

**Selezione per le Olimpiadi Internazionali della Chimica 2010**  
**Fase Nazionale – Soluzioni dei problemi a risposta aperta**

Frascati, 31 maggio 2010

**Esercizio 1: Sali doppi**

1.1) Sappiamo che al punto equivalente:  $eq_{KMnO_4} = eq_G$ . Essendo  $eq = Z * n$  avremo che:

$$5 * n_{KMnO_4} = n_G$$

Sapendo che  $n = M * V$  troviamo la concentrazione di G nell'aliquota:  $M_A = 0.06375 M$

Da questa troviamo le moli contenute in 100 mL e di seguito la massa molare di A ( $G:A = 1:1$ ):

$$MM_A = m / n = 2.500 g / 0.006375 mol = 392.16 g/mol$$

1.2)  $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$        $m_{BaSO_4} = 1.1905 m_A$

Sappiamo che le moli di  $BaSO_4$  formate sono pari a:  $n_{BaSO_4} = n_A * Y$  e inoltre che  $m = n * MM$ :

$$(n_A * Y) * MM_{BaSO_4} = 1.1905 n_A * MM_A$$

Semplificando  $n_A$  e risolvendo l'equazione otteniamo:  $Y = 2$

1.3) gas = ammoniaca,  $L = NH_4^+$

1.4)  $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$

1.5)  $MM = 55.8 g/mol$ , Ferro

1.6)  $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

1.7)  $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

1.8)  $X = 2$ ;  $Z = 6$

1.9)  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 * 6H_2O$

1.10) L'ossigeno dell'aria ossida l'idrossido ferroso in idrossido ferrico modificandone il titolo.

**Esercizio 2: Spettroscopia**

2.1)  $\epsilon_{Trp} = 6000 L/mol cm$ ;  $\epsilon_{Tyr} = 1000 L/mol cm$ ;  $\epsilon_{Phe} = 0$

2.2)  $\epsilon_{Glucagone} = 2 * \epsilon_{Tyr} + \epsilon_{Trp} = 6000 L/mol cm + 2000 L/mol cm = 8000 L/mol cm$

2.3)  $A = \epsilon_{Glucagone} * C$ ,  $C = A / \epsilon_{Glucagone} = 1.19 * 10^{-4} M$

2.4)  $1 g/L = (1/3485) mol/L = 2.9 * 10^{-4} M \rightarrow A = \epsilon_{Glucagone} * C = 2.29$

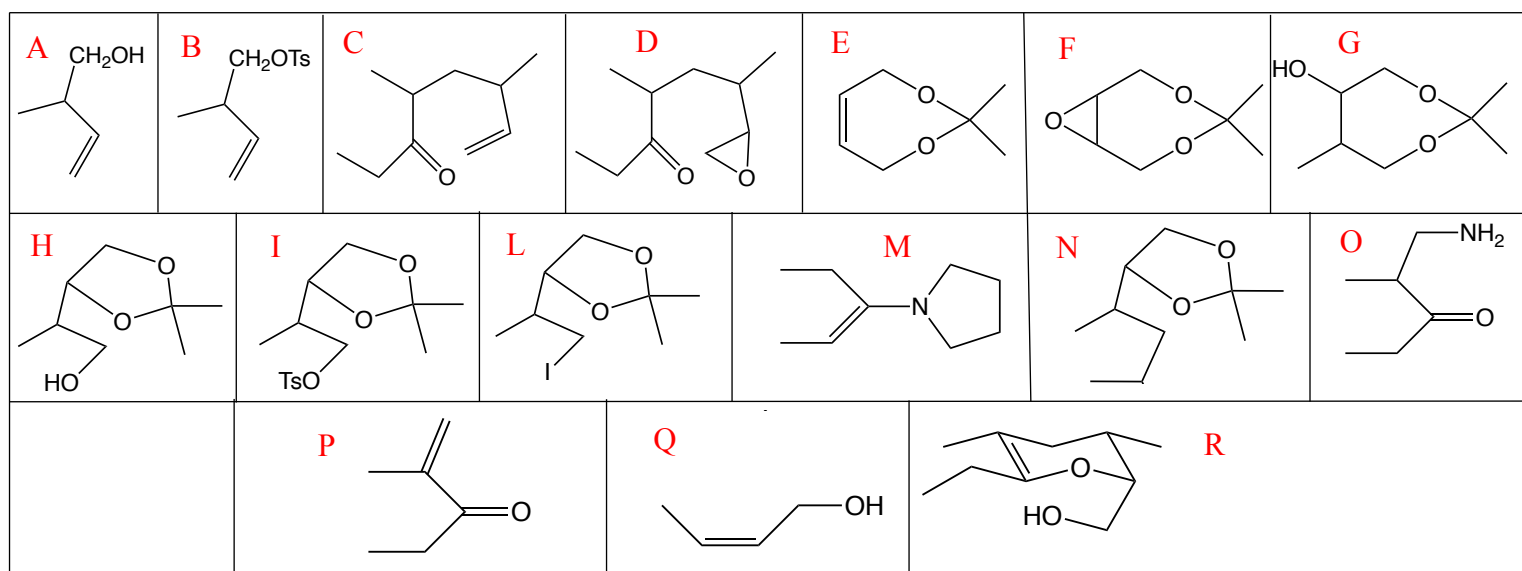
2.5)  $MM_{media} = 120.17 g/mol$ . Considerando un polipeptide formato da 100 peptidi avremo:

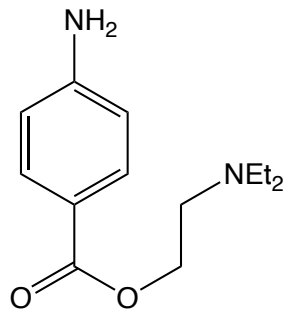
$$MM_{polipeptide} = 12017 g/mol; \epsilon_{polipeptide} = 6000 * 1.3 + 3400 = 11200 L/mol * cm$$

$$1 g/L = (1/12017) mol/L = 3.32 * 10^{-5} M \rightarrow A = \epsilon_{Glucagone} * C = 0.932$$

2.6)  $1.85 = A_{prot} + A_{gluc} = 39000 * C_{prot} + 8000 * 6.886 * 10^{-5} \rightarrow C_{prot} = 3.33 * 10^{-5} M$

**Esercizio 3: Sintesi organica**





### Esercizio 4: NMR-IR-MS

**X** =  $C_7H_{14}O - CH_3CH_2CH_2CH_2-CH_2-CO-CH_3$

**Y** =  $C_{13}H_{20}N_2O_2$  (struttura a lato)

### Esercizio 5: Trasformazioni e reazioni

**5.1)**  $Q = 0$  (trasformazione adiabatica) ;  $W = \Delta U = nCv\Delta T = -(1 * (28.2 - R) * 30) = -596.7 J$

**5.2)**  $\Delta H = nCp\Delta T = -(1 * (28.2) * 30) = -846 J$  ;  $\Delta S_{sist} = 0 J/K$  ;  $\Delta S_{amb} = 0$

**5.3)**  $Q = W = nRT \ln V_2/V_1 = 1715.5 J$  ;  $\Delta H = 0$  ;  $\Delta S = nR \ln V_2/V_1 = 5.76 J/K$  ;  $\Delta T = 0$  ;

$\Delta A = \Delta G = -1716.5 J$  (essendo  $\Delta U = \Delta H = 0$ )

**5.4)**  $Q = W = p(\Delta V) = 506.6 J$  ;  $\Delta H = 0$  ;  $\Delta S = nR \ln V_2/V_1 = 1.7 J/K$  ;  $\Delta T = 0$  ;

$\Delta A = \Delta G = -506.6 J$  (essendo  $\Delta U = \Delta H = 0$ )

**5.5)**  $K_I = 4.762 * 10^{27}$  ;  $K_{II} = 2.18 * 10^{22}$

### Esercizio 6: Soluzione acquosa dei sale di rame

**6.1)**  $[Cu(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Cu(H_2O)_5OH]^+ + H^+$

**6.2)**  $[H^+] = 10^{-4.65} M$  ,  $[HA] = 10^{-2} M \rightarrow [H^+]^2 = K_a * 10^{-2} M \rightarrow K_a = 5 * 10^{-8}$

**6.3)**  $[Cu^{2+}] [OH^-]^2 = 10^{-20}$  .

Ipotizzando che la dissociazione sia trascurabile avremo  $[Cu^{2+}] = 10^{-2} M$ :

$[OH^-] = 10^{-9} M$ , pH inizio precipitazione = 5. A questo pH la formazione del complesso è trascurabile rispetto al  $Cu^{2+}$  idrato ( $[Cu(H_2O)_5OH]^+ / [Cu(H_2O)_6]^{2+} = 5 * 10^{-3}$ )

**6.4)**  $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu_{(s)}$   $K = 1.226 * 10^6$

**6.5)**  $K = 1.226 * 10^6 = x / (0.01 - 2x) \rightarrow x = [Cu^{2+}] = 4.999 * 10^{-3} M$  ;  $[Cu^+] = 4.078 * 10^{-9} M$

**6.6)**  $E^0 = -0.13 V$

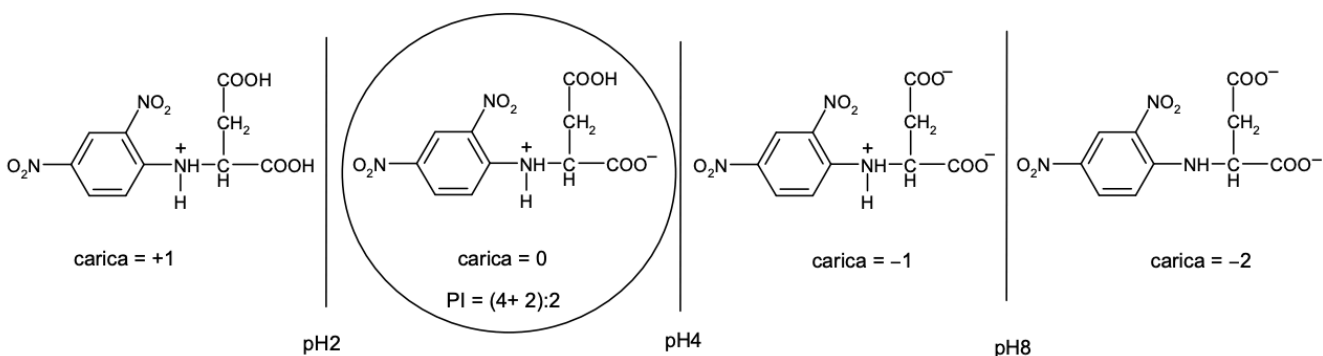
**6.7)**  $K_{diss} = 9 * 10^{-4}$

**6.8)**  $E_{disp} = 0.68 V - 1.3 V = -0.62 V \rightarrow$  Non avviene in condizioni standard il disproporzionamento

### Esercizio 7: Biochimica

**7.1)** Il peptide contiene 9 amminoacidi, 2 sono di cisteina legati con ponte disolfuro. Questi vengono trasformati in due residui di acido cisteico per trattamento con acido performico  $HCO_3H$ . Quindi la risposta è: si formano due gruppi solfonici sui due residui di acido cisteico.

**7.2)** La struttura di DNP-Asp al punto isoelettrico è la seguente, nella quale si ipotizza una  $pK_a = 2$  per il carbossile in alfa,  $pK_a = 4$  per il carbossile in beta,  $pK_a = 8$  per il gruppo amminico in alfa legato anche all'anello aromatico.



**7.3)** La sequenza del peptide B8 si ricava considerando che Cya è l'amminoacido N-terminale dato che è quello che si trova legato al DNP. La sequenza di Glu, Ile e Tyr si deduce osservando che questi tre amminoacidi costituiscono il peptide B6 Tyr-Ile-Glu, quindi B8 ha sequenza:

Cya-Tyr-Ile-Glu.

**7.4)** La sequenza del peptide B9 si ricava considerando che Asp e Leu sono gli amminoacidi N e C-terminali rispettivamente, restano da determinare Cya e Pro il cui ordine in sequenza si ricava osservando che B5 è Cya-Pro-Leu. Il peptide B9 ha quindi sequenza:

Asp-Cya-Pro-Leu.

**7.5)** La struttura completa del peptide B si deduce osservando che Gly è l'amminoacido C-terminale e ha il carbossile trasformato in ammido. Osservando la struttura di B3 si deduce che Gly è legata a Leu e quindi a B9. La sequenza di B è dunque NH<sub>2</sub>-Cya-Tyr-Ile-Glu-Asp-Cya-Pro-Leu-Gly-CONH<sub>2</sub>. La sequenza di A si ottiene ponendo Cys al posto di Cya e mostrando il ponte disolfuro:

S-----S

NH<sub>2</sub>-Cys-Tyr-Ile-Glu-Asp-Cys-Pro-Leu-Gly-CONH<sub>2</sub>

**7.6)** Dato che si formano tre molecole di NH<sub>3</sub> per idrolisi acida, deduciamo che nella struttura di A prima dell'idrolisi c'è Asn al posto di Asp e Gln al posto di Glu, infatti le ammidi vengono idrolizzate in HCl e si ottiene NH<sub>3</sub> e l'acido corrispondente. Le tre molecole di NH<sub>3</sub> derivano dunque dall'idrolisi dell'ammido in catena laterale di Asn e Gln e dell'ammido terminale di Gly. Il peptide A è allora:

S-----S

NH<sub>2</sub>-Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly-CONH<sub>2</sub>