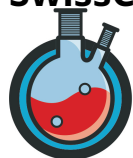


**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

SwissChO 2023 - Esame Finale Teorico



Informazioni Generali

Istruzioni

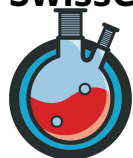
- Scrivi il tuo nome su ogni pagina e numerale.
- Hai tre ore di tempo per risolvere i problemi. Prima di iniziare, aspetta il segnale di **START**.
- Usa una nuova pagina per ogni problema. Indica chiaramente quale problema stai risolvendo.
- Scrivi in modo leggibile tutti i calcoli necessari.
- Al termine dell'esame, inserisci le pagine nella busta fornita. Non sigillare la busta.
- Termina immediatamente il lavoro quando viene emesso il segnale di **STOP**.
- Lascia il tuo posto solo quando vi è consentito.
- Saranno considerate **solo risposte scritte sui fogli delle risposte**.
- Questo esame ha **10** problemi.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

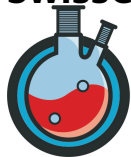
Good luck!



Costanti fisiche e formule

Costanti

Costante di Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Costante di Boltzmann	$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Velocità della luce	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carica elementare	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Numero di Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Costante universale dei gas	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Costante di Faraday	$F = 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Pressione standard	$p_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
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	$e \approx 2.718281$



Formule e equazioni

Legge dei gas ideali	$pV = nRT = Nk_B T$
Energia libera di Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Relazione tra ΔG e K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Relazione tra ΔG e ΔE_{cell}	$\Delta_r G^0 = -nF\Delta E_{cell}^0$
Energia libera di Gibbs in condizioni non standard (ΔG)	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$
Costante di reazione Q per la reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Equazione di Nernst	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$
Corrente elettrica	$I = \frac{Q}{t}$
Legge di Arrhenius	$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$
Leggi di Lambert-Beer	$A = \epsilon Lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Equazione di soluzione tamponi	$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energia di un fotone	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Tempo di dimezzamento per reazioni di primo ordine	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Attività per un campione radioattivo	$A = kN$
Area di una sfera	$A = 4\pi R^2$
Volume di una sfera	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Tutte le concentrazioni e per calcolare la costante di equilibrio, tutte le concentrazioni sono intese a condizioni standard $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Se non altrimenti specificato nell'esercizio, tutti i gas sono considerati come ideali per tutto l'esame.



Tavola periodica degli elementi

Periodic Table of Elements

1 H 1.008																		2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01																9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99		12 Mg 24.31																17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
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					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]

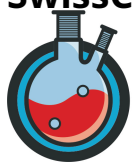
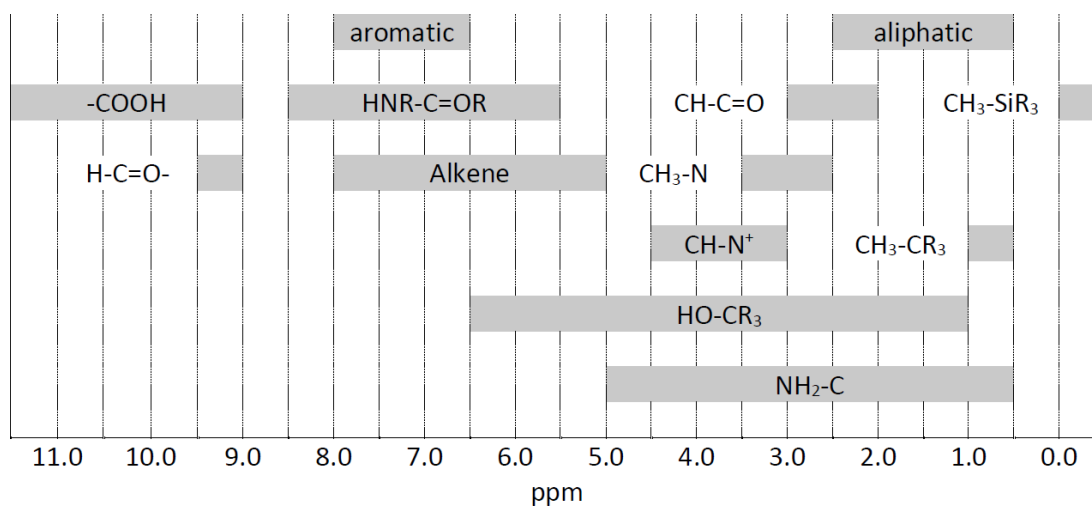
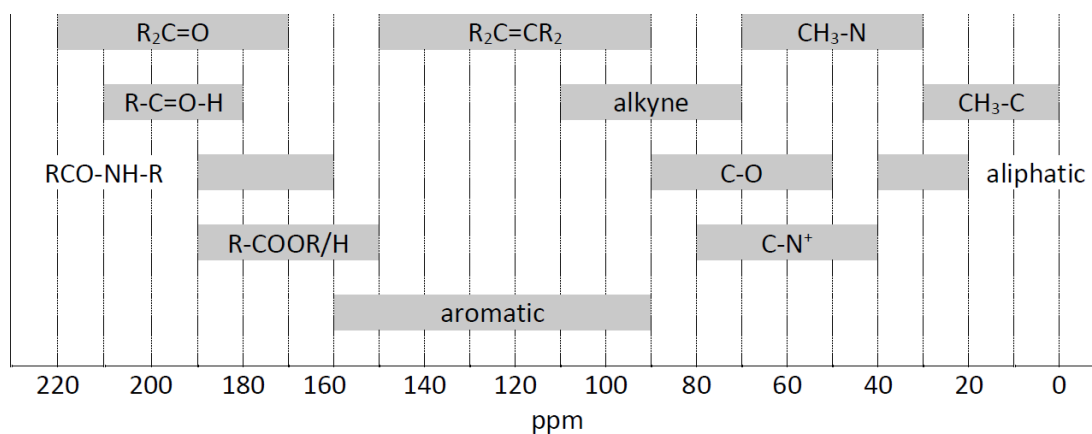


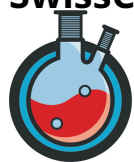
Tabella dei NMR Chemical Shifts

Spostamento chimico



Spostamento chimico





Costante di Accoppiamento

Connettività	Specificazione	$ J_{ab} /\text{Hz}$
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	-	4 - 20
$\text{R}_2\text{CH}_a-\text{CR}_2\text{H}_b$	freely rotating ax-ax in C_6H_{12} ax-eq in C_6H_{12} eq-eq in C_6H_{12}	6 - 8 10 - 12 3 - 5 2 - 3
$\text{R}_2\text{CH}_a-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	freely rotating rigid	<0.1 1 - 8
$\text{RCH}_a=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> <i>trans</i>	7 - 12 12 - 18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	-	0.5 - 3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	-	1 - 3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	-	0.5 - 2.5

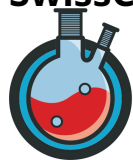
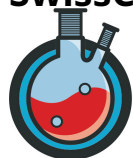


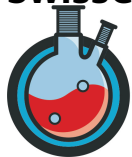
Tabella della Spettroscopia IR

Modo Vibrazionale	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Intensità
alcohol O—H (stretching)	3600 - 3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600 - 2500	strong
amine; amide N—H (stretching)	3500 - 3350	strong
alkyne $\text{R}\equiv\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3300	strong
alkene $\text{R}=\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3100 - 3000	weak
alkane $\text{R}-\text{C}-\text{H}$ (stretching)	2950 - 2840	weak
aldehyde $\text{R}-\text{(CO)}-\text{H}$ (stretching)	2900 - 2800	weak
nitrile $\text{C}\equiv\text{N}$ (stretching)	2250	strong
alkyne $\text{C}\equiv\text{C}$ (stretching)	2260 - 2100	variable
aldehyde $\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1740 - 1720	strong
anhydride $\text{C}=\text{O}$ (stretching 1)	1840 - 1800	weak
anhydride $\text{C}=\text{O}$ (stretching 2)	1780 - 1740	strong
ester $\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1750 - 1720	strong
ketone $\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1750 - 1710	strong
amide $\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1700 - 1500	strong
alkene $\text{C}=\text{C}$ (stretching)	1680 - 1600	weak
aromatic $\text{C}=\text{C}$ (stretching)	1600 - 1400	weak
amine N—H (bending)	1800 - 1600	medium
aliphatic CH_2 (bending)	1480 - 1440	medium
aliphatic CH_3 (bending 1)	1470 - 1440	medium
aliphatic CH_3 (bending 2)	1390 - 1360	medium
ester; ether $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (stretching)	1250 - 1050	strong
alcohol $\text{C}-\text{OH}$ (stretching)	1200 - 1020	strong
nitro NO_2 (stretching 1)	1600 - 1500	strong
nitro NO_2 (stretching 2)	1400 - 1300	strong
sulfonate $\text{S}=\text{O}$ (stretching 1)	1400 - 1200	strong
sulfonate $\text{S}=\text{O}$ (stretching 2)	1100 - 1000	strong
halide $\text{C}-\text{F}$ (stretching)	1400 - 1000	strong
halide $\text{C}-\text{Cl}$ (stretching)	800 - 600	strong
halide $\text{C}-\text{Br}$ (stretching)	600 - 500	strong
halide $\text{C}-\text{I}$ (stretching)	500	strong

**Scheda di valutazione****NON DEVE ESSERE COMPILATO DAL PARTECIPANTE**

Nome del partecipante:

Problemi		Punteggio massimi	Punti ottenuti	Pagine
Q1	Superconduttori ad alta temperatura	15.0		2
Q2	Equilibri della formazione di calcare in acqua dura	15.0		2
Q3	Termodinamica nel motore di un'auto	15.0		2
Q4	Elettrochimica del cromo	14.0		2
Q5	Cinetica enzimatica	14.5		2
Q6	La diversità del nichel	14.0		2
Q7	Biomolecole - Carboidrati e peptidi	14.0		2
Q8	Analisi di un composto sconosciuto	15.5		3
Q9	Giocare con il cicloesenone	14.0		2
Q10	Sintesi totale del Cidofovir	16.0		2
Total		147.0		21



Superconduttori ad alta temperatura (15.0 punti)

L'Ossido di ittrio-bario-rame (YBCO) è un superconduttore ceramico ad alta temperatura. È il primo materiale a raggiungere la superconduttività al di sopra della temperatura dell'azoto liquido e si basa sulle ricerche condotte presso il laboratorio IBM di Zurigo. Una variante di YBCO ha la composizione chimica di $\text{Y}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Cu}_\gamma\text{O}_{\delta-\epsilon}$ (with $0 \leq \epsilon \leq 0.5$). L'immagine seguente raffigura una cella unitaria rettangolare idealizzata (parametri del lattice: $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.89 \text{ \AA}$ e $c = 11.68 \text{ \AA}$) del cristallo YBCO con un $\epsilon = 0.0$.

Nota: se non riesci a determinare i coefficienti $\alpha - \delta$, nei seguenti esercizi la maggior parte dei punti sarà comunque assegnata anche se utilizzi le variabili invece dei loro valori numerici nei calcoli.

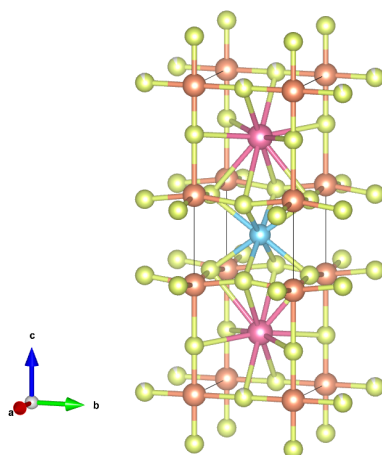
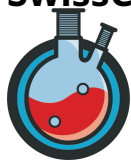


Figura 1.1: Cella unitaria idealizzata di un cristallo di YBCO con $\epsilon = 0.0$. Nota che non tutti gli atomi raffigurati fanno parte della cella unitaria.

1.00 g di ceramica di YBCO con un $\epsilon = 0.25$ noto viene sciolta in un eccesso di acido solforico.

Rimane solo un precipitato bianco **A** (0.70 g), che viene rimosso. Alla soluzione rimanente viene aggiunto NH_3 in eccesso. All'inizio si forma un precipitato gelatinoso, una parte del quale si ridiscioglie con l'ulteriore aggiunta di NH_3 . Il precipitato rimanente viene rimosso e riscaldato fortemente, e si forma un nuovo composto contenente Y^{3+} di **B** (0.17 g) che perde il 19% del suo peso in H_2O . La soluzione blu intenso rimanente viene quindi riscaldata fino a quando rimangono solo cristalli blu scuro. Dopo un ulteriore riscaldamento, il colore blu diventa prima più chiaro e infine scompare completamente, dando origine a cristalli bianchi. Questi ultimi, lasciati all'aria per alcuni giorni, guadagnano il 56% del peso e si trasformano nuovamente in cristalli blu **C** (1.13 g).

1.1	Determina la formula chimica dei composti A – C .	1.5pt
1.2	Calcola $\alpha - \delta$, assumendo che siano sempre numeri interi.	5.0pt
1.3	Scrivi il numero di atomi di ciascun elemento per cella unitaria. Assegna i colori a ciascun elemento (Y, Ba, Cu, O).	2.5pt



1.4 **Calcola** la densità dei cristalli di YBCO in g cm^{-3} , assumendo $\epsilon = 0.25$.

4.0pt

La prima sintesi di YBCO fu svolta riscaldando i carbonati metallici corrispondenti in atmosfera di ossigeno a 1300°C .

1.5 **Scrivi** una reazione chimica bilanciata per questa reazione ($\epsilon = 0.25$).

1.0pt

Metodi più recenti per la sintesi di YBCO spesso utilizzano sali di nitrato, che vengono sciolti in acqua per miscelare meglio i metalli. Questa soluzione viene poi fatta bollire e la polvere rimanente viene cotta. Questa soluzione è di colore azzurro.

1.6 **Assegna** a ogni ione metallico in soluzione un colore e **proponi** un motivo per cui alcuni di essi non hanno colore.

1.0pt



Equilibri della formazione di calcare in acqua dura (15.0 punti)

Il fenomeno apparentemente banale dell'acqua dura, di cui soffrono gli abitanti dei cantoni che si trovano sopra i depositi di gesso o calcare, ha in realtà a che fare con diversi equilibri. In primo luogo, si tratta della solubilità dell'anidride carbonica e della calce (carbonato di calcio) nell'acqua e di molteplici equilibri diversi, ma correlati, di formazione e deprotonazione dell'acido carbonico.

In condizioni di laboratorio, la calce ($K_{sp} = 3.36 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) deve essere precipitata fresca e in piccole particelle da una soluzione di idrossido di calcio ($K_{sp} = 5.02 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$) appena preparata e filtrata facendo gorgogliare una quantità dosata di anidride carbonica.

Le condizioni iniziali sono una soluzione 0.01 mol L^{-1} di $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Nota: in questo problema devi fare alcune ipotesi. Indicate **chiaramente** quali ipotesi fai e perché sono sensate in questo contesto.

2.1 Determina se una tale concentrazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è teoricamente possibile in condizioni standard. **Calcola** il pH e pOH iniziale di questa soluzione. 2.5pt

2.2 Formula una equazione chimica bilanciata per la reazione della calce con l'acido carbonico, come può avvenire durante la decomposizione di una roccia contenente calce. **Spiega** perché il prodotto si dissolve facilmente. 1.0pt

La regola di Erlenmeyer (secondo Emil Erlenmeyer. Sì! Quello della beuta), postulata intorno al 1885, afferma che le molecole con due gruppi OH attaccati allo stesso C sono generalmente instabili e si decompongono rapidamente.

Solo circa l'1% di tutti gli CO_2 disciolti forma effettivamente acido carbonico.

2.3 Calcola la quantità molare di CO_2 che teoreticamente si dovrebbe introdurre in 0.5 L della nostra soluzione per ottenere la massima precipitazione della calce. **Spiega** perché l'equilibrio $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3$ è irrilevante per questa reazione. 1.5pt

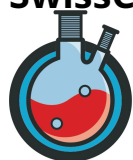
CO_2 è abbastanza solubile in acqua con rispettivamente 1.7 g L^{-1} e 3.3 g L^{-1} a 20°C e 0°C .

Equilibrium	pK_a
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	6.46
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	10.40

2.4 Calcola la concentrazione massima di CO_2 a 20°C e il pH di tale soluzione (applica la regola di Erlenmeyer). 1.5pt

0.5 L della nostra soluzione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ viene aggiunta a 0.2 L di una soluzione satura di CO_2 a 20°C osservando la precipitazione di una polvere fine di calce. Per ora, puoi assumere che H_2CO_3 e OH^- reagiscono direttamente a formare *solo* CO_3^{2-} , nessun HCO_3^- si forma.

2.5 Calcola il pH della soluzione rimanente. 2.5pt



In realtà, però, mescolano le due soluzioni, una parte della calce appena precipitata reagisce già con l'acido carbonico in eccesso, dissolvendosi nuovamente (vedi **2.2**).

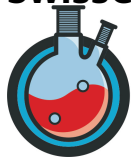
2.6 **Determina** la massa di calce che precipita nella reazione.

3.0pt

Se la precipitazione di calcare è fresca e senza un'adeguata cristallizzazione, il calcare può essere ridissolto aggiungendo altra CO_2 alla soluzione.

2.7 **Disegna** la concentrazione di $[\text{Ca}^{2+}]$ della nostra soluzione iniziale in funzione dell'aggiunta di CO_2 , **marcando** tutti i principali sali di Ca^{2+} (disciolti o precipitati) ai rispettivi intervalli di occorrenza.

3.0pt



Termodinamica nel motore di un'auto (15.0 punti)

Nel motore di un'automobile, oltre alla nota ossidazione della miscela di idrocarburi, l'ossigeno atmosferico reagisce anche con l'azoto inevitabilmente presente per formare ossidi di azoto.

Questi ossidi sono spesso chiamati "NO_x", con x uguale a 1 o 2.

3.1 **Scrivi** l'equazione di reazione per la formazione del più semplice ossido di azoto, **1.0pt**
disegna la formula di Lewis completa del prodotto.

3.2 **Spiega** perché NO₂ ha più probabilità di formare dimeri rispetto a NO. **0.5pt**

La seguente tabella riporta le entalpie standard di formazione $\Delta_f H^0$, le entropie standard S^0 e la capacità termica C_p per varie specie contenenti azoto e ossigeno.

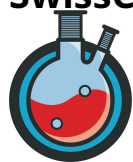
Composto	$\Delta_f H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
N ₂ (g)	0	192	29.12
N (g)	473	153	
NH ₃ (g)	-46	192	35.06
NH ₃ (l)	264		
NH ₃ (aq)	-80	111	
NO (g)	90	211	29.84
NO ₂ (g)	33	240	37.20
N ₂ O (g)	82	220	38.45
N ₂ O ₄ (g)	9	304	77.28
N ₂ O ₅ (s)	-43	178	
O ₂ (g)	0	205	29.36
O (g)	249	161	
O ₃ (g)	143	239	39.29

3.3 **Calcola** la variazione di entalpia $\Delta_r H^0$ della reazione descritta in **3.1** a 25 °C e **1.0pt**
suggerisci come modificare la temperatura per diminuire la resa del prodotto.

3.4 **Calcola** la variazione di entropia ΔS^0 per la reazione che ha luogo al punto **3.1**. **0.5pt**

3.5 **Determina** la costante di equilibrio K_p per la formazione di NO a 25 °C. **2.0pt**

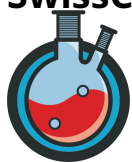
Per simulare la combustione in un cilindro un recipiente robusto (500 mL) viene riempito con 10% di carburante e 90% di aria atmosferica (80% azoto, 20% ossigeno) a 25 °C. Viene quindi sigillato ermeticamente e riscaldato a 1900 °C. Durante la combustione, tutto il combustibile e metà dell'ossigeno vengono consumati. Si può ipotizzare che i prodotti della combustione occupino lo stesso volume dei reagenti consumati. Inoltre, si può ipotizzare che la formazione di ossido di azoto inizi solo al termine della combustione.



3.6 **Calcola** la variazione di entalpia $\Delta_r H$ e la nuova costante di equilibrio K_p a queste condizioni. 3.0pt

3.7 **Calcola** la pressione parziale $p_c()$ di azoto e ossigeno nel cilindro dopo la combustione, ma prima della formazione di qualsiasi tipo di ossido di azoto. 2.0pt

3.8 **Calcola** la massa di ossido di azoto attesa per la combustione. **Nota:** Se non hai determinato la K_p al punto **3.6**, puoi utilizzare l'approssimazione $K'_p = 1.0 \times 10^{-3}$. 5.0pt



Elettrochimica del cromo (14.0 punti)

I diagrammi di Latimer sono particolarmente utili quando si tratta di riassumere l'elettrochimica degli elementi. Di seguito è riportato il diagramma di Latimer del cromo in soluzione acida.

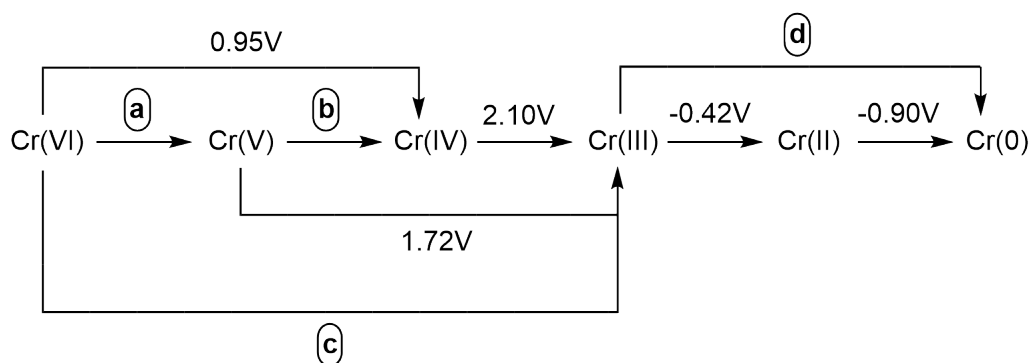


Figura 4.1: Diagramma di Latimer per il Cr in soluzione acida.

4.1 Calcola i potenziali mancanti a-d.

2.0pt

4.2 Determina, per i potenziali calcolati, se le riduzioni corrispondenti sono esergoniche o endergoniche.

1.0pt

Le stesse informazioni contenute nel diagramma di Latimer possono essere rappresentate anche da un diagramma di Frost, dove $\frac{\Delta G}{F}$ è tracciato rispetto agli stati di ossidazione. I diagrammi di Frost mostrano i picchi e le valli di un "paesaggio energetico".

Di seguito è riportato un diagramma di Frost per il Cr in soluzioni acide e basiche.

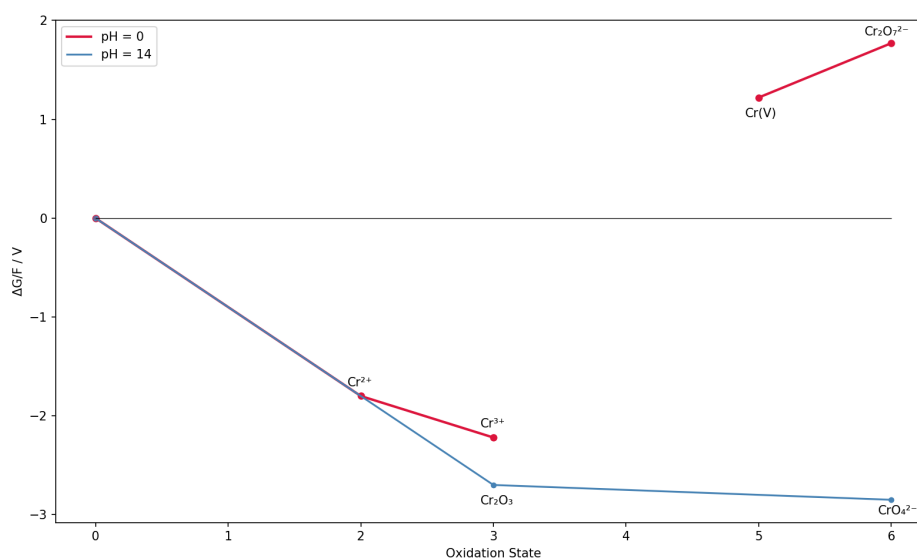
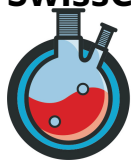


Figura 4.2: Diagramma di Frost doppio incompleto del Cr in soluzioni acquose basiche e acide.



- 4.3** **Completa** il diagramma di Frost per Cr in soluzione acida, **aggiungendo** il punto mancante Cr(IV). 1.5pt

I diagrammi di Frost sono utili per accertare la stabilità termodinamica di uno stato di ossidazione.

- 4.4** **Elabora** la stabilità termodinamica di Cr(II) e Cr(VI). **Fornisci** se questi stati di ossidazione possono essere prodotti come risultato di una disproporzione. 3.0pt

- 4.5** **Calcola** il potenziale di cella standard della comproporzione di Cr^{3+} e Cr a formare Cr(II). 1.5pt

Cr(VI) è un forte ossidante in soluzioni acide. Tuttavia, è notevolmente stabile nelle soluzioni basiche. Ciò significa che il potenziale di riduzione E_{red} dipende dal pH.

- 4.6** **Fornisci** un'equazione di semireazione bilanciata per la riduzione di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} in soluzione acquosa acida. 1.0pt

- 4.7** **Fornisci** un'equazione per il potenziale di riduzione non standard di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} , che dipende linearmente dal pH a 25 °C. 4.0pt



Cinetica enzimatica (14.5 punti)

Gli enzimi sono un'importante classe di biomolecole. Catalizzano reazioni biologiche che altrimenti non potrebbero svolgersi abbastanza velocemente per sostenere la vita. Dopo il completamento della reazione, un enzima è di nuovo presente nella stessa forma in cui era prima della reazione. Un enzima può quindi catalizzare molti passaggi di una reazione.

- 5.1** Indica quale parametro di una reazione viene modificato dall'enzima. In poche parole **annota** quale sia il cambiamento. 1.0pt

Di seguito è riportata l'equazione di reazione per una reazione catalizzata da un enzima



in cui E indica l'enzima, S il substrato, ES il complesso enzima-substrato e P il prodotto. k_i sono le costanti di velocità.

- 5.2** Scrivi le leggi di velocità differenziali per le seguenti tre concentrazioni: [S], [ES] e [P]. 3.0pt

L'ipotesi di stato stazionario presuppone che la concentrazione di un determinato intermedio in una reazione sia costante nel tempo, il che consente di semplificare le leggi di velocità. La condizione di una concentrazione (più o meno) costante di un intermedio è quella che si osserva tipicamente in una reazione enzimatica. Per i compiti seguenti, si consideri che l'enzima può essere presente in due forme diverse, E ed ES, e che la concentrazione totale dell'enzima $[E]_0$ deve rimanere costante.

- 5.3** Spiega quale variazione vi aspettate per [ES], se la concentrazione di substrato viene aumentata. 1.0pt

- 5.4** Applicando l'ipotesi di stato stazionario per il complesso enzima-substrato, **scrivi** l'espressione per [ES] basandoti sulla legge di velocità corretta che avete trovato in **5.2**. E_0 e ES devono essere le uniche specie contenenti enzimi nella vostra equazione finale. 3.0pt

Per il passo successivo, considera che la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione del complesso enzima-substrato secondo la formula

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{[ES]}{[E]_0} \quad (2)$$

- 5.5** Riscrivi l'equazione ottenuta in **5.4** in modo da avere un'espressione per v che non dipende più da [ES]. 1.0pt

Il parametro K_M (costante di Michaelis) corrisponde alla concentrazione di substrato che porta a una velocità di reazione dimezzata.

- 5.6** Sviluppa un'espressione semplificata per K_M che contenga solo le costanti di velocità. Mostrate il vostro lavoro. 2.0pt



5.7 **Semplifica** l'espressione per v nei tre casi seguenti:

2.0pt

- (i) $[S] \gg K_M$
- (ii) $[S] = K_M$
- (iii) $[S] \ll K_M$

5.8 Per i casi (i) e (ii) **5.7**: **Scrivi** l'espressione per la concentrazione del complesso enzima-substrato in funzione della concentrazione totale dell'enzima.

1.5pt



La diversità del nichel (14.0 punti)

Il nichel forma una varietà di composti di coordinazione con caratteristiche diverse. Il nichel metallico è stato uno dei primi metalli a poter essere purificato in misura molto elevata (>99,99%) grazie al processo Mond, inventato da Ludwig Mond nel 1890. Nel processo, il nichel metallico reagisce con quattro equivalenti di monossido di carbonio per produrre solo un complesso di coordinazione liquido volatile **C** (MW: 170.73 g mol⁻¹), che può essere distillato. Al riscaldamento si forma nuovamente il nichel metallico.

6.1 **Scrivi** la reazione descritta sopra. **Assegna** i numeri di ossidazione a tutti gli atomi del prodotto. 2.5pt

6.2 **Elabora** sulla forza motrice termodinamica della decomposizione del complesso **C** a una temperatura più elevata. 1.0pt

A seconda della natura e della geometria dei leganti attorno al centro metallico, i 5 diversi orbitali d si dividono in diversi livelli energetici, secondo la teoria del campo cristallino. I diversi split sono rappresentati di seguito.

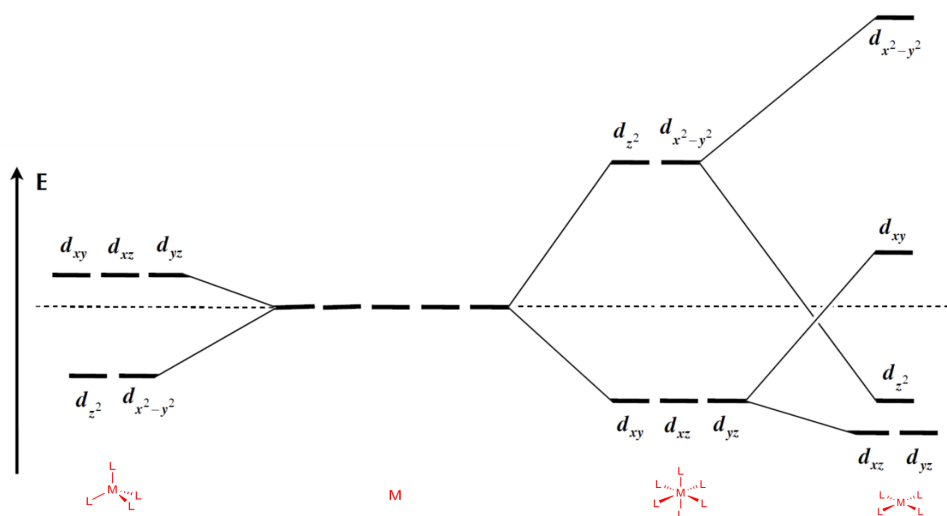
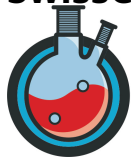


Figura 6.1: Diversi livelli energetici degli orbitali d a seconda della geometria di coordinazione.

Alcuni tipi di complessi di nichel, come ad esempio $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2\text{Cl}_2]$, esistono in due forme **A** e **B**. **A** è diamagnetico e ha un colore rosso intenso, mentre **B** è paramagnetico.

6.3 **Determina** il numero di elettroni d in questi complessi. 1.0pt

6.4 **Disegna** i diagrammi degli orbitali con tutti gli elettroni d del centro metallico dei composti **A** e **B** sul foglio delle risposte, marcando tutti gli orbitali e utilizzando lo stesso asse energetico per entrambi i composti. 3.0pt



6.5 Disegna tutte le possibili strutture di **A** e **B**. Stabilisci tutte le relazioni tra gli isomeri (isomero costituzionale, enantiomero, diastereomero...). 3.0pt

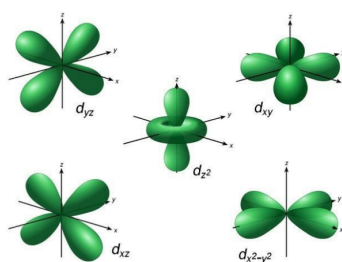
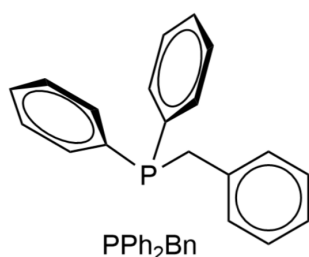
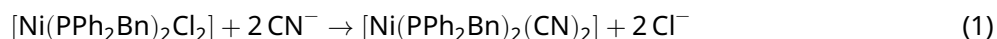


Figura 6.2: sinistra: Struttura del ligando PPh₂Bn. destra: Forme degli orbitali d.

6.6 Spiega se ritieni che il colore **B** sia più vicino al blu o al rosso, rispetto ad **A**. 1.5pt

In una reazione di scambio di ligandi, i ligandi cloro vengono sostituiti da ligandi ciano come segue:



Questo nuovo complesso esiste solo come complesso quadrato-planare. Lo splitting nel campo cristallino aumenta in base alla serie spettrochimica dei ligandi come segue:



6.7 Indica il motivo per cui $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2(\text{CN})_2]$ esiste solo in un singolo isomero. 1.0pt

6.8 A giudicare dal colore di **A**, fai un'ipotesi sul colore di $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2(\text{CN})_2]$. 1.0pt



Biomolecole - Carboidrati e peptidi (14.0 punti)

Gli zuccheri contengono carbonio, idrogeno e ossigeno in un rapporto atomico di 1 : 2 : 1 (C : H : O). Quando Emil Fischer iniziò le sue ricerche sugli zuccheri, nel 1884, si conoscevano solo tre zuccheri con formula molecolare $C_6H_{12}O_6$. Due di essi, il glucosio e il galattosio, erano noti per essere aldosesi con la stessa costituzione: $CHO-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2OH$.

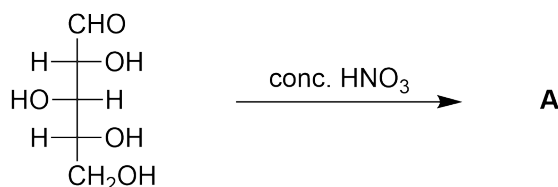
7.1 Calcola quanti stereoisomeri degli aldosesi esistono.

1.0pt

Sia il gruppo aldeidico che il gruppo idrossile di un aldoso possono essere ossidati dall'acido nitrico concentrato per ottenere un acido carbossilico. L'ossidazione dello xilosio porta all'acido xilarico.

7.2 Disegna il prodotto **A** della reazione illustrata di seguito.

1.0pt

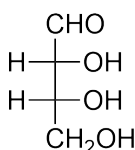


7.3 Spiega l'attività ottica dell'acido xilarico. Indica come si chiama un composto di questo tipo.

1.5pt

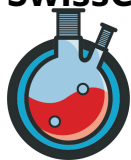
7.4 Di seguito è riportata la struttura del D-eritrosio. Copia la struttura sul vostro foglio di risposta e **disegna** tutti gli stereoisomeri. **Annota** la relazione (enantiomero, diastereomero) tra ciascuna combinazione di due strutture.

3.5pt



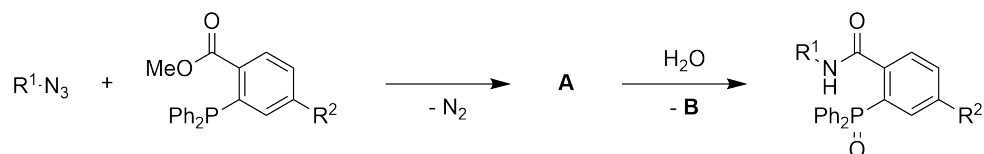
I peptidi sono polimeri composti da aminoacidi. Formalmente, un peptide si forma per condensazione degli amminoacidi in presenza di perdita d'acqua. Esistono diversi metodi di legatura per unire due frammenti peptidici. Di seguito ne vedremo alcuni.

La reazione di Staudinger unisce un reagente azide e uno fosfina.



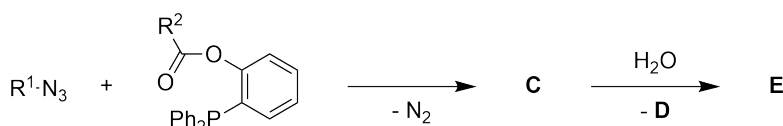
7.5 Disegna l'intermedio **A** e il composto **B** per la reazione di Staudinger.

1.5pt



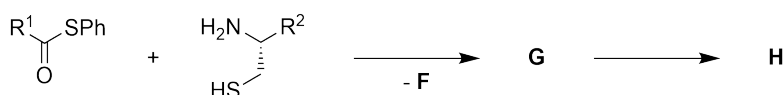
Con un meccanismo simile a quello sopra descritto, la reazione di Staudinger senza tracce unisce due peptidi con un legame amidico nativo.

7.6 Disegna l'intermedio **C**, il composto **D** e il prodotto **E** della reazione di Staudinger senza tracce. 3.0pt



Un altro metodo di reazione che porta a un legame ammidico nativo è la reazione chimica nativa, che richiede necessariamente una cisteina N-terminale in un frammento. Questo metodo è stato riportato nel 1994 e segna il punto di partenza per lo sviluppo di numerose reazioni come le due sopra citate.

7.7 Disegna il composto **F**, l'intermedio **G** e il prodotto **H** della reazione chimica nativa. 2.5pt





Analisi di un composto sconosciuto (15.5 punti)

Trovate un campione sconosciuto nel vostro laboratorio e decidete di identificare la sostanza. Per l'intero compito, tenete presente che avete **UN composto** e che **non ci sono cariche** sulla molecola!

Per iniziare l'analisi si determina il contenuto di singoli elementi nel campione. Nella prima fase, si determina il contenuto di carbonio e idrogeno utilizzando l'impostazione illustrata di seguito. Un campione di massa nota viene bruciato in un tubo di vetro alimentato con ossigeno puro, producendo le seguenti sostanze dopo la combustione: anidride carbonica, acqua, vari ossidi nitrosi e ossigeno in eccesso. I gas passano poi attraverso due tubi a U consecutivi.

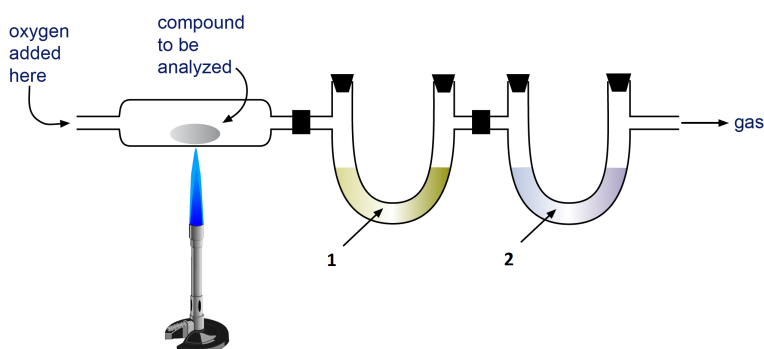


Figura 8.1: Impostazione dell'analisi di combustione.

- | | | |
|------------|---|-------|
| 8.1 | Delle due provette a U, una contiene una soluzione di idrossido di sodio e l'altra contiene cloruro di calcio secco. Spiega l'uso di ciascuna delle due provette e indica (se necessario) l'ordine corretto delle provette. | 1.5pt |
|------------|---|-------|

Nella fase successiva si determina il contenuto di azoto. Si inizia con un nuovo campione pesato e si aggiunge acido solforico concentrato, quindi si riscalda il campione. Tutto l'azoto organico del campione viene convertito in ioni ammonio. Si aggiunge idrossido di sodio per abbassare il pH, che converte gli ioni ammonio in ammoniaca.

- | | | |
|------------|--|-------|
| 8.2 | Ora avete ammoniaca in una soluzione acquosa alcalina, ma non conoscete le quantità esatte di acido solforico o di soluzione di idrossido di sodio che avete usato nel vostro esperimento. Descrivi una procedura per quantificare l'ammoniaca. | 1.5pt |
|------------|--|-------|

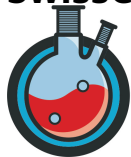
Utilizzando il vostro metodo scelto e alcune informazioni aggiuntive, potreste dedurre che la formula somma del vostro composto è $C_9H_{11}NO_2$.

- | | | |
|------------|--|-------|
| 8.3 | Calcola il numero di doppi legami presenti. | 1.5pt |
|------------|--|-------|

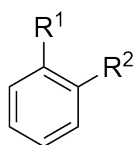
Il composto mostra una forte banda nello spettro IR (non raffigurata) a circa 1700 percentimetri.

- | | | |
|------------|---|-------|
| 8.4 | Scrivi cosa provoca questa vibrazione. | 0.5pt |
|------------|---|-------|

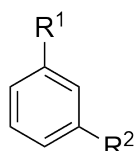
Alla fine di questo esercizio (pagina **Q8-3**), si trova uno spettro 1H -NMR del composto.



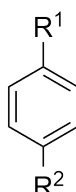
- 8.5** Qual è lo schema di sostituzione sull'anello aromatico? **Scegli** uno dei cinque schemi sottostanti. **Spiega** la scelta. 1.5pt



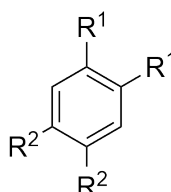
A



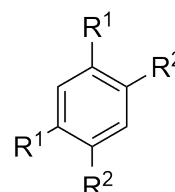
B



C



D



E

- 8.6** Considera il picco D: Questo segnale proviene da uno o più protoni legati a un singolo atomo. **Indica** l'elemento di questo atomo. **Commenta** l'ampiezza del picco. 1.0pt

- 8.7** Considera il picco E: **indica** la lettera dell'altro picco a cui questo/i protone/i si accoppiano? **Spiega** la vostra risposta. 1.0pt

- 8.8** In quale delle seguenti forme è presente l'atomo di azoto? **Scegli** una delle seguenti forme: ammine, ammina o gruppo nitro. **Spiega** la tua scelta. 1.5pt

- 8.9** Dalla posizione del picco C (chemical shift), si nota che l'atomo di carbonio che trasporta questo protone o questi protoni è collegato a un eteroatomo. **Spiega** quale influenza ti aspetti sullo spostamento chimico (chemical shift) del protone a causa di un eteroatomo in questa posizione. **Decidi** quale elemento è l'eteroatomo. 1.5pt

- 8.10** **Disegna** tutti i frammenti che siete riusciti a identificare finora. Se ci sono atomi rimanenti, elenca anche quelli. 2.0pt

- 8.11** **Disegna** il composto finale sulla base dei frammenti elencati in **8.10** e utilizzando tutte le informazioni ottenute dalla risoluzione dei compiti da **8.3** a **8.9**. 1.0pt

- 8.12** **Scrivi** la causa del picco a 7.26 ppm. 0.5pt

- 8.13** **Scrivi** la causa del picco a 0.00 ppm. 0.5pt

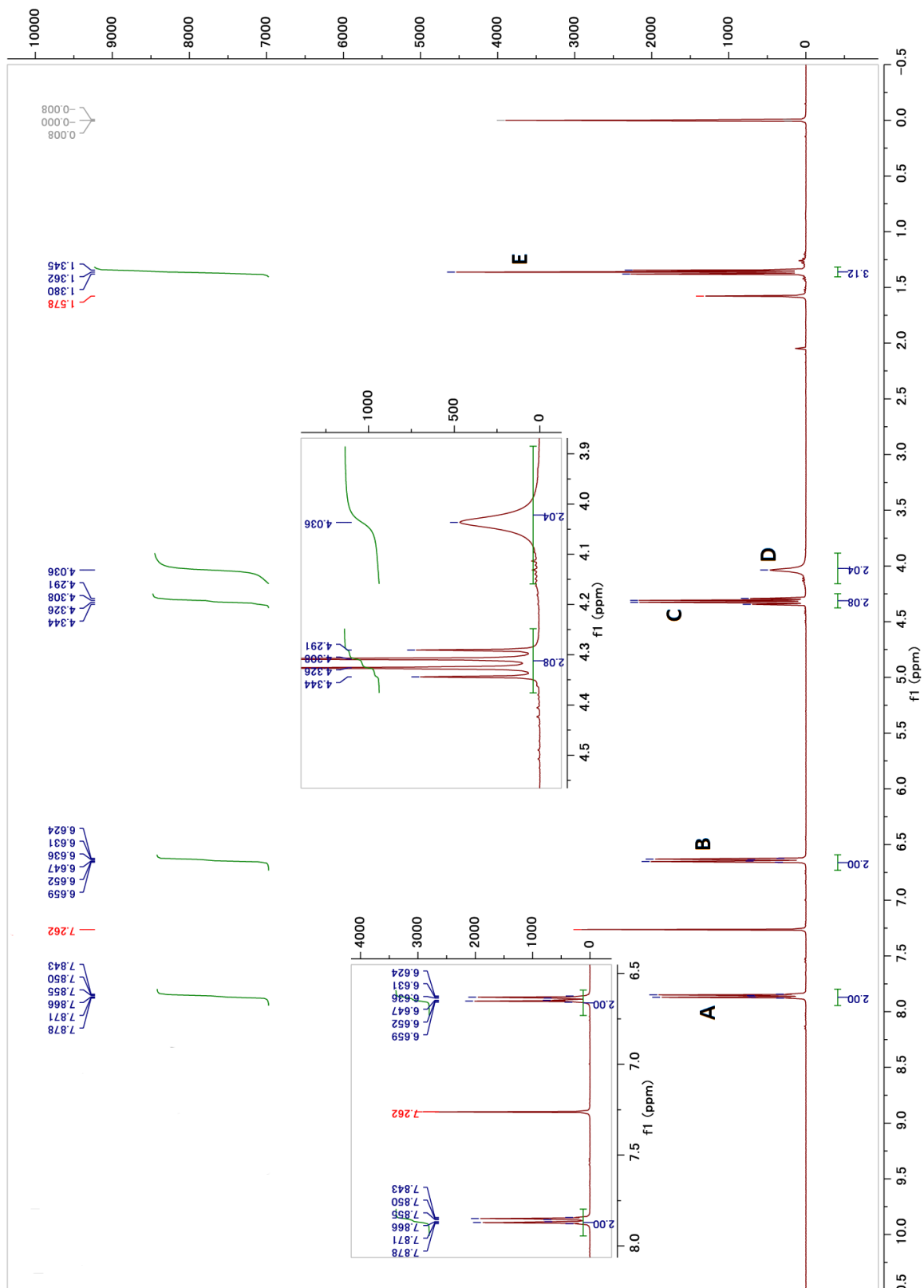
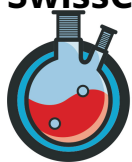


Figura 8.2: 400 MHz spettro ^1H -NMR in CDCl_3 , l'asse delle x indica lo spostamento chimico (chemical shift) δ .

Giocando con il cicloesenone (14.0 punti)

In chimica organica, i prodotti desiderati possono essere raggiunti attraverso una miriade di approcci diversi. Partendo dal cicloes-2-en-1-one, è possibile ottenere una serie di prodotti in pochissimi passaggi.

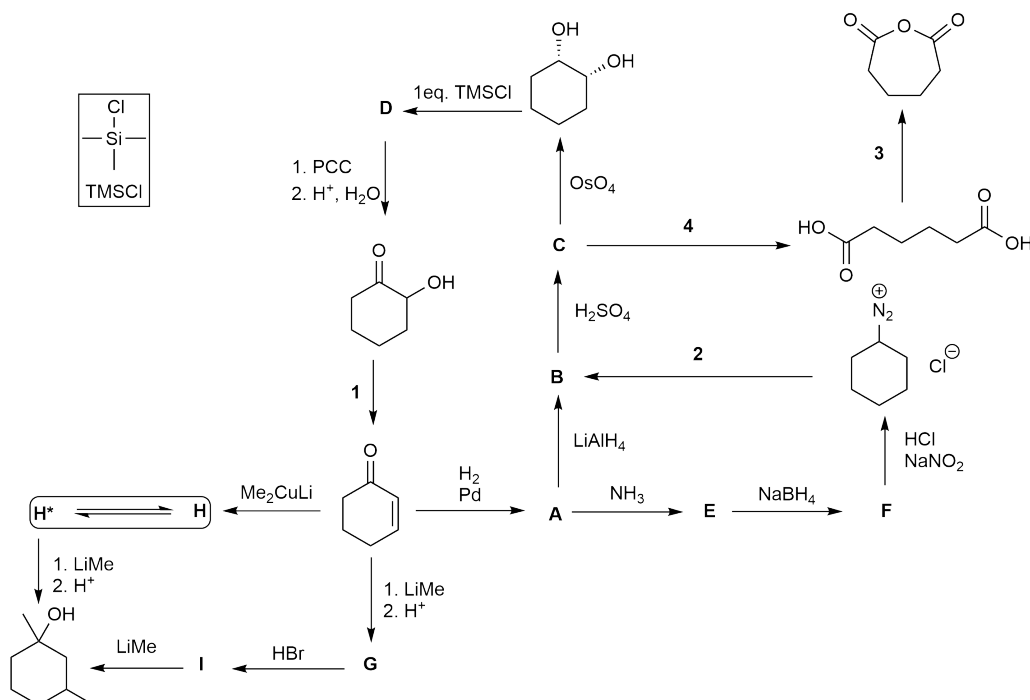
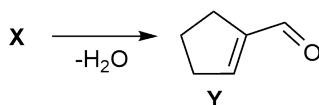
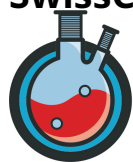


Figura 9.1: Schema delle differenti reazioni, partendo da cicloesenone e dalla struttura del TMSCl.

- | | | |
|------------|--|-------|
| 9.1 | Disegna la struttura di tutti i prodotti A-I e G . Disegna il prodotto principale se ce ne sono più di uno. Si possono trascurare tutte le stereochimiche. | 8.0pt |
| 9.2 | Disegna la struttura di H e del suo tautomero H* . | 1.0pt |
| 9.3 | Suggerisci i reagenti adatti per le trasformazioni 1 – 4, che danno i prodotti desiderati. | 2.0pt |

Il composto **Y**, simile al cicloesenone, può essere preparato da una molecola simmetrica **X** attraverso la perdita di acqua.

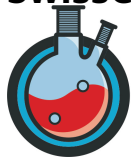




9.4 **Disegna** la struttura di **X** e **nomina** correttamente la reazione che avviene. 1.5pt

La molecola **X** può essere sintetizzata a partire da alcuni dei composti presenti nella tabella con estrema facilità.

9.5 **Indica** il nome IUPAC di uno di questi composti e **suggerisci** un percorso per convertirlo in **X**. 1.5pt



Sintesi totale del Cidofovir (16.0 punti)

Il Cidofovir, o Vistide, è un farmaco sintetico dai molteplici usi, sintetizzato per la prima volta da Antonín Holý. Non solo viene applicato per via topica per trattare le verruche, ma ha anche dimostrato efficacia nel trattamento delle infezioni virali nelle persone affette da HIV.

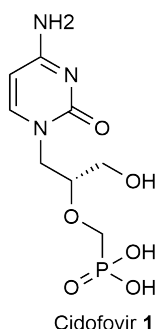


Figura 10.1: Struttura del Cidofovir.

Il precursore chiave per la sintesi è il enantiopuro protetto diolo **4**. Questo prodotto è ottenuto a partire dal L-Mannitolo disponibile in commercio. La via sintetica è illustrata di seguito.

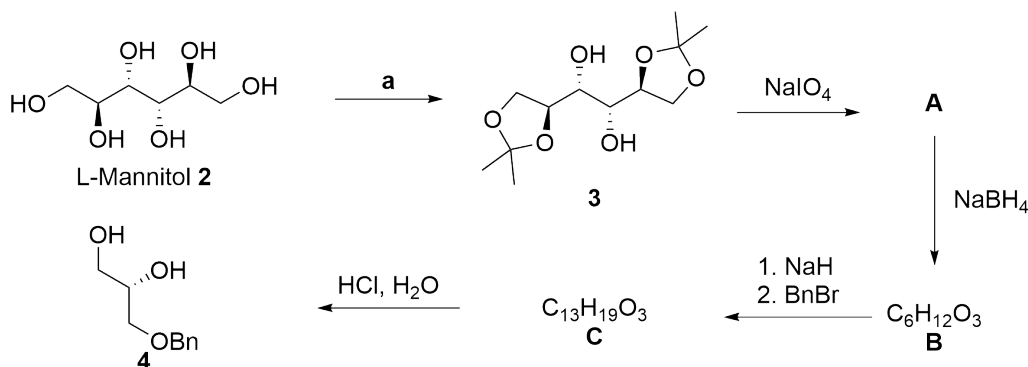


Figura 10.2: Primo passo della sintesi di Cidofovir.

10.1 Disegna tutte le strutture **A-C** con tutte le informazioni stereochimiche necessarie. **Nota:** un equivalente di **3** produrrà due equivalenti di **A**. 3.0pt

10.2 Proponi le condizioni per la trasformazione sotto **a**. 1.5pt

10.3 Disegna tutti gli stereoisomeri di **2** che potrebbero essere utilizzati anche per ottenere il prodotto **4**. 2.0pt

10.4 Indica due ragioni per cui i passaggi da **B** a **C** e da **C** a **4** devono essere eseguiti in quest'ordine. 2.0pt



Il prodotto **4** viene poi utilizzato in ulteriori fasi per sintetizzare il Cidofovir.

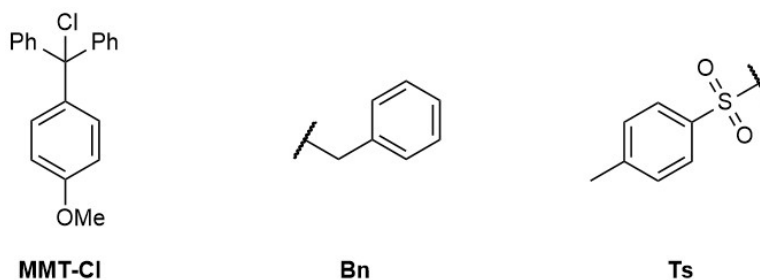


Figura 10.3: Strutture complete di alcune abbreviazioni.

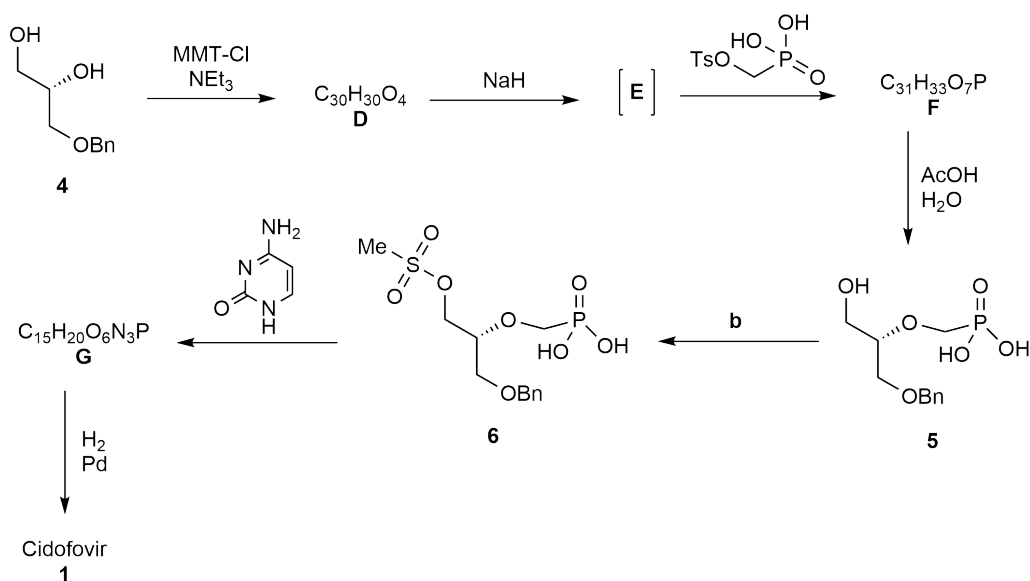


Figura 10.4: Fasi finali della sintesi del Cidofovir.

10.5 Disegna le strutture dei composti **D**, **F**, **G** e dell'intermedio **E** con la corretta stereochimica. 4.0pt

10.6 Proponi le condizioni per la reazione **b**. 1.5pt

10.7 Indica il nome della reazione che avviene tra **G** e **1**. A cosa serve il frammento perso in questa reazione? 2.0pt