4 disegnare la struttura spaziale di tutti gli isomeri del complesso $[PtCl_2(Dmen)]$ e del complesso $[PtBrCl(Pn)]$

Il complesso $[PtCl_2(NH_3)_2]$ idrolizza lentamente in acqua per formare $[Pt(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ e $2Cl^-$. Ai pazienti viene somministrato il complesso non idrolizzato via endovena. L'azione antitumorale nella cellula è dovuta al particolare modo in cui il complesso lega il DNA. Nella cellula la concentrazione di ioni Cl^- è bassa, mentre nel sangue è moderatamente elevata (circa 0.1M).

5.5 mostrare (attraverso l'uso degli equilibri chimici) come l'idrolisi del complesso di platino è quasi nulla nel sangue e avviene solo nella cellula.

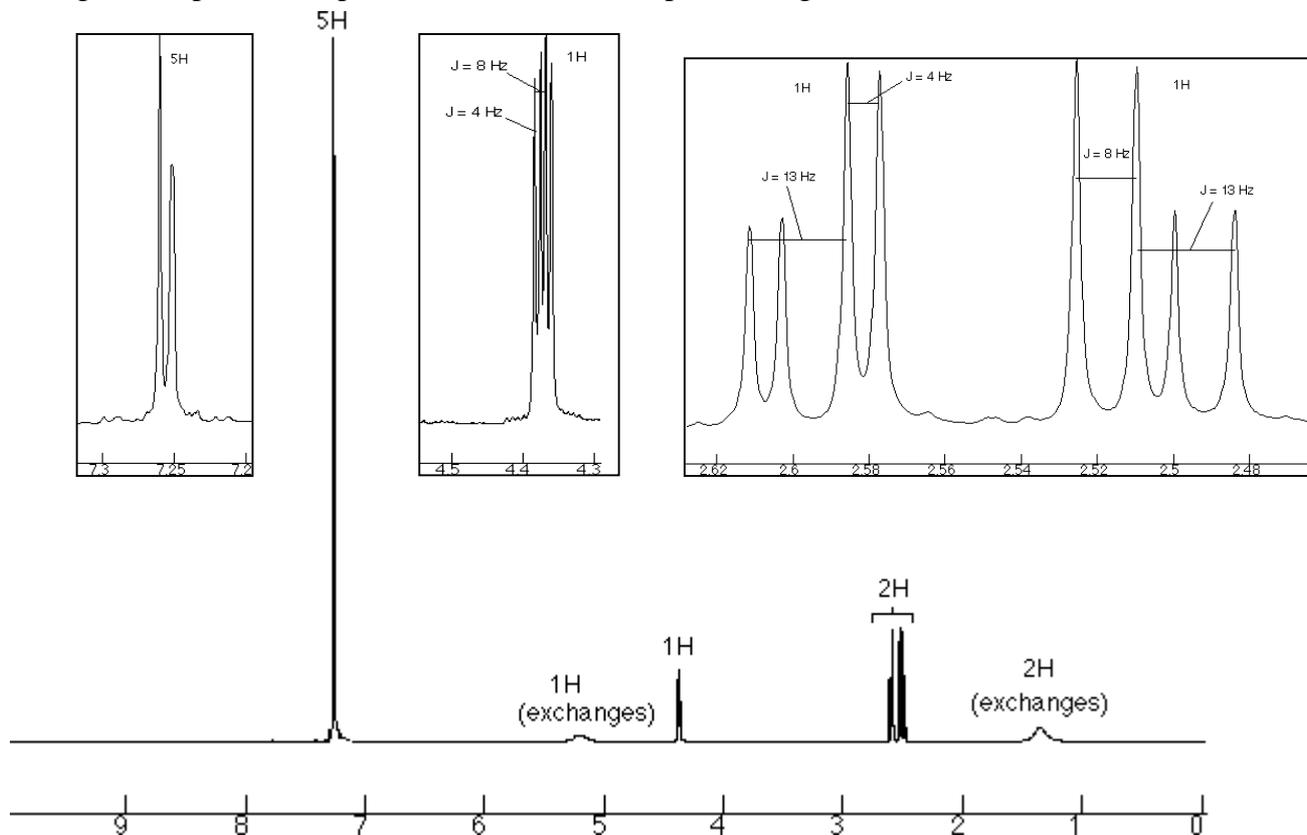
Dopo l'idrolisi nella cellula si forma la specie attiva che contiene ancora gli NH_3 legati al Pt, in grado di coordinare la guanidina ad uno dei suoi azoti. Dato che la specie attiva ha due siti liberi può legare una seconda guanidina dello **stesso** filamento del DNA.



5.6 dimostrare mediante calcolo quale dei complessi del $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (vedi la domanda 5.1) può legare il DNA. (distanza Pt-N = 210 pm, distanza tra le basi del DNA = 320 pm)

6. H-NMR:

Di seguito è riportato lo spettro H-NMR di un composto incognito **X** di formula $C_8H_{11}NO$



6.1 Indicare una delle due possibile strutture di **X**, coerente con lo spettro NMR. (In alto sono riportate le espansioni delle singole zone)

6.2 Avendo a disposizione uno standard puro **Y** di una delle due possibili strutture, indicare un esperimento che permetta di assegnare la struttura completa di **X**.

7. TERMODINAMICA & CINETICA: termolisi di sali



È ben noto che la termolisi di un alogenuro d'ammonio porta alla formazione di ammoniaca e acido alogenidrico. La reazione inversa avviene durante il raffreddamento e si ottiene di nuovo il sale.

Un campione di ammonio ioduro solido è scaldato in un contenitore chiuso in cui è stato effettuato il vuoto.

La pressione di vapore misurata immediatamente dopo il rapido riscaldamento a 357 °C è di 36.7 kPa. Questa pressione è approssimativamente uguale alla somma delle pressioni parziali delle due specie dissociate.

Se si mantiene il riscaldamento per diverse ore, la pressione inizia a salire gradualmente fino ad assestarsi ad un valore costante nel tempo di 40.9 kPa

7.1 Scrivere le equazioni dei processi che avvengono nel contenitore chiuso. Esprimere la costante di equilibrio per la dissociazione termica dell'ammonio ioduro (K_{p1}) e della dissociazione dell'acido iodidrico (K_{p2}).

7.2 calcolare il valore della costante di dissociazione K_{p2} alla temperatura data, considerando che tutti i gas abbiano comportamento ideale.

La costante di velocità della reazione diretta per la dissociazione dell'acido iodidrico a 600 K è di $5.95 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le costanti di velocità della reazione diretta e inversa per la dissociazione a 500 °C sono rispettivamente $23.3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $1.05 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

7.3 calcolare la velocità della dissociazione dell'acido iodidrico a 600 K e alla pressione di $1.00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, sapendo che la reazione è del secondo ordine.

7.4 Calcolare il valore della costante K_{p2}' alla temperatura di 500 °C.

7.5 Indicare se il processo è endotermico o esotermico.

Per la dissociazione termica del cloruro d'ammonio, il valore della pressione di vapore è di 608 kPa alla temperatura di 427 °C. Aumentando la temperatura a 459 °C il valore della pressione di vapore aumenta fino a 1115 kPa. Si assuma che $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$ siano costanti in questo range di temperatura e che i gas abbiano un comportamento ideale.

7.6 Calcolare il valore della costante termodinamica di equilibrio a 427°C per la reazione descritta.

7.7 Calcolare il valore dell'energia di reazione standard di Gibbs a 427°C. La reazione è spontanea?

7.8 Calcolare i valori dell'entropia di reazione standard e dell'entalpia di reazione standard