

Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2009
Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta

Frascati, 26 maggio 2009

Esercizio 1: Argirodite

1.1) $m_{\text{Ag}} = 0.7653 \text{ g}$ ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^-$) ; $m_{\text{S}} = 0.1702 \text{ g}$ (BaSO_3)

1.2) Rapporto Ag/S = 8:6 ; X = Germanio (dalla massa residua e dai rapporti molari);

Formula minima = Ag_8GeS_6

1.3) $\text{GeO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{GeO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{GeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Esercizio 2: Metalli, Trivial game

2.1) 1 = Hg ; 2 = Al ; 3 = Au ; 4 = Ca ; 5 = Sn ; 6 = Na ; 7 = Fe

2.2) $d_{\text{crescente}} = \text{Na} < \text{Ca} < \text{Al} < \text{Sn} < \text{Fe} < \text{Hg} < \text{Au}$; $p.f. \text{ crescente} = \text{Hg} < \text{Na} < \text{Sn} < \text{Al} < \text{Ca} < \text{Au} < \text{Fe}$

2.3) 2: $\text{Al}^{3+} + \text{NaOH} = 4\text{Na}^+ \text{Al}(\text{OH})_4^-$

4: $\text{Ca} + 2\text{NaOH} = \text{CaO} + \text{H}_2 + \text{Na}_2\text{O}$

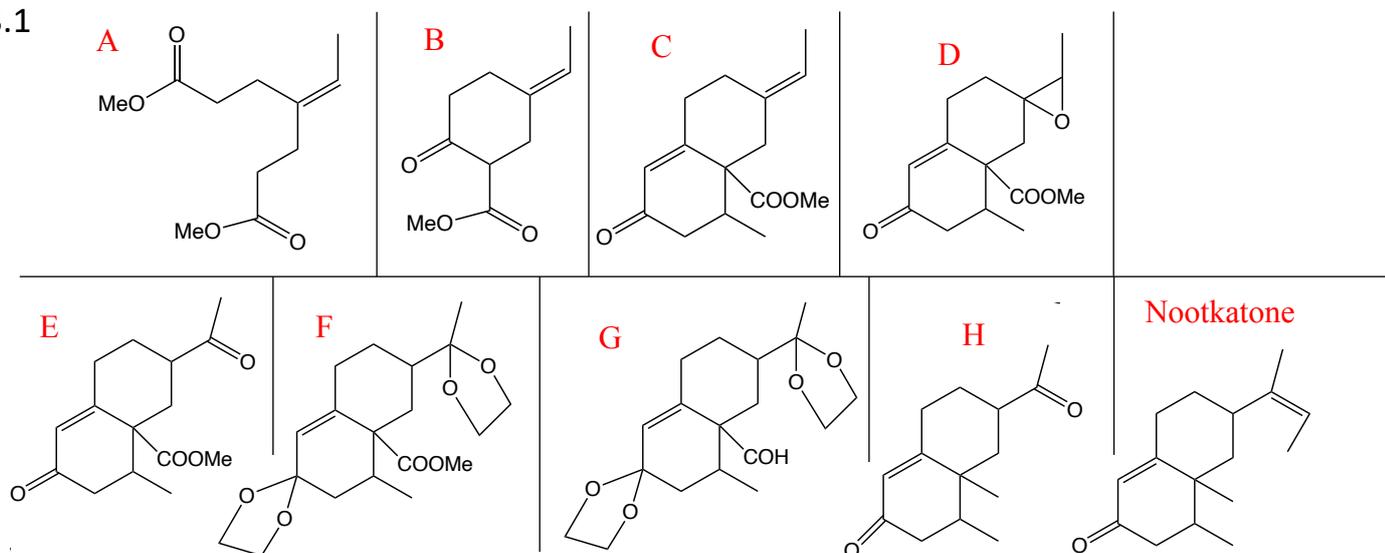
5: $\text{Sn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$

6: $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2$

2.4) Amalgama

Esercizio 3: Sintesi organica: Nootkatone

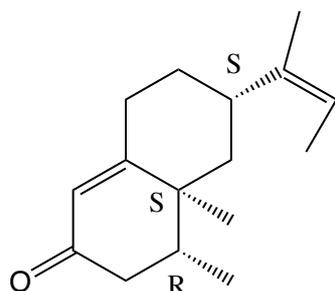
3.1



3.2 Si perché la sua struttura molecolare può essere ricondotta a 3 unità isopreniche

3.3 $2^4 = 16$ stereoisomeri (3 centri stereogenici e l'isomeria cis-trans)

3.4



Esercizio 4: Biochimica, i virus

4.1 Trovo tutte le moli e poi le rapporti al valore più piccolo ottenuto:

Ala = 14 ; Arg = 11 ; Asp = 18 ; Val = 14 ; Gly = 7 ; Ile = 10 ; Leu = 11 ; Lys = 2 ; Pro = 8 ; Ser = 16 ; Tyr = 4 ; Thr = 16 ; Glu = 15 ; Trp = 3 ; Phe = 8 ; Cys = 1

4.2 Moltiplichiamo le quantità degli amminoacidi per le loro masse molari e le sommiamo:
MM media = 20249 g/mol

4.3 Il TMV proteico intero contiene 2900 residui di Thr, quindi circa $2900/16 = 181$ subunità proteiche:

mTMV proteico = $181 * 100 \text{ g} = 18.1 \text{ kg}$

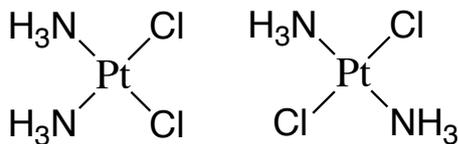
mTMV totale = $18.1 \text{ kg} * 100 / 94 = 19.255 \text{ kg}$

mTMV-RNA = $19.255 \text{ kg} - 18.1 \text{ kg} = 1.155 \text{ kg}$

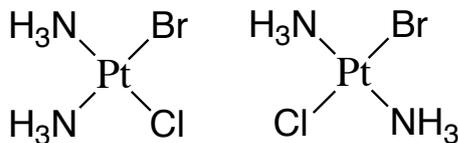
4.4 Sono presenti circa $1155 \text{ g} / 320 \text{ g/mol} = 3.6$ moli di ribonucleotidi

Esercizio 5: Antitumorali, chimica del platino

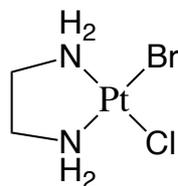
5.1 2 possibili isomeri, il cis (1°) e il trans (2°):



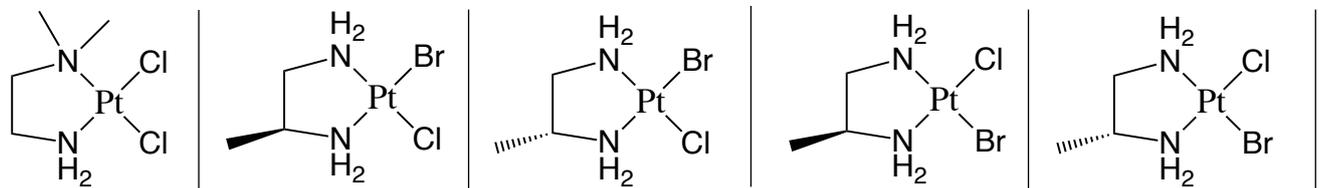
5.2 2 possibili isomeri, il cis (1°) e il trans (2°):



5.3



5.4 1 possibile isomero per PtCl₂(Dmen) e 4 possibili isomeri per PtBrCl(Pn):



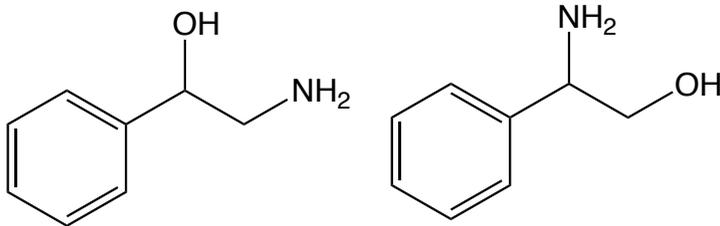
5.5 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2][\text{Cl}^-]^2}{[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]}$

Se $[\text{Cl}^-]$ è alta (come nel sangue) allora la concentrazione dei prodotti sarà elevata e di conseguenza la reazione sarà meno favorita (Principio di Le Chatelier). Viceversa se la $[\text{Cl}^-]$ è bassa (come nella cellula) la reazione di idrolisi è molto favorita a causa della minima concentrazione dei prodotti.

5.6 Il cis-platino può legare il DNA perché se i due siti liberi fossero in cis la lunghezza complessiva dei due legami sarebbe $210 \text{ pm} * 2 = 420 \text{ pm}$, che è maggiore di 320 pm . Se i 2 siti liberi fossero in cis applicando il teorema di pitagora si otterrebbe una lunghezza complessiva pari a 297 pm , che è minore di 320 pm e quindi risulta possibile il legame da parte di entrambe le basi azotate.

Esercizio 6: H-NMR

6.1



6.2 Posso differenziare i due composti sfruttando il fatto che l'alcol primario si può ossidare fino ad acido carbossilico mentre l'alcol secondario no; attraverso un saggio di Lucas differenzio i due composti

Esercizio 7: Termolisi dei sali

7.1 $\text{NH}_4\text{I} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HI}$ $K_{p1} = p_{\text{HI}} * p_{\text{NH}_3}$

$\text{HI} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{I}_2$ $K_{p2} = (p_{\text{H}_2})^{1/2} * (p_{\text{I}_2})^{1/2} / p_{\text{HI}}$

7.2 $p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} x$; $p_{\text{HI}} = 18.35 + y$; $p_{\text{NH}_3} = 18.35 - x$

Sapendo che $40.9 \text{ kPa} = y + 18.35 - x + x = y + 36.7$ troviamo $y \rightarrow y = 4.2 \text{ kPa}$

Dalla $K_{p1} = p_{\text{HI}} * p_{\text{NH}_3} = (18.35 + 4.2) (18.35 - x) = 18.35^2$ troviamo $x \rightarrow x = 3.4177 \text{ kPa}$

A questo punto possiamo trovare la K_{p2} :

$K_{p2} = (p_{\text{H}_2})^{1/2} * (p_{\text{I}_2})^{1/2} / p_{\text{HI}} = (\frac{1}{2} x)^{1/2} * (\frac{1}{2} x)^{1/2} / (18.35 - x) = 0.1144$

7.3 Troviamo $[\text{HI}] \rightarrow [\text{HI}] = n/V = P/RT = 0.02 \text{ M}$

$V = k [\text{HI}]^2 = 5.95 * 10^{-6} \text{ L}/(\text{mol} * \text{s}) * (0.02 \text{ mol/L})^2 = 2.39 * 10^{-9} \text{ mol}/(\text{L} * \text{s})$

7.4 $K_{p2} = [\text{H}_2]^{1/2} * [\text{I}_2]^{1/2} / [\text{HI}] = k_{\text{dir}} / k_{\text{inv}} = 23.3 * 10^{-3} / 1.05 = 0.02219$

7.5 Il processo è esotermico perché la K_{eq} diminuisce con l'aumentare della temperatura

7.6 $K_{\text{eq}} = p_{\text{NH}_3} * p_{\text{HCl}} = (6.08/2) \text{ bar} / 1 \text{ bar} * (6.08/2) \text{ bar} / 1 \text{ bar} = 9.2416$

7.7 $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -12940 \text{ J/mol}$. La reazione in condizioni standard è spontanea

7.8 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 700 \Delta S^\circ = -12940 \text{ J/mol}$ $\Delta H^\circ = 161.283 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 732 \Delta S^\circ = -20904.47 \text{ J/mol}$ $\Delta S^\circ = 248,9 \text{ J/mol}$