

Informazioni generali

Istruzioni

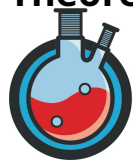
- Hai tre ore per risolvere i problemi.
- Scrivi calcoli e testo in modo leggibile.
- Se presenti, indica chiaramente le ipotesi adottate.
- Al termine dell'esame, metti le pagine nella busta fornita, e non sigillare la busta
- Termina immediatamente il tuo lavoro al segnale di **STOP**.
- Lascia il tuo posto solo quando ti viene dato il permesso.
- Saranno prese in considerazione solo risposte leggibili scritte **sui fogli delle domande**. Se hai bisogno di più spazio, puoi utilizzare il retro della pagina, segnalando l'utilizzo nella casella di risposta corrispondente.
- Questo esame ha **10** problemi.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!

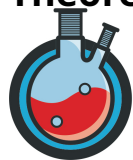


Costanti fisiche e formule

Costanti

Costante di Planck	$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Costante di Boltzmann	$k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Velocità della luce	$c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carica elementare	$e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Costante di Avogadro	$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Costante universale dei gas	$R = 8.314\,462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Unità di massa atomica	$u = 1.660\,539\,066\,60 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa del protone	$m_{p^+} = 1.672\,621\,923\,69 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa del neutrone	$m_{n^0} = 1.674\,927\,498\,04 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa dell'elettrone	$m_{e^-} = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Costante di Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Pressione standard	$p_0 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$
Elettronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Zero assoluto	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ °C}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Pi (π)	$\pi \approx 3.141592$
Numero di Eulero	$e \approx 2.718281$
Permittività elettrica del vuoto	$\epsilon_0 = 8.854\,188 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Theoretical Final Exam 2026



CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

G0-3

Italian (Italian Version)

Formule ed equazioni

Legge dei gas ideali	$pV = nRT = Nk_B T$
Legge di Coulomb	$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2}$
Energia libera di Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Relazione tra ΔG e K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Quoziente di reazione Q per la reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Relazione tra ΔG e ΔE_{cell}	$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E_{\text{cell}}^\circ$
Nonstandard ΔG	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$
Equazione di Clausius–Clapeyron	$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ dove α e β rappresentano lo stato aggregato di una transizione di fase
Equazione di Nernst	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$
Corrente elettrica	$I = \frac{q}{t}$
Legge di Arrhenius	$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$
Legge di Lambert-Beer	$A = \epsilon Lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Equazione della soluzione tampone	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energia di un fotone	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Tempo di dimezzamento per una reazione del primo ordine	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Attività di un campione radioattivo	
Superficie di una sfera	$A = 4\pi R^2$
Volume di una sfera	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Per i calcoli delle costanti di equilibrio e di tutte le concentrazioni, riferisciti alla concentrazione standard $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Se non diversamente indicato nel compito, in questo esame si considerano tutti i gas ideali.

Theoretical Final Exam 2026



CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

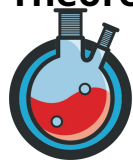
G0-4
Italian (Italian Version)

Tavola periodica degli elementi

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															17 Cl 35.45	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac [227]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]

Theoretical Final Exam 2026



**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

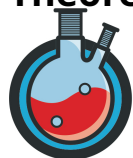
G0-5

Italian (Italian Version)

Tabella di valutazione

Nome del partecipante: _____

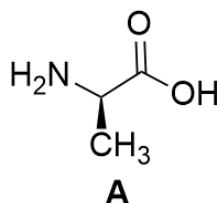
Problema	Titolo	Punteggio massimo	Peso
Q1	Sintesi dei peptidi in laboratorio	11.5 pti	8 %
Q2	Reti non lineari	19.0 pti	12 %
Q3	Sintesi totale dell'acutumina	18.0 pti	10 %
Q4	Click chemistry su nanoparticelle d'oro	15.0 pti	11 %
Q5	Il modello di Bohr e i livelli di energia	16.5 pti	10 %
Q6	Futuro promettente del lantanio nella ritenzione di idrogeno	18.5 pti	9 %
Q7	Enzimi radicalmente importanti	17.0 pti	9 %
Q8	Elementi del blocco «eccentrico»	17.0 pti	11 %
Q9	Non solo giocando con il fuoco	16.5 pti	12 %
Q10	Fluoro attiva acetato	11.0 pti	8 %
Totale		160.0 pti	100 %

**Sintesi dei peptidi in laboratorio****(11.5 pti, 8%)**

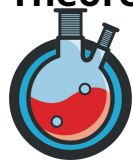
Il modo in cui la natura e un chimico di laboratorio approcciano una sintesi è molto differente: è probabile che la natura ha degli enzimi specifici per eseguire quella specifica sintesi, mentre l'umile chimico è obbligato a lavorare con una serie di vetreria, reagenti e altri gadget, per poi produrre solo pochi di grammi di prodotto (se vogliamo essere ottimisti).

I peptidi sono polimeri formati da amminoacidi, così chiamati a causa della presenza di un'ammina e un acido carbossilico.

La maggior parte degli amminoacidi che conosciamo sono chirali, e la natura favorisce una configurazione enantiomerica in particolare: la configurazione L. Sebbene al giorno d'oggi siamo abituati a usare le sigle di configurazione assoluta come *R* o *S*, alcuni composti vengono ancora comunemente indicati con le sigle L o D, come gli amminoacidi e i carboidrati. La maggior parte degli L-amminoacidi verrebbe classificata come *S* secondo le regole di Cahn-Ingold-Prelog, con l'unica eccezione della L-cisteina.

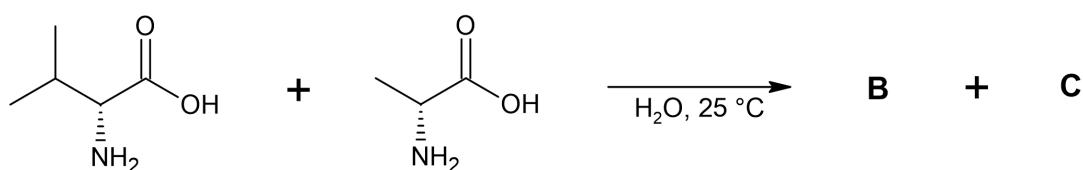


- 1.1** **Determina** la configurazione assoluta dell'amminoacido **A** e **contrassegna** 0.5 pt
come *R* or *S*.



In laboratorio, le cose si complicano immediatamente appena proviamo a unire due amminoacidi. Scrivendolo su un foglio di carta, potrebbe sembrare che il gruppo amminico possa legarsi facilmente all'acido carbossilico tramite addizione, come tanti altri nucleofili, ma ciò non accade. Si verifica invece una reazione indesiderata, che non porta alla formazione del nostro peptide.

Quando soluzioni di due amminoacidi differenti vengono mescolate assieme, non avviene nessun accoppiamento. I due amminoacidi si presenteranno invece nelle forme **B** e **C**.



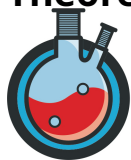
1.2 **Disegna** le strutture delle forme **B** e **C**.

1.0 pt

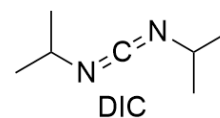
Suggerimento: Pensa ad altre proprietà oltre alla nucleofilia e l'elettrofilia.

B:

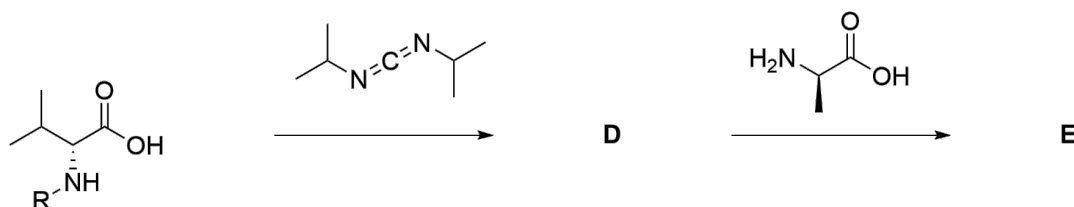
C:



È per questo motivo che vengono utilizzati reagenti di accoppiamento nella sintesi dei peptidi; senza di essi, gli amminoacidi non si accoppierebbero in modo auspicabile.



Un reagente comunemente usato è la diisopropilcarbodiimmide (DIC). L'accoppiamento avviene attraverso una intermedia O-acilisourea.

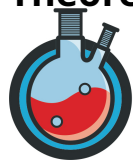


1.3 Disegna la struttura dell'intermedio **D** e del prodotto finale di accoppiamento **E**. 3.0 pt

Suggerimento: diisopropilurea viene prodotta come scarto accanto a **E**.

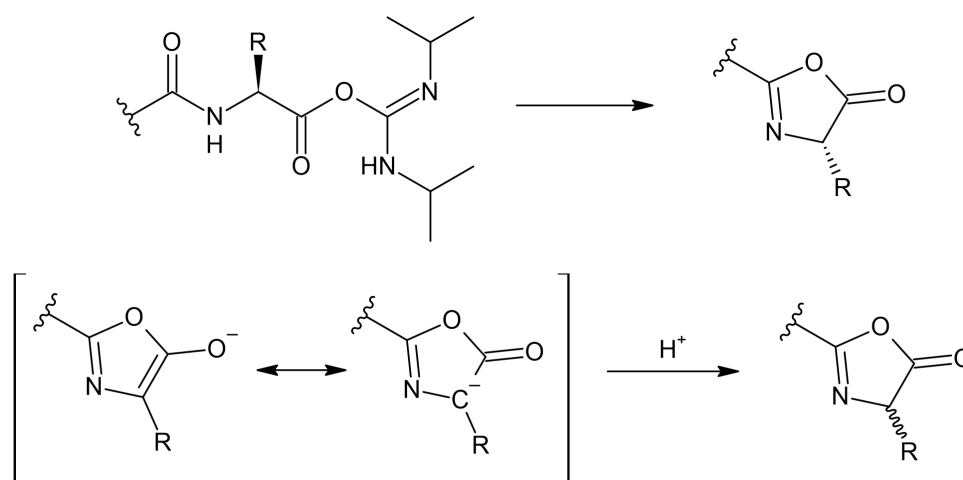
D:

E:

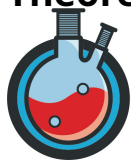


L'esecuzione delle reazioni di accoppiamento solo con un reagente di accoppiamento comporta il rischio di racemizzazione, che può solo essere evitato ricorrendo all'uso di additivi. La racemizzazione può compromettere l'attività biologica di un peptide, poiché la maggior parte dei processi fisiologici è altamente specifica per un determinato stereoisomero.

Il principale colpevole è un intermedio ossazolonico ciclico e planare. Questo intermedio si forma tramite una reazione tra l'ossigeno carbonilico del penultimo amminoacido e il carbonio carbonilico dell'ultimo amminoacido (vedi figura sotto).



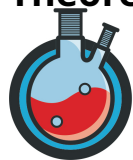
- 1.4** Indica due motivi per cui il precursore dell'ossazolone viene deprotonato così facilmente. 1.0 pt



1.5 Disegna le strutture del dipeptide **F** e dell'intermedio **G** partendo dall'ossazolo- 4.0 pt
ne **H**.

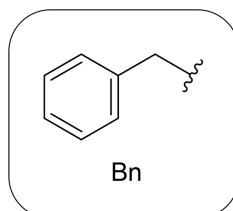
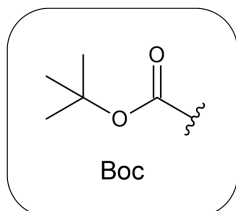
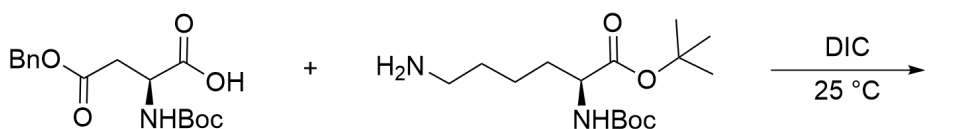
F:

G:



I gruppi protettivi vengono anchecomunemente utilizzati per impedire l'autoaccoppiamento e la reattività indesiderata delle catene laterali.

Nella sintesi peptidica in fase liquida, uno schema comunemente utilizzato prevede l'uso del *tert*-butilossicarbonile (Boc) come gruppo protettivo temporaneo dell'estremità N-terminale e del benzile (Bn) come gruppo protettivo permanente del carbossile della catena laterale. Ciò significa che i gruppi protettivi Boc vengono periodicamente aggiunti e scissi per prevenire reattività indesiderate all'estremità N-terminale, mentre il Bn viene utilizzato per proteggere le catene laterali in modo permanente durante tutta la sintesi.



1.6 Disegna la struttura del prodotto I.

2.0 pt



Reti non lineari

(19.0 pti, 12%)

Le reazioni oscillanti sono reazioni chimiche che presentano variazioni periodiche nella velocità di reazione e nelle concentrazioni degli intermedi, anziché procedere in modo lineare verso l'equilibrio. Questo comportamento deriva dalla cinetica non lineare, in cui la velocità di determinate fasi dipende dalla concentrazione degli intermedi. Il feedback positivo (autocatalisi) accelera la reazione, mentre il feedback negativo (inibizione) la rallenta, dando origine a cicli ripetitivi.

L'autocatalisi si verifica quando un prodotto di reazione catalizza la propria formazione, dando luogo a un feedback positivo.

L'inibizione si verifica quando una specie consuma o rimuove un reagente autocatalitico, impedendo l'avvio del ciclo autocatalitico.

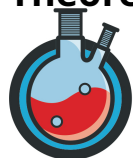
La reazione di Belousov-Zhabotinsky (BZ) è un classico esempio di oscillatore chimico non lineare. Essa alterna una fase inibitoria, caratterizzata da un'elevata concentrazione di ioni bromuro che consumano acido bromico (HBrO_2), a una produzione autocatalitica di acido bromico che ha luogo quando i livelli di bromuro scendono al di sotto di una soglia critica. La reazione viene tipicamente eseguita in un mezzo acido, utilizzando bromato di potassio come ossidante e acido malonico come riducente, con ioni di cerio che fungono da indicatore redox. Dopo un periodo di induzione iniziale, la soluzione subisce cambiamenti periodici di colore tra incolore (Ce^{3+}) e giallo (Ce^{4+}). Quando viene eseguita in una capsula di Petri, queste oscillazioni appaiono come spirali in espansione, come si vede nell'immagine qui sotto. La reazione continua fino a quando tutti i reagenti non sono stati consumati.



Esistono diverse varianti della reazione di BZ, ciascuna caratterizzata da una propria combinazione di colori.

Considera il seguente schema di reazione semplificato, concentrandoti sulle reazioni autocatalitiche e inibitorie. Supponi che tutte le fasi della reazione siano elementari. Il radicale $\text{BrO}_2^\bullet$ è un intermedio di breve durata.

Reazione	Costante di velocità
$\text{R}_1 : \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$	$k_1 = 2.4 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$\text{R}_2 : \text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HOBr}$	$k_2 = 1 \times 10^6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{R}_3 : \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_3 = 3.16 \times 10^8 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{R}_4 : \text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{BrO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k_4 = 10 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{R}_5 : \text{BrO}_2^\bullet + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$	$k_5 = 5 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$



- 2.1 **Spiega** perché R_4 e R_5 costituiscono un sistema autocatalitico e **individua** le specie catalitiche. **Dimostra** perché si osserva un aumento della velocità di reazione man mano che la reazione procede. 2.5 pt

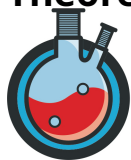
Specie catalitiche:

- 2.2 **Scrivi** la legge di velocità differenziale per R_1 e **indica** l'ordine di reazione rispetto a HBrO_2 e l'ordine di reazione complessivo. 3.0 pt

Legge di velocità di reazione R_1 :

Ordine di reazione rispetto a HBrO_2 :

Ordine di reazione totale:



Per i seguenti problemi è possibile ipotizzare le seguenti concentrazioni:

$$[\text{BrO}_3^-] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$$

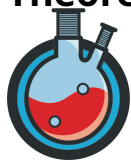
$$[\text{Ce}^{3+}] = 0.005 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HBrO}_2] = 0.0001 \text{ mol L}^{-1}$$

2.3 Calcola la concentrazione di $\text{BrO}_2^\bullet$ in mol L^{-1} utilizzando l'approssimazione dello stato stazionario. 3.5 pt

$$[\text{BrO}_2^\bullet] = \text{_____} \text{ mol L}^{-1}$$



Le oscillazioni nella reazione di BZ dipendono dalla concentrazione di ioni bromuro. Quando la concentrazione di bromuro è elevata, prevale la reazione inibitoria. Quando la concentrazione di bromuro scende al di sotto di una soglia critica $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$, subentra il processo autocatalitico e diventa visibile il cambiamento di colore.

2.4 **Dimostra** che $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}(T) \propto \frac{k_5(T)}{k_2(T)}$.

5.0 pt

Suggerimento: in questo caso basta considerare una reazione autocatalitica e una reazione inibitoria.

Theoretical Final Exam 2026



CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

Q2-5

Italian (Italian Version)

Infine, vorremmo calcolare la dipendenza dalla temperatura di questa reazione. Supponiamo che il valore critico di $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ sia pari a $6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $T_1 = 298 \text{ K}$. Supponiamo le seguenti energie di attivazione:

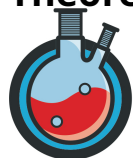
$$E_a^{\text{autocatalitica}} = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_a^{\text{inibitoria}} = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.5 Calcola $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ a $T_2 = 318 \text{ K}$.

5.0 pt

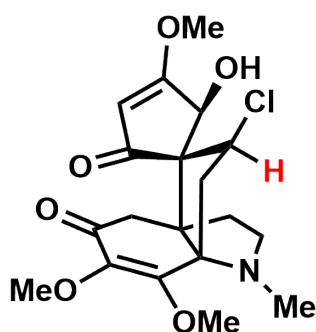
$$[\text{Br}^-]_{\text{crit}}(T_2) = \text{_____} \text{ mol L}^{-1}$$



Sintesi totale dell'acutumina

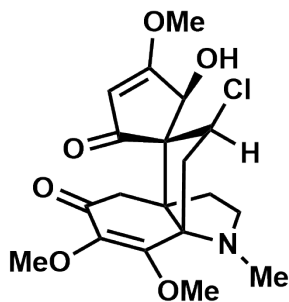
(18.0 pti, 10%)

L'acutumina appartiene a una classe di alcaloidi tetraciclici aza-propellanici clorurati. Fu isolata per la prima volta nel 1929 da Goto e Sudzuki dal *Sinomenium acutum*. Successivamente, Tomita ottenne l'acutumina dal *Menispermum dauricum* e ne determinò la struttura mediante cristallografia a raggi X. La struttura dell'acutumina è illustrata di seguito:



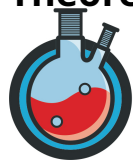
3.1 **Cerchia** tutti i centri stereogenici dell'Acutumina.

2.5 pt

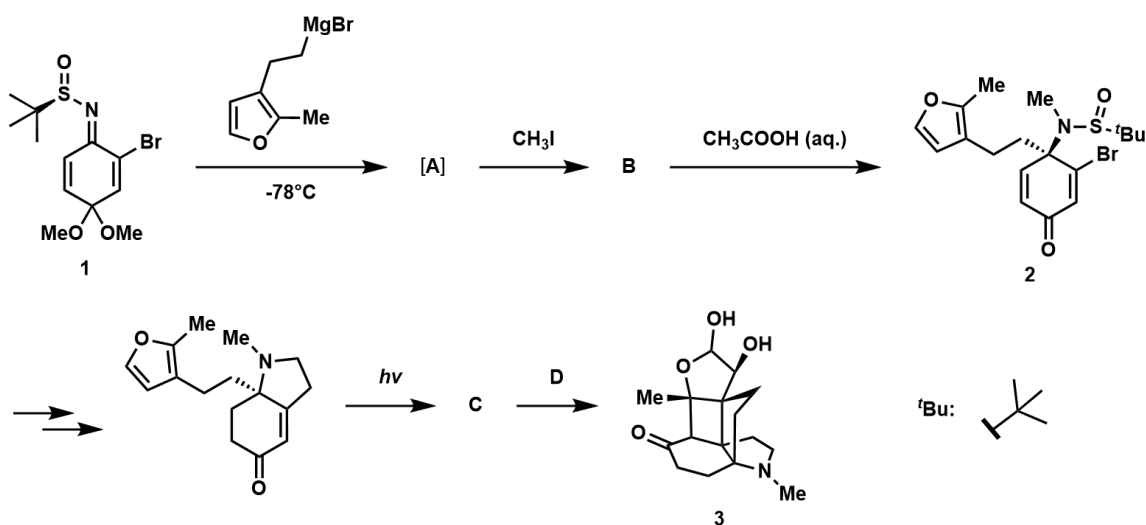


3.2 **Indicare** lo schema di splitting previsto per l'idrogeno evidenziato nella spettroscopia NMR ^1H .

1.0 pt



La molecola è altamente funzionalizzata e presenta diverse attività biologiche degne di nota. A causa della densità dei suoi gruppi funzionali e della complessità strutturale, la sintesi totale dell'Acutumina rimane un'impresa estremamente ardua e ha suscitato notevole interesse nella comunità della chimica sintetica. Nel corso dello sviluppo delle strategie sintetiche volte alla realizzazione dello scheletro centrale dell'Acutumina, nel 2012 il gruppo di Reisman ha condotto i seguenti studi:

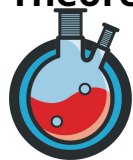


3.3 Disegna la struttura di **A** e **B**, indicando la stereochimica.

4.0 pt

A:

B:

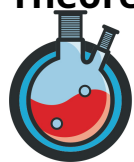


La struttura di **C** è formata da una cicloadizione [2+2] indotta dalla luce ($h\nu$ sta per "luce"), una reazione molto simile alla ciclizzazione di Diels-Alder (nota anche come cicloadizione [4+2]).

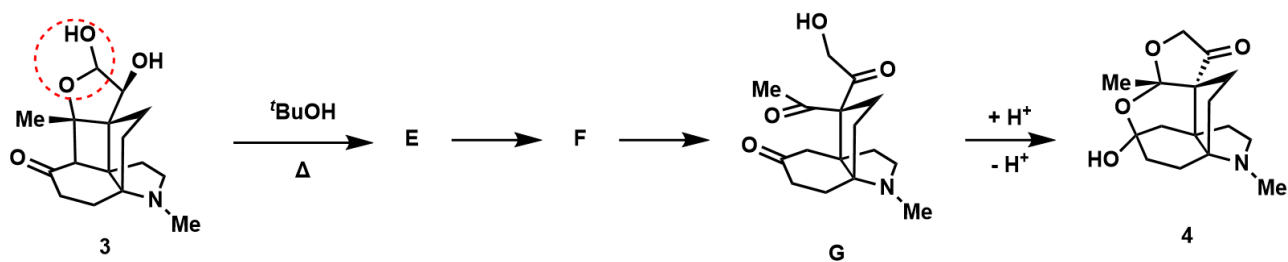
- 3.4 Sulla base della struttura del prodotto, deduci la struttura di **C** e indica le condizioni di reazione **D**. 3.0 pt

C:

D:



La sintesi prosegue con le seguenti conseguenze:



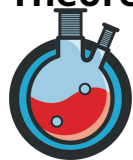
È noto che la parte evidenziata in **3** è soggetta a idrolisi. La formazione di **E** comporta una reazione retro-Aldol (il processo inverso della reazione di Aldol). **E** contiene 3 gruppi carbonilici e **F** ne contiene 2.

3.5 Disegna la struttura di **E** e **F**.

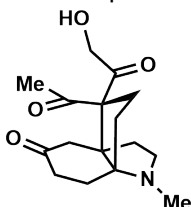
4.0 pt

E:

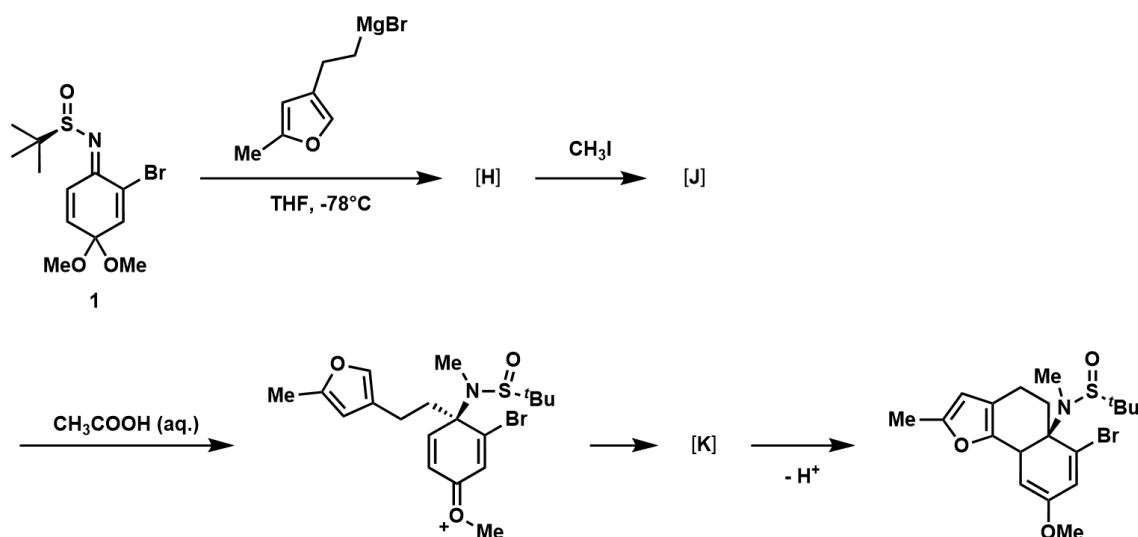
F:



- 3.6** **Disegna** il meccanismo con le frecce a spirale che indica il flusso di elettroni per la formazione di **4** da **G** nella struttura riportata di seguito. 1.5 pt



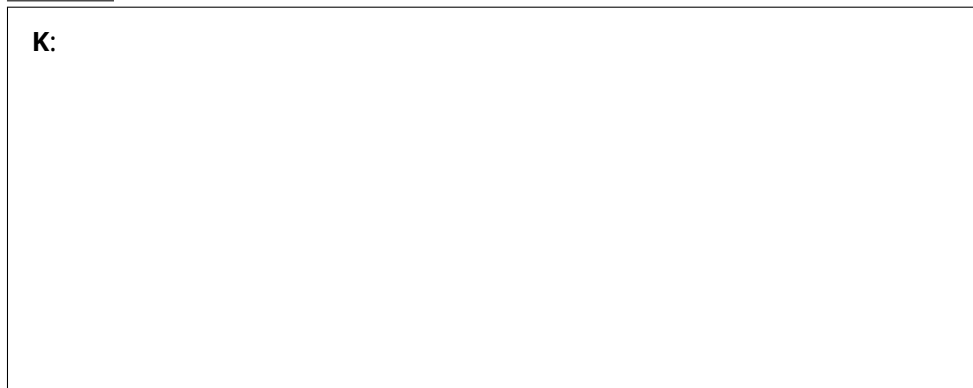
Se utilizziamo un reagente di Grignard diverso da far reagire con **1**, il prodotto cambia:



- 3.7** **Disegna** la struttura dell'intermedio **K**.

2.0 pt

K:





Click chemistry con nano particelle d'oro

(15.0 pti, 11%)

La **velocità di nucleazione** delle nanoparticelle (ovvero la velocità con cui, in un dato volume, si formano nel tempo particelle stabili di una nuova fase solida), J , può essere espressa utilizzando la relazione di tipo di Arrhenius:

$$J = A(S - 1) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3(k_B T \ln(S))^2} \quad (2)$$

La **velocità di crescita delle particelle** (r) può essere descritta come segue:

$$r = \frac{dR}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_g}{k_B T}\right) \cdot (S - 1) \quad (3)$$

Dove i parametri sono:

A – costante di Arrhenius

γ – energie superficiale

ν – volume molecolare (o atomico) della fase in formazione

S – supersaturazione (**non entropia**), definita come $S = \frac{c_\infty}{c_0}$, dove: c_∞ è la concentrazione effettiva del soluto nella soluzione madre e c_0 è la concentrazione della soluzione satura

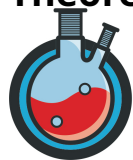
ΔG_g – energia di attivazione per il processo di crescita

R – raggio della particella

k_0 – costante

Considera tutti i parametri (γ , ν , c_∞ , c_0 , k_0 , ΔG_g) indipendenti l'uno dall'altro e dalla temperatura.

Per analizzare in che modo la temperatura T influisce sulla dimensione delle particelle, è necessario esaminare il rapporto tra la velocità di nucleazione e la velocità di crescita J/r .

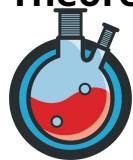


- 4.1 **Analizza** come il rapporto J/r dipenda da T e **semplifica** l'equazione ottenuta, 3.0 pt
ipotizzando che $T \rightarrow +\infty$. Sulla base di ciò, **stabilisci** se a T più elevate si
formino particelle più grandi o più piccole. **Nota:** S rimane costante e $S > 1$.

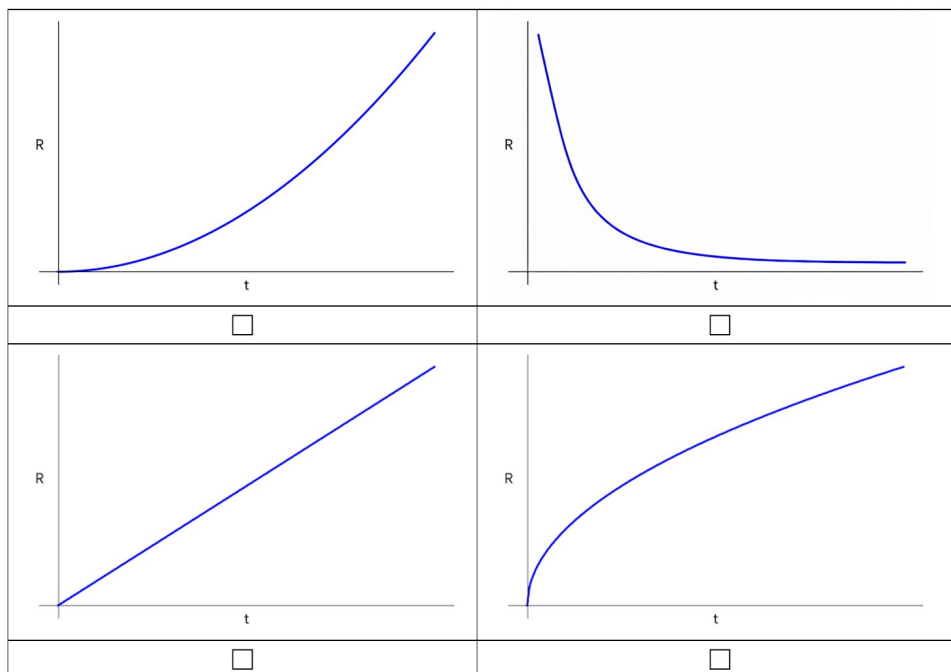
La dimensione delle particelle ☐ aumenta con T ☐ diminuisce con T

- 4.2 Tra i quattro parametri J , c_∞ , r e γ , **selezionane** due che, se aumentati, portano 1.0 pt
a una dimensione finale delle particelle maggiore. **Nota:** supponi che tutti gli
altri parametri rimangano costanti in ciascun caso.

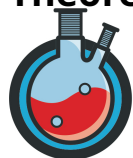
☐ J ☐ c_∞ ☐ r ☐ γ



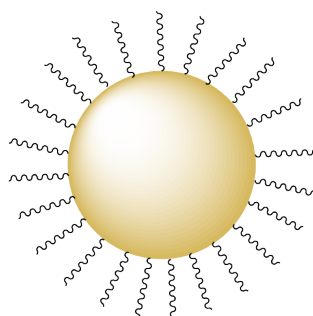
- 4.3 Supponendo che $S > 1$ rimanga costante nel tempo, seleziona il grafico che rappresenta correttamente la variazione del raggio delle particelle (R) in funzione del tempo (t). 1.0 pt



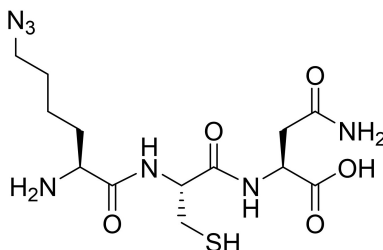
- 4.4 **Indica** il probabile risultato di un tentativo di sintesi di nanoparticelle nel regime in cui $S < 1$. 1.0 pt

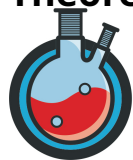


Per ottenere particelle delle dimensioni desiderate, la reazione viene solitamente interrotta dopo un certo periodo di tempo per arrestarne l'ulteriore crescita. Dopo l'interruzione, le nanoparticelle vengono rivestite con un ligando per stabilizzarle e impedirne l'aggregazione. Una nanoparticella d'oro ottenuta e rivestita con il ligando può essere rappresentata schematicamente come segue:

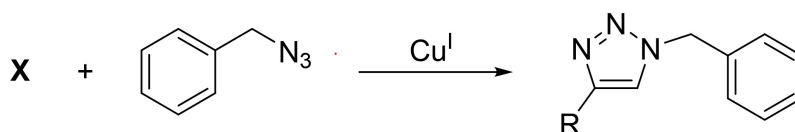


- 4.5 **Cerchia** il gruppo funzionale nella seguente struttura del ligando che si lega con maggiore forza alla superficie d'oro durante il processo di rivestimento delle nanoparticelle d'oro. **Nota:** il ligando è monodentato. 1.0 pt

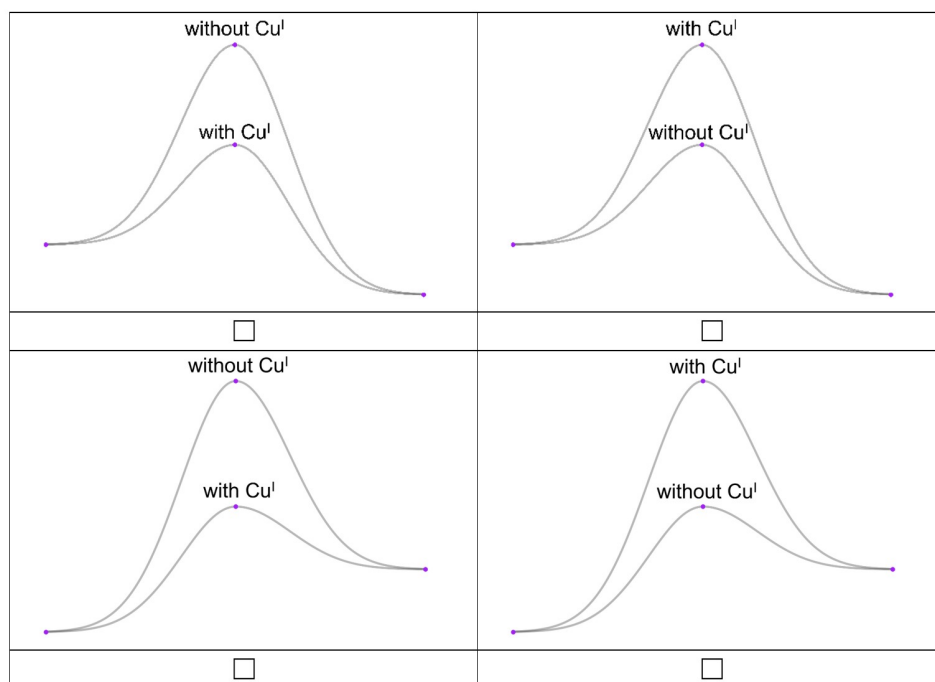


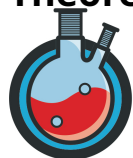


Le nanoparticelle d'oro rivestite possono essere ulteriormente funzionalizzate o marcate utilizzando la CuAAC, una classica reazione della click chemistry catalizzata dal rame. Questa reazione classica è caratterizzata da un'elevata efficienza e da un'economia atomica del 100%, poiché tutti gli atomi dei reagenti vengono incorporati nel prodotto finale:



- 4.6** Scegli il diagramma dell'energia libera di Gibbs corrispondente alla reazione di marcatura catalizzata e non catalizzata (CuAAC). Per semplicità, **ipotizza** che tutti gli stati intermedi siano stati omessi e che in ciascun caso siano rappresentati gli stati di transizione più elevati. **Nota:** i materiali di partenza si trovano sul lato sinistro del diagramma, mentre il prodotto sul lato destro. Traduzione: «with» significa «con»; «without» significa «senza». 1.0 pt



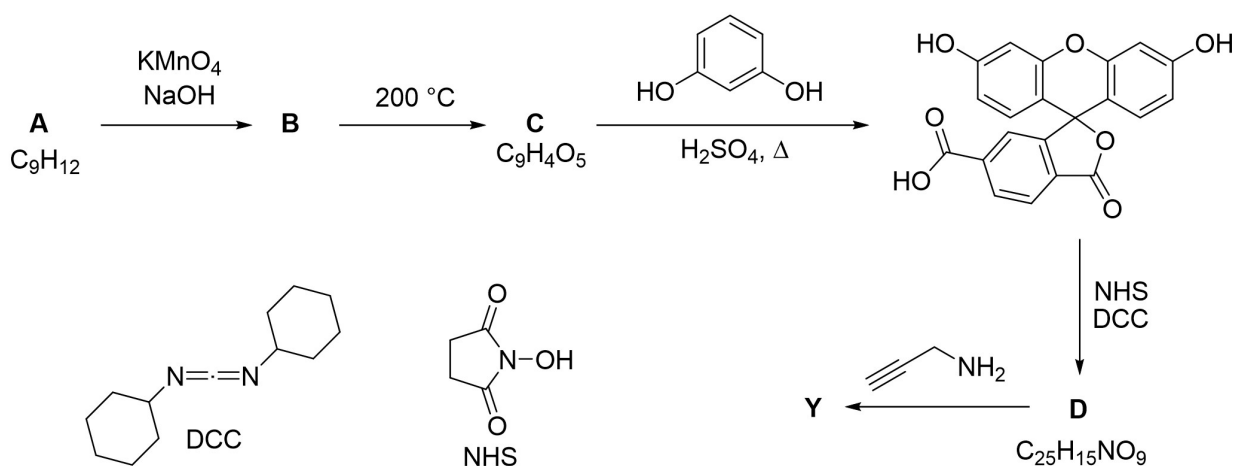


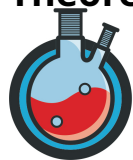
4.7 **Determina** il composto **X**, se:

2.0 pt

- la sua formula chimica sia C_9H_8O
- il suo 1H NMR: 7.27 (t, 2H), 6.97 (d, 2H), 6.93 (t, 1H), 4.68 (s, 2H), 2.50 (s, 1H)
- supponi che l'accoppiamento in 1H NMR viene solo osservato per gli idrogeni separati da un massimo di tre legami

Per la marcatura delle nanoparticelle d'oro con cappuccio tramite CuAAC è stato utilizzato il derivato della fluoresceina **Y**. Esso è stato sintetizzato secondo il seguente schema:



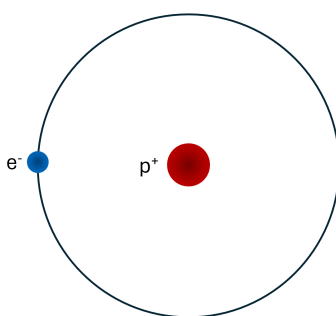


- 4.8** Identifica i composti **A** - **D** e **Y** se **A** presenta 3 segnali nella regione aromatica (ciascuno con un'integrazione pari a 1H) e 3 segnali nella regione alifatica (ciascuno con un'integrazione pari a 3H). 5.0 pt

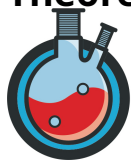
A	B	C
D	Y	

**Il modello di Bohr e i livelli di energia****(16.5 pti, 10%)**

Gli atomi simili a quelli dell'idrogeno possono essere ben approssimati utilizzando il modello di Bohr. In questo modello, si ipotizza che l'elettrone si muova su un'orbita circolare attorno al nucleo (vedi figura sotto). Oltre all'idrogeno, anche tutti gli atomi con un solo elettrone sono considerati simili a quelli dell'idrogeno, ad esempio He^+ .



- 5.1 **Calcola** la forza che mantiene l'elettrone legato al protone. **Dimostra** che l'energia cinetica di un elettrone in un atomo di idrogeno è data da $E_{\text{kin}} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$. 1.5 pt
Suggerimento: La forza centripeta è data da $F_z = -\frac{mv^2}{r}$.

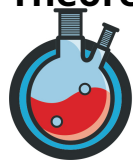


Il modello di Bohr presuppone che il momento angolare L dell'elettrone sia quantizzato:

$$L = m_e v r = \frac{nh}{2\pi} \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

- 5.2 **Dimostra** che questa condizione porta a livelli di energia discreti per l'elettrone, 2.0 pt
dati da $E(n) = -\frac{q_1^2 q_2^2 m_e}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2}$.

- 5.3 **Disegna** schematicamente un diagramma dei livelli energetici $E(n)$ dell'elettrone. Esiste un limite alla quantità di energia che un elettrone legato può assorbire? **Spiega** cosa succede quando questo valore viene superato. 2.0 pt



Nel 1888 Johannes Rydberg scoprì empiricamente la formula oggi nota come formula di Rydberg. Essa è espressa come segue, dove λ è la lunghezza d'onda della luce emessa da una transizione dal livello energetico n_1 al livello energetico n_2 . R_∞ è una costante.

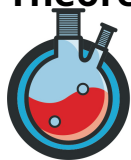
$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2)$$

5.4 Sulla base del modello di Bohr, **dimostra** che vale $R_\infty = \frac{q_1^2 q_2^2 m_e}{8\epsilon_0 h^3 c}$. 2.0 pt

Il modello di Bohr può essere applicato anche ad atomi più grandi. Vediamo ora questo aspetto più nel dettaglio.

5.5 **Indica** la configurazione elettronica completa del cesio. 1.0 pt

Sperimentalmente, si osserva che quando una superficie metallica viene irradiata con luce, gli elettroni vengono emessi solo se la frequenza della luce incidente supera un valore soglia ben definito. Aumentare l'intensità della luce al di sotto di questa soglia non ha alcun effetto sull'emissione di elettroni, indipendentemente dall'intensità della radiazione. Questo comportamento è noto come effetto fotoelettrico.



L'energia minima necessaria per liberare un elettrone dal metallo viene chiamata lavoro di estrazione Φ . È data dalla seguente formula, dove h è la costante di Planck e ν_{soglia} è la frequenza di soglia.

$$\Phi = h\nu_{\text{soglia}} \quad (3)$$

- 5.6** **Calcola** il lavoro di estrazione Φ_{Cs} del Cs in eV. Supponi di poter applicare il modello di Bohr. 3.0 pt

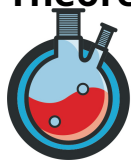
Suggerimento: considera solo l'elettrone più esterno e considera gli altri elettroni come parte del nucleo atomico.

$\Phi_{\text{Cs}} = \text{_____ eV}$

Sperimentalmente, il lavoro di estrazione Φ_{Cs} del Cs è stato misurato pari a 2.1 eV.

- 5.7** **Indica** una possibile ragione della differenza tra la stima teorica e il valore sperimentale. **Spiega** esattamente in cosa consiste la differenza tra il nostro modello e ciò che misuriamo nella realtà. 2.0 pt

Note: se non sei riuscito a risolvere **5.6**, supponi che il valore teorico sia $\Phi_{\text{Cs}} = 0.832 \text{ eV}$.



- 5.8** È possibile costruire un laser a idrogeno sfruttando la transizione da $n = 4$ a $n = 2$. Se irradiamo Cs con questo laser, **calcola** la velocità degli elettroni emessi. Per il lavoro di estrazione Φ_{Cs} del Cs, **utilizza** il valore sperimentale misurati di 2.1 eV. 3.0 pt

$v_{\text{electron}} = \text{_____} \text{ m s}^{-1}$



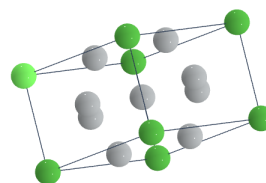
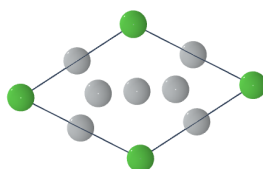
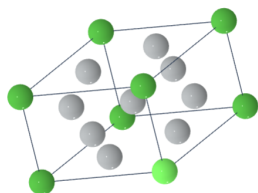
Futuro promettente del lantanio nella ritenzione di idrogeno (18.5 pti, 9%)

L'idrogeno è un vettore energetico promettente grazie alla sua elevata densità energetica e al fatto che, bruciando, produce acqua, il che lo rende un potenziale combustibile sostenibile. Tuttavia, sono ancora necessarie ulteriori ricerche per consentire una produzione di idrogeno efficiente e realmente sostenibile, poiché attualmente la maggior parte dell'idrogeno viene prodotta a partire dagli idrocarburi, un processo che comporta solitamente il rilascio di quantità significative di CO_2 .

Inoltre, lo stoccaggio dell'idrogeno rimane un problema, poiché l'idrogeno ha una densità molto bassa ed è difficile da immagazzinare sia allo stato gassoso che liquido, in parte a causa della sua bassa massa molare e della tendenza a fuoriuscire dai sistemi di contenimento.

Un possibile sistema di stoccaggio dell'idrogeno è il pentanichel di lantanio LaNi_5 . Tuttavia, proprio come tutte le altre soluzioni di stoccaggio dell'idrogeno, presenta una serie specifica di caratteristiche e difficoltà, che avete deciso di approfondire.

6.1 Assegna il nichel e il lantanio ai rispettivi atomi colorati nella struttura cristallina. 1.0 pt

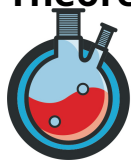


Grigio _____

Verde _____

Nel corso della tua ricerca scopri che la cella unitaria (uc) contiene un atomo di lantanio e cinque atomi di nichel. Scopri inoltre che una cella unitaria può contenere fino a 6 atomi di idrogeno.

	r/pm	V/pm^3
$\text{uc}_{\text{LaNi}_5}$		9.0×10^7
$\text{uc}_{\text{LaNi}_5\text{H}_6}$		1.1×10^8
La	195	3.1×10^7
Ni	135	1.0×10^7
H	53	



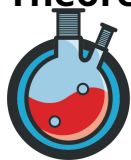
- 6.2** Calcola il volume disponibile per l'idrogeno nella cella unitaria (V_a) in pm^3 e il volume richiesto dall'idrogeno (V_H) in pm^3 . 2.0 pt

$V_a =$ _____ pm^3

$V_H =$ _____ pm^3

- 6.3** Calcola la percentuale in massa di idrogeno (% m/m) nella cella unitaria satura. 1.0 pt

%wt. = _____ %

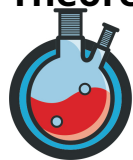


Decidi di confrontare la capacità di stoccaggio dell'idrogeno del pentanichel di lantanio con quella del semplice idrogeno liquido. Scopri che la densità dell'idrogeno liquido è $\rho_{\text{H}_2, l} = 70.85 \text{ kg m}^{-3}$.

- 6.4** Calcola la densità dell'idrogeno ($\rho_{\text{H}, \text{LaNi}_5}$ in kg m^{-3}) quando è immagazzinato nel pentanichel di lantanio. 3.0 pt

$\rho_{\text{H}, \text{LaNi}_5} = \text{_____ kg m}^{-3}$

- 6.5** Commenta la differenza di densità tra l'idrogeno liquido puro e l'idrogeno contenuto in LaNi_5H_6 . Proponi una possibile spiegazione di tale differenza. 2.0 pt
Suggerimento: puoi ipotizzare che LaNi_5 contenga una maggiore quantità di idrogeno per unità di volume.

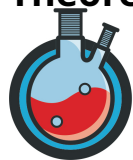


Oltre alla capacità di stoccaggio, un fattore importante per lo stoccaggio dell'idrogeno è l'efficienza dei processi di adsorbimento (**Ad**) e desorbimento (**De**) dell'idrogeno. Consulti quindi la letteratura per conoscere i valori dell'entalpia di entrambi i processi.

	$\Delta H_r (\text{kJ mol}^{-1})$
Ad	-40 ± 7
De	29 ± 1

Quando esegui un esperimento di prova nel tuo reattore, osservi un adsorbimento e un desorbimento lenti.

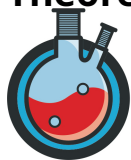
- 6.6** Indica due aspetti che potresti modificare per aumentare l'efficienza di adsorbimento e due modi per aumentare l'efficienza di desorbimento. Spiega la tua scelta. 4.0 pt



Un altro aspetto importante da considerare per lo stoccaggio dell'idrogeno è la durata nel tempo, ovvero un degrado minimo nel corso di numerosi cicli. I ripetuti cicli di adsorbimento/desorbimento causano diversi segni di usura nel pentanichel di lantanio, quali la decrepitazione (polverizzazione), l'intrappolamento dell'idrogeno, l'amorfizzazione e la sproporzionazione. Tutti questi fenomeni riducono la capacità di stoccaggio dell'idrogeno nel tempo.

La polverizzazione comporta la frattura del materiale cristallino, che finisce per trasformarsi in polvere. Ciò modifica la cinetica di adsorbimento/desorbimento. Durante i primi cicli, la polverizzazione accelera l'adsorbimento fino a raggiungere un picco massimo, dopodiché rallenta progressivamente il processo.

- 6.7** **Spiega** in che modo la polverizzazione indotta dal ciclo termico determina le variazioni nel tasso di adsorbimento dell'idrogeno. **Nota:** il desorbimento segue lo stesso andamento. 2.0 pt



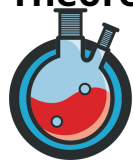
- 6.8 **Disegna** un esempio della struttura atomica del LaNi_5 amorfo. **Spiega** perché l'amorfizzazione ha un effetto negativo sulla capacità di stoccaggio dell'idrogeno del LaNi_5 . 2.0 pt

Una possibilità per ridurre gli effetti di degrado e aumentare la durata del LaNi_5 consiste nel drogare il composto con alluminio, ottenendo così il $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$. L'alluminio aggiunto riduce la sollecitazione durante l'adsorbimento/desorbimento e modifica leggermente le proprietà elettroniche del composto.

Durante gli esperimenti riesci a stoccare 60 mol H_2 in 10 kg $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$.

- 6.9 **Completa** la formula di somma del $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ saturato di idrogeno. 1.5 pt

$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{H}$ _____



Enzimi radicalmente importanti

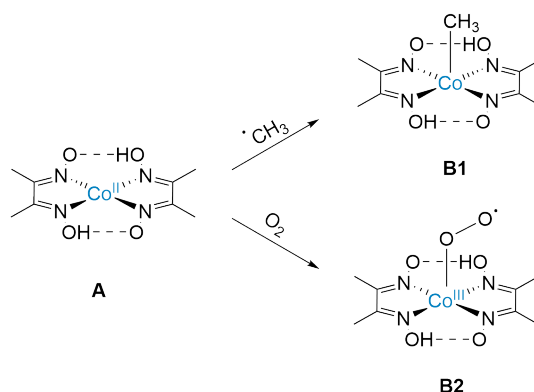
(17.0 pti, 9%)

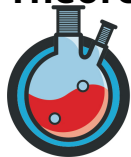
I complessi dei metalli di transizione sono tra i catalizzatori più importanti, sia in laboratorio che nel nostro organismo. La maggior parte dei metalli di transizione tende a soddisfare la cosiddetta regola dei 18 elettroni, simile alla regola dell'ottetto per i metalli non di transizione. Tuttavia, a differenza della regola dell'ottetto, la regola dei 18 elettroni è più flessibile e possono esistere complessi con un numero di elettroni di valenza sia inferiore che superiore.

7.1 Per i seguenti composti, **indica** lo stato di ossidazione (OS), il numero di elettroni d (d^n), il numero di coordinazione (CN) e il numero totale di elettroni di valenza (VEC) del metallo. 4.0 pt

Complesso				
OS			+I	
d^n				d^0
CN		4		
VEC	18			

Consideriamo ora le seguenti reazioni in cui un complesso di Co(II) **A** entra in contatto con un radicale metilico e reagisce con esso formando **B1**, oppure entra in contatto con O_2 e forma **B2**.
Nota: il ligando CH_3 in **B1** è formalmente un anione CH_3^- .





7.2 Determina d^n in **A** e lo stato di ossidazione OS del Co in **B1**.

1.0 pt

$d^n(\mathbf{A}) =$ _____

OS(**B1**) = _____

7.3 Seleziona la natura elettronica corretta del ligando diossigeno in **B2**.

0.5 pt

☐ O_2^{2-}

☐ $\text{O}_2^{\bullet-}$

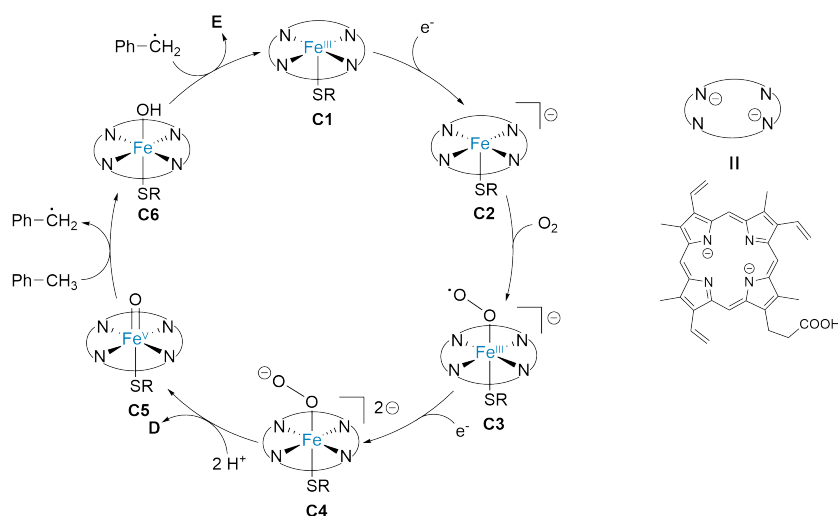
☐ O_2

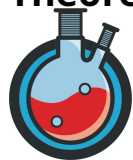
☐ $\text{O}_2^{\bullet+}$

☐ O_2^{2+}

Tenendo presente questo, esaminiamo due enzimi che coinvolgono sia metalli di transizione che radicali: il citocromo P450 e la metil-CoA reduttasi.

Il citocromo P450 è un enzima che catalizza la monoossigenazione (l'introduzione di un singolo atomo di ossigeno) di vari composti all'interno dell'organismo, rendendoli più solubili in acqua e più facili da espellere. Di seguito è riportato un ciclo catalitico semplificato, in cui il toluene ($\text{H}_3\text{C}-\text{Ph}$) funge da substrato. La struttura del ligando porfirinico a doppia carica negativa è riportata accanto al ciclo catalitico. Il ligando assiale $\text{R}-\text{S}^-$ è un tiolato. Nessuno di questi ligandi subisce alcuna modifica nel corso del ciclo catalitico





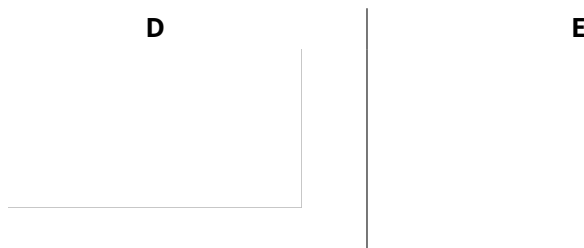
7.4 Determina lo stato di ossidazione OS del Fe in nei seguenti intermedi catalitici. 3.0 pt

Intermedio	C2	C4	C6
OS del Fe			

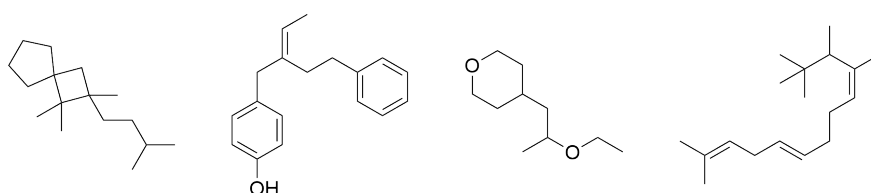
7.5 Scegli i processi appropriati per **C3**→**C4** e **C5**→**C6**. 2.0 pt

Reazione	Trasferimento di un singolo elettrone (SET)	Trasferimento di un atomo di idrogeno (HAT)	Trasferimento di un atomo di alogeno (XAT)	Trasferimento di un protone (PT)	Nessuna di queste opzioni
C3 → C4	☐	☐	☐	☐	☐
C5 → C6	☐	☐	☐	☐	☐

7.6 Disegna la struttura di **D** e **E**. 1.5 pt



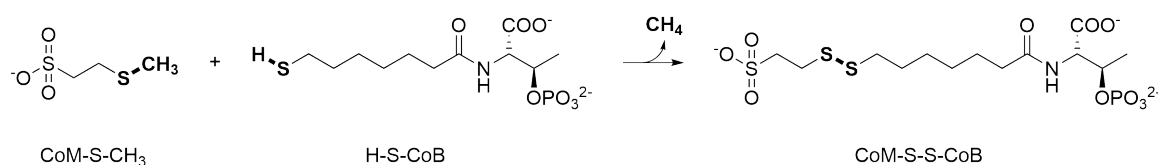
7.7 Per ciascuna delle seguenti molecole, cerchia l'atomo di carbonio il cui legame C—H è più facilmente ossidabile dal citocromo P450. 2.0 pt



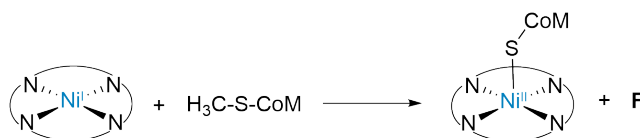


Un altro enzima che agisce sui radicali è la metil-CoM-reduttasi (MCR), l'enzima coinvolto nell'ultima fase della metanogenesi nei batteri. L'MCR è responsabile della produzione biologica di circa 1 miliardo di tonnellate di metano all'anno.

La reazione coinvolge un donatore di metile ($\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CoM}$) e un donatore di idrogeno ($\text{H}-\text{S}-\text{CoB}$) che sono formalmente accoppiati in questo modo, dando origine a un legame disolfuro tra i due atomi di zolfo:

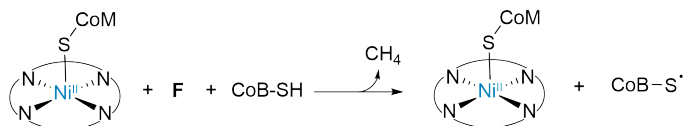


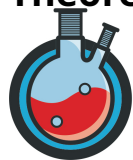
La reazione è mediata da un sito attivo contenente Ni. La struttura ad anello contenente quattro N è simile a quella del P450, tuttavia presenta una sola carica negativa. Esaminiamo ora le fasi catalitiche una per una.



7.8 Disegna la struttura di **F**.

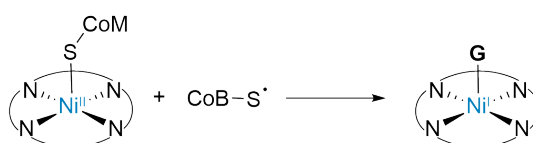
0.5 pt



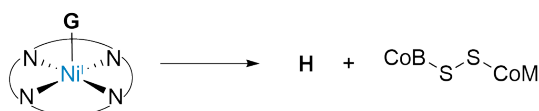


7.9 Indica il tipo di reazione elementare che si verifica in questa reazione.

0.5 pt



7.10 Tenendo conto dello stato di ossidazione OS del centro di nichel, disegna il ligando **G** che manca qui sotto. 1.0 pt



7.11 Disegna H, indicando lo stato di ossidazione OS corretto su Ni.

1.0 pt



Elementi del blocco "eccentrico"

(17.0 pts, 11%)

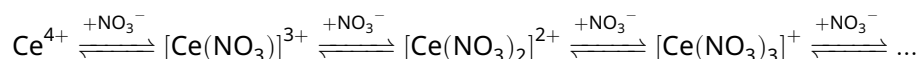
Gli elementi del blocco f vengono raramente trattati in modo approfondito nei corsi di chimica delle scuole superiori, eppure svolgono un ruolo importante nella chimica redox, nella catalisi e nella scienza dei materiali. Tra i lantanidi, lo stato di ossidazione +III è di gran lunga il più comune a causa della formazione di ioni lantanidi.

Il cerio costituisce un'eccezione degna di nota: è infatti possibile l'ossidazione da Ce^{3+} a Ce^{4+} . Il Ce^{4+} è un potente agente ossidante che reagisce vigorosamente con l'acqua (idrolisi) in condizioni neutre e basiche. Tuttavia, in condizioni altamente acide, il Ce^{4+} libero può rimanere in soluzione.

8.1 **Spiega** perché lo ione Ce^{4+} esiste, mentre gli altri ioni dei lantanidi si trovano solitamente solo nella forma +III. 1.0 pt

La costante di formazione cumulativa β_n^L di un complesso ML_n è definita come la costante di equilibrio per la formazione del complesso a partire dal centro metallico libero M con n ligandi L.

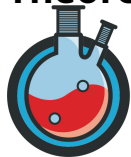
Il Ce^{4+} è meglio conosciuto nella forma del suo complesso nitrato, l'esanitrocerato(IV) $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, che si forma nel modo seguente:



8.2 **Indica** $\beta_3^{\text{NO}_3^-}$ e $\beta_6^{\text{NO}_3^-}$ della reazione di formazione del complesso tra Ce^{4+} e NO_3^- . 2.0 pt

$$\beta_3^{\text{NO}_3^-} =$$

$$\beta_6^{\text{NO}_3^-} =$$



La suddetta idrolisi $\text{Ce}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ce}(\text{OH})_4 + 4 \text{H}^+$ presenta $\beta_1^{\text{H}_2\text{O}}$ fino a $\beta_4^{\text{H}_2\text{O}}$.

$$\beta_1^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})^{3+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\beta_2^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$\beta_3^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_3^+] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3}$$

$$\beta_4^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})_4] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Per il $\beta_n^{\text{H}_2\text{O}}$ dei prodotti di idrolisi sono stati ottenuti i seguenti valori.

n	1	2	3	4
$\ln(\beta_n^{\text{H}_2\text{O}})$	33.99	64.56	93.32	119.41

L'energia libera di Gibbs molare standard di formazione di alcune sostanze rilevanti, $\Delta_f G^\ominus(298.15 \text{ K})$, è riportata nella tabella sottostante.

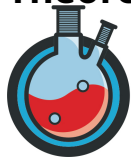
Sostanza	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$
$\Delta_f G^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$	-237.10	-157.20	0	-503.80

8.3 Calcola il $\Delta_f G^\ominus$ di $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$ e $\text{Ce}(\text{OH})_3^+$ in kJ mol^{-1} .

6.0 pt

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Ce}(\text{OH})^{3+}) = \text{_____} \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Ce}(\text{OH})_3^+) = \text{_____} \text{ kJ mol}^{-1}$$



Supponiamo che solo il Ce^{4+} non complessato sia redox-attivo e possa essere ridotto a Ce^{3+} . In questo caso, il potenziale di riduzione $E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^{\text{red}}$ osservato della coppia redox $\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}$ dipende dal pH.

- 8.4** Spiega, sia a parole che con formule, perché $E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^{\text{red}}$ dipende dal pH. 4.0 pt
Determina se $E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^{\text{red}}$ aumenta o diminuisce quando la soluzione viene acidificata.

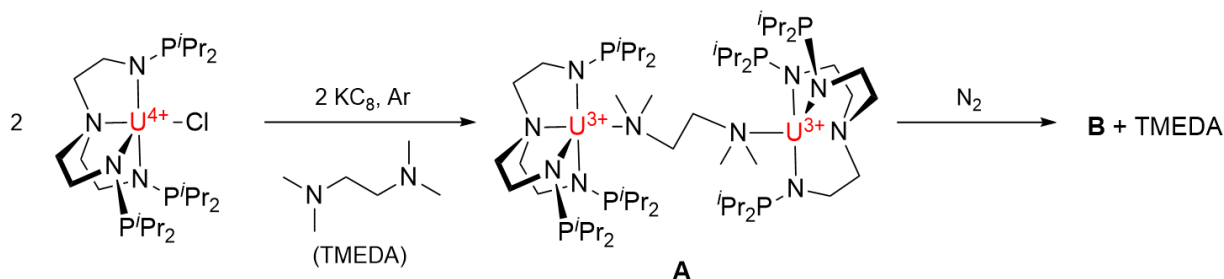
Quando viene acidificata:
diminuisce

☐ $E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^{\text{red}}$ aumenta

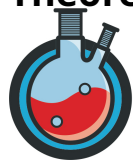
☐ $E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^{\text{red}}$

La chimica redox del cerio illustra come la stabilità dei diversi stati di ossidazione e le loro interazioni con i ligandi influenzino il comportamento chimico in soluzione acquosa. Principi simili si applicano più in generale alla chimica del blocco f, dove le interazioni metallo-ligando possono modificare in modo significativo la struttura elettronica e la reattività. Oltre ai semplici equilibri di idrolisi, gli elementi del blocco f sono anche in grado di formare complessi che attivano molecole piccole e inerti. Un esempio importante è il coordinamento del dinitrogeno (N_2) da parte dei complessi di uranio, che indebolisce il forte legame $\text{N} \equiv \text{N}$ e ne consente la trasformazione chimica.

Si consideri la seguente reazione:



Ti trovi in un laboratorio radioattivo. La reazione è stata condotta in una camera a guanti in atmosfera di argon, con livelli di acqua e ossigeno inferiori a 0.1 ppm. Il KC_8 è un agente riducente estremamente potente in grado di ridurre il metallo rimuovendo un ione cloruro e formando KCl e grafite come sottoprodotti.



La struttura del prodotto **B** non poteva essere facilmente prevista sulla base delle nostre conoscenze. Tuttavia, dopo un'analisi ai raggi X su monocristallo (una tecnica utilizzata per determinare come gli atomi sono collegati tra loro) e calcoli teorici, si è scoperto che una molecola di N_2 reagisce con il complesso **A** e che il forte triplo legame $N \equiv N$ viene completamente spezzato. Il prodotto **B** contiene ancora due atomi di uranio, ma i loro stati di ossidazione tornano a +IV. Ogni atomo di uranio è legato a sei atomi di azoto e presenta una geometria ottaedrica. Inoltre, alcuni atomi di fosforo nei ligandi sono ossidati e la struttura di **B** contiene tre anelli a quattro membri.

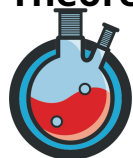
8.5 Sulla base delle informazioni sopra riportate, indica la struttura di **B**.

3.0 pt

Il complesso **B** subisce facilmente idrolisi in presenza di acqua, formando due piccole molecole **X** con massa molare inferiore a 20 g mol^{-1} .

8.6 Indica la formula chimica di **X**.

1.0 pt



Non solo giocando con il fuoco

(16.5 pti, 12%)

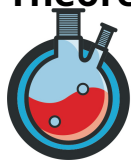
L'Uzbekistan possiede ingenti riserve di gas naturale. Il gas naturale è composto principalmente da metano, etano, propano e butano, oltre che da impurità non idrocarburiche. I singoli componenti vengono separati mediante distillazione criogenica, in modo da poter essere utilizzati, ad esempio, in un accendino.

La tabella seguente riporta l'entalpia standard di formazione $\Delta_f H^0$, l'entalpia standard di vaporizzazione $\Delta_{\text{vap}} H^0$ e la pressione di vapore p (alla temperatura T_{max} che calcolerai nel punto 9.5) per diversi idrocarburi e altre molecole.

Molecola	$\Delta_f H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	p / bar
Propano (g)	-104	18.8	24
Butano (g)	-126	23.2	6.5
H ₂ O (g)	-242		
CO ₂ (g)	-394		

Anche i seguenti dati potrebbero rivelarsi utili per svolgere il compito.

Densità del propano (l)	0.58 g cm ⁻³
Densità del butano (l)	0.60 g cm ⁻³



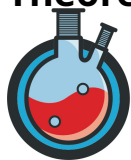
Abbiamo un accendino riempito con il 90% in volume di butano e il 10% in volume di propano. Supponi che l'accendino abbia un volume di 4 mL e che tutto il combustibile si trovi in fase liquida a causa dell'alta pressione all'interno dell'accendino.

- 9.1 **Scrivi** le reazioni di combustione e **calcola** l'entalpia standard di combustione $\Delta_{\text{comb}}H^0$ in kJ mol^{-1} per l'intera miscela di combustibile, ipotizzando che tutto il combustibile contenuto nell'accendino venga completamente bruciato. 2.5 pt
- Nota:** non è necessario tenere conto della vaporizzazione del propano e del butano.

reazione di combustione propano:

reazione di combustione butano:

$$\Delta_{\text{comb}}H^0 = \text{_____} \text{ kJ mol}^{-1}$$

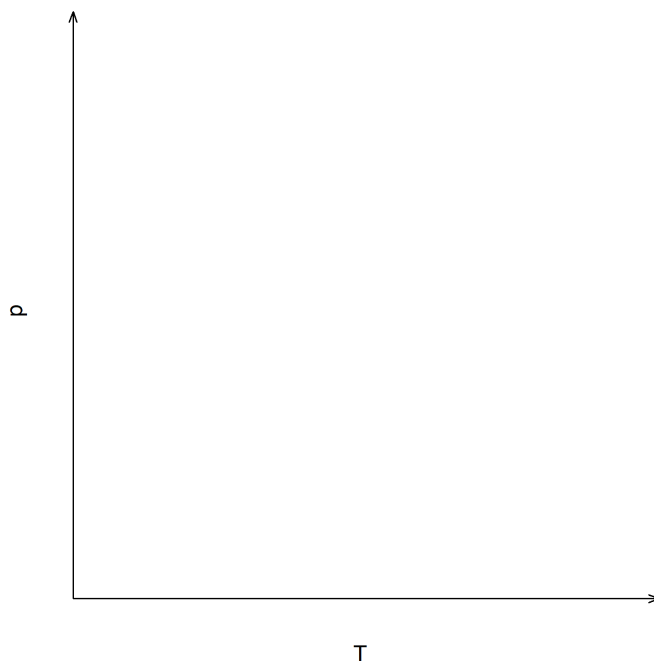


- 9.2 **Disegna** un diagramma di fase qualitativo del butano nella griglia sottostante. 3.0 pt
Indica tutte le fasi e **fornisci** una spiegazione qualitativa delle pendenze dei confini di fase.

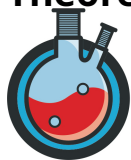
Suggerimento: l'equazione di Clausius-Clapeyron può essere riscritta come segue:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

dove $\frac{dp}{dT}$ è la pendenza della linea di coesistenza, $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ è la variazione di entropia dalla fase α alla fase β (ad esempio da liquido a solido), $\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}$ è la variazione di volume associata alla transizione di fase dalla fase α alla fase β .



spiegazione qualitativa delle pendenze:



Ora aggiungiamo una piccola quantità di etanolo.

- 9.3** Traccia la curva di coesistenza della miscela butano-etanolo nel diagramma di fase riportato sopra. Se il punto triplo si sposta, indica in quale direzione. 2.5 pt
Nota: supponi che l'etanolo abbia un punto di ebollizione molto più elevato rispetto al butano. Si supponga inoltre che la miscela si congeli rapidamente, cosicché l'etanolo rimanga intrappolato all'interno del reticolo cristallino del butano.

Il butano e il propano derivano dal gas naturale. Per ottenere le sostanze pure da utilizzare in un accendino, si ricorre alla distillazione criogenica. A tal fine, il gas naturale viene raffreddato e compresso fino a liquefarsi. Le singole frazioni vengono quindi separate.

A questo punto, tutti i componenti del gas naturale, ad eccezione del butano e del propano, sono stati separati e si procede a un'altra distillazione. A titolo illustrativo, consideriamo un diagramma che mette in relazione la frazione molare e la pressione (vedi **9.4**).

La linea di rugiada indica la pressione alla quale la sostanza inizia a condensarsi. La linea di ebollizione descrive la pressione alla quale la sostanza inizia a bollire. Si può dedurre che lungo la linea di rugiada e la linea di ebollizione valgono le seguenti relazioni.

La linea di rugiada è una funzione di Y_B e vale:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_B^* - Y_B(p_B^* - p_A^*)} \quad (1)$$

La linea della bolla è una funzione lineare di x_B e si ha che:

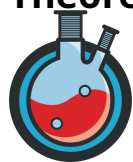
$$p = p_A^* + x_B(p_B^* - p_A^*) \quad (2)$$

dove p è la pressione, p_i^* è la pressione di vapore della sostanza i , $Y_B = \frac{p_B}{p}$ è la frazione molare della sostanza B in fase vapore e $x_B = \frac{p_B}{p_B^*}$ è la frazione molare della sostanza B in fase liquida.

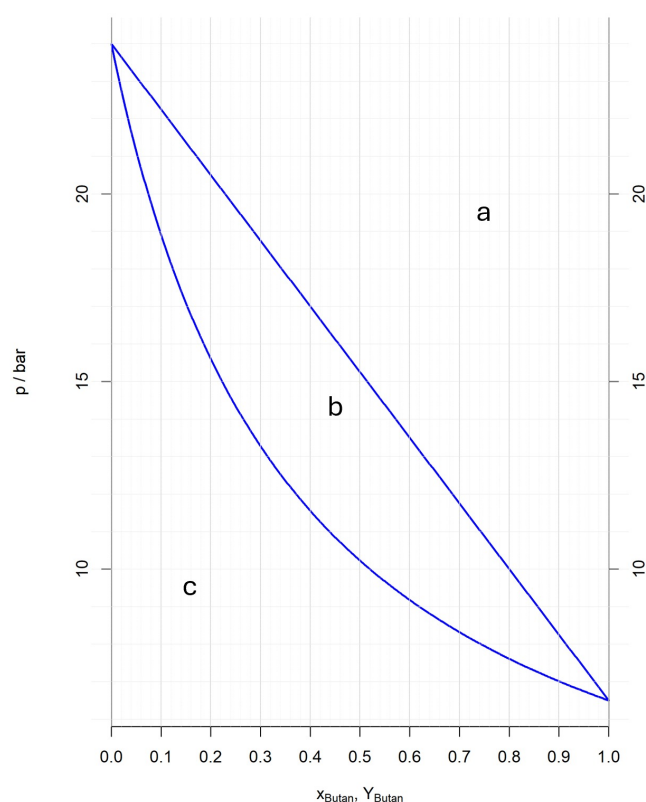
Le frazioni molari di uno stato (ad esempio, liquido) di tutte le sostanze presenti in una miscela sommate danno 1. In termini matematici:

$$Y_A + Y_B + \dots = 1 \quad (3)$$

$$x_A + x_B + \dots = 1 \quad (4)$$



- 9.4** **Indica** la linea di rugiada e la linea di bolla nella figura sottostante. **Indica** gli stati della materia del propano e del butano presenti nelle tre regioni delimitate dalle linee di rugiada e di bolla (cioè nelle regioni a, b e c). 2.5 pt
- Suggerimento:** pensa a cosa succede quando si abbassa la pressione di una sola sostanza. In quale stato si trova ad alta pressione? In quale stato si trova a bassa pressione? Per la regione b, considera la frazione molare nella fase vapore e la frazione molare nella fase liquida.

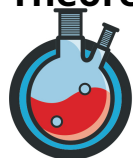


pressione p in funzione delle frazioni molari di butano (x_{butane} e Y_{butane})

regione a:

regione b:

regione c:



A livello industriale, la distillazione viene effettuata variando sia la temperatura che la pressione. Per semplicità, tuttavia, separeremo la nostra miscela di propano e butano variando solo la pressione.

- 9.5 Per una frazione molare $x_{\text{butano}} = 0.5$, **calcola** la temperatura massima T_{max} in °C alla quale entrambe le sostanze si trovano appena e solo in fase liquida. 2.5 pt
Nota: la pressione di vapore della miscela a 20 °C è pari a 8.0 bar.

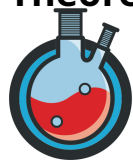
$T_{\text{max}} =$ _____ °C

Ora abbassiamo la pressione in modo isotermico fino a portarla leggermente al di sotto della linea lineare superiore e attendiamo che si raggiunga l'equilibrio termico. Successivamente separiamo la fase gassosa.

- 9.6 **Leggi** dal diagramma la composizione Y_{Butano} della fase gassosa separata e **indicare** le frazioni molari del butano (Y_{Butano}) e del propano (Y_{Propano}) nella fase gassosa. 0.5 pt

$Y_{\text{Butano}} =$ _____

$Y_{\text{Propano}} =$ _____



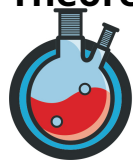
Ora eseguiamo un'altra distillazione con il gas ottenuto e raccogliamo nuovamente la fase gassosa.

- 9.7** Calcola e indica quante volte occorre ripetere questa procedura per ottenere propano puro al 95%. Includi nel tuo calcolo anche la prima distillazione a partire da $x_{\text{Butano}} = 0.5$. Indica la purezza del propano dopo l'ultima distillazione necessaria. 2.0 pt

purezza del propano = _____

La maggior parte degli accendini contiene una miscela di butano e propano, le cui proporzioni variano a seconda dell'uso che se ne fa.

- 9.8** Indica un motivo per cui, oltre al propano, negli accendini viene utilizzato anche il butano. Indica un motivo per cui il butano non viene utilizzato esclusivamente negli accendini. 1.0 pt

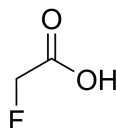


Fluoro attiva acetato

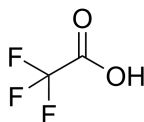
(11.0 pti, 8%)

Sebbene il fluoro sia raro nelle molecole organiche biologiche, trova ampio impiego nella chimica sintetica. Le sue applicazioni spaziano dalla deprotezione degli alcoli tramite la rottura dei legami Si–O alla modifica della stabilità metabolica dei farmaci e all'alterazione delle caratteristiche reattive delle sostanze chimiche.

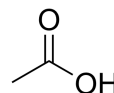
L'acido trifluoroacetico (**TFA**) e l'acido monofluoroacetico (**MFA**) sono derivati fluorurati dell'acido acetico (**AcOH**).



MFA



TFA



AcOH

- 10.1** Ordina l'acido acetico, il **TFA** e l'**MFA** in base alla loro forza acida (pK_a). Spiega la tua scelta dell'acido più forte e di quello più debole (utilizzando testo e/o disegni). 2.0 pt

pK_a _____ < _____ < _____

Da chimico responsabile, prima di eseguire qualsiasi esperimento controlla le schede di sicurezza di **TFA**, **MFA** e **AcOH**. Tutte e tre riportano avvertenze relative a gravi ustioni cutanee e lesioni agli occhi, come è tipico degli acidi. L'**MFA** presenta l'avvertenza aggiuntiva «mortale se ingerito» anche a dosi relativamente basse, avvertenza che invece non compare né nel **TFA** né nell'**AcOH**. Sorpreso, approfondisci il



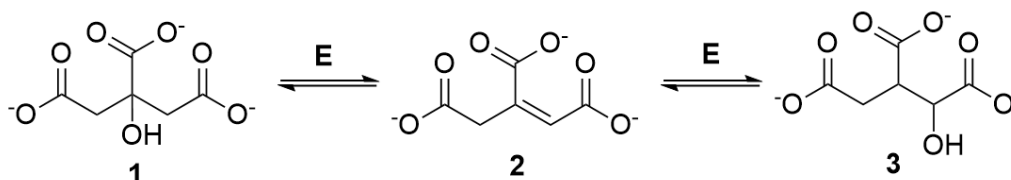
meccanismo di tossicità dell'**MFA**.

Scopri che l'**MFA** intracellulare influisce sul ciclo di Krebs e sul trasporto del citrato nei mitocondri, causando una ridotta biodisponibilità del calcio. Questi tre meccanismi comportano diverse conseguenze biologiche, quali l'esaurimento dell'ATP e dei metaboliti, l'insufficienza cardiaca e lo squilibrio nel sistema nervoso.

Dopo aver analizzato gli aspetti chimici, si scopre che si tratta di un caso di sintesi letale. Ciò significa che non è l'**MFA** (fluoroacetato in condizioni biologiche) a fungere da tossina, bensì un prodotto che viene prima sintetizzato attraverso il metabolismo cellulare.

Il processo metabolico in questione è il ciclo di Krebs, responsabile della produzione di energia e della fornitura di intermedi biosintetici.

In assenza di **MFA**, l'enzima acetil-CoA sintetasi catalizza la formazione di acetil-CoA a partire dall'acetato e dal cofattore A. Successivamente, l'acetil-CoA viene convertito in citrato (**1**) attraverso reazioni enzimatiche. L'enzima aconitasi (**E**) converte il citrato (**1**) in isocitrato (**3**) passando per l'intermedio aconitato (**2**).

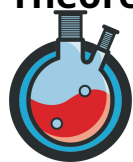


10.2 Indica le due reazioni catalizzate dall'aconitasi (**E**).

1.0 pt

Una volta entrato nelle cellule, il fluoroacetato (**MFA** deprotonato) viene scambiato per acetato dall'acetil-CoA sintetasi e utilizzato per produrre fluoroacetil-CoA. Il fluoroacetil-CoA viene utilizzato dagli enzimi del ciclo di Krebs per produrre 2-fluorocitrato (**A**).

L'enzima aconitasi (**E**) catalizza la reazione da **A** a 4-idrossiaconitato (**C**). **C** si lega al sito attivo e inibisce completamente l'attività enzimatica, arrestando il ciclo di Krebs.

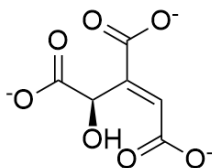


10.3 Disegna l'intermedio **B** e il meccanismo di reazione dall'intermedio **B** all'intermedio **C**. 2.0 pt



Leggi poi che solo uno dei quattro possibili stereoisomeri del 4-idrossiaconitato è in grado di inibire l'enzima.

10.4 Assegna i due descrittori stereochimici dello stereoisomero inibitore del 4-idrossiaconitato. 1.0 pt



☐ <i>R</i>	☐ <i>Z/cis</i>
☐ <i>S</i>	☐ <i>E/trans</i>



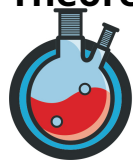
Analizzando la bassa biodisponibilità del calcio (ipocalcemia), trovi la costante di formazione $K_{\text{cit}} = 2.76 \times 10^{-3}$ di questo complesso di citrato di calcio ($\text{Ca}(\text{cit})^-$) in condizioni fisiologiche. Purtroppo non si trovano valori relativi al complesso di fluorocitrato di calcio ($\text{Ca}(\text{Fcit})^-$). Decidi quindi di misurarlo autonomamente, ottenendo i seguenti valori.

	mol dm^{-3}
$[\text{Ca}^{2+}]$	2.083333×10^{-2}
$[\text{Fcit}^{3-}]_{\text{total}}$	6.000000×10^{-2}
$[\text{Fcit}^{3-}]$	5.999908×10^{-2}

10.5 Calcolare la costante di formazione K_{Fcit} del fluorocitrato di calcio ($\text{Ca}(\text{Fcit})^-$). 1.0 pt

$K_{\text{Fcit}} =$ _____

10.6 Dato che il K_{Fcit} è inferiore al K_{cit} , spiega come si manifesta l'ipocalcemia in seguito all'esposizione all'MFA. 1.0 pt



Approfondendo la questione della tossicità dei derivati alogenati dell'acetato, si scopre che molti di essi (iodoacetato, bromoacetato, dicloroacetato e altri) sono tossici per il metabolismo cellulare, agendo tutti attraverso l'inibizione di diversi enzimi.

È interessante notare che il trifluoroacetato e il difluoroacetato non figurano tra questi. I dati indicano che entrambi i composti penetrano nella cellula. Mentre il difluoroacetato può entrare nel ciclo di Krebs, il trifluoroacetato non viene metabolizzato.

- 10.7** Ipotizza perché il trifluoroacetato non possa essere metabolizzato e non sia quindi tossico attraverso lo stesso meccanismo del monofluoroacetato. 1.0 pt

- 10.8** Ipotizza perché il difluoroacetato e i suoi metaboliti non sono in grado di inibire l'aconitasi allo stesso modo del fluoroacetato e dei suoi metaboliti. Indica le conseguenze. 2.0 pt