


# Prova d'ammissione

STAGE DI CHIMICA 2025

Scuola Normale Superiore

## Istruzioni

La prova è composta da quattro esercizi, ogni esercizio è introdotto da una panoramica dell'argomento trattato. **Gli esercizi sono pensati in modo tale da testare, oltre alle conoscenze di chimica, anche le capacità dello studente di ragionamento e di approccio a problemi non standard; motivo per cui alcuni esercizi possono esulare dal classico programma di studi di una scuola superiore o differire dal tipico esercizio che affrontate solitamente. Quindi, se non sapete fare immediatamente un problema, non preoccupatevi: è normale! Vuol dire che abbiamo svolto un buon lavoro. Focalizzatevi su quello che sapete fare e poi con calma cercate di affrontare gli altri punti.**

*I punti dei vari esercizi segnati con  si possono fare senza avere la soluzione degli altri. Nel primo problema in particolare tutti i punti non richiedono la risoluzione dei punti precedenti.*

Vi invitiamo, inoltre, a consegnare anche soluzioni parziali ai quesiti, ogni tentativo di soluzione è apprezzato. Potete utilizzare libri, manuali o dispense per la risoluzione dei problemi, ed è possibile consultare Internet.

Le vostre soluzioni andranno consegnate in un unico file pdf. Possono essere delle foto degli esercizi svolti a mano (numerati e con grafia leggibile), un file word convertito o un pdf scritto in L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X.

**Avete tempo fino alle 12:00 del 10 gennaio 2025 per consegnare le vostre risposte.**  
**N.B. Vi ricordiamo inoltre che nel file con le vostre soluzioni dovrete riportare in modo inequivocabile l'elenco delle vostre risposte al test preliminare in modo da avere un'ulteriore prova in caso di problemi con la ricezione del form. Tutte le info sono reperibili nella pagina dedicata all'ammissione. Buon lavoro!**

# 1 Reagendo s'impara

## 1.1 Acetilazione che passione

Gabriele deve svolgere i problemi di ammissione allo stage di chimica però si è svegliato con 40°C di febbre. Fortunatamente ha sotto il letto 1 mole di para-amminofenolo, 1 mole di anidride acetica e dell'acqua. Decide quindi di svolgere la seguente reazione per produrre del paracetamolo (B in figura 1). La reazione è svolta in ambiente lievemente acido e prevede l'impiego di 1 equivalente di anidride acetica.

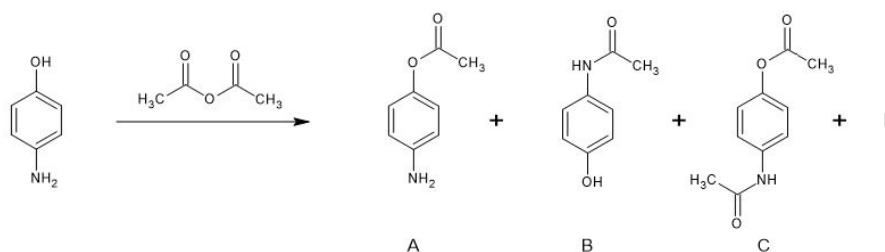


Figura 1

- Proporre un meccanismo per la formazione di A, B e C.
- Identificare il sottoprodotto D (*suggerimento: non ha un anello aromatico*).
- Identificare il prodotto maggioritario fra A, B e C motivando adeguatamente la selettività.

## 1.2 Chiunque è sostituibile

Tra le principali famiglie di reazioni figurano le reazioni di sostituzione, in cui uno dei gruppi legati ad un carbonio viene sostituito da uno nuovo.

All'interno di questa classe di reazioni di particolare rilevanza sono le reazioni di **sostituzione nucleofila**. Tale sostituzione avviene per opera di un nucleofilo che, attaccando il carbonio, rimpiazza uno dei gruppi già presenti.

Due tipologie di sostituzioni nucleofile sono le **S<sub>N</sub>1** e **S<sub>N</sub>2**. Nel caso delle cosiddette **S<sub>N</sub>1** la reazione avviene in due stadi (2): il primo stadio consiste nella formazione di un carbocatione intermedio, dovuta all'abbandono del gruppo uscente; il secondo stadio è rappresentato dall'attacco del carbocatione da parte del nucleofilo.

Nel caso delle **S<sub>N</sub>2** la sostituzione nucleofila avviene in un unico stadio (3), non si osserva la formazione di un carbocatione intermedio, ma l'attacco da parte del nucleofilo che avviene contemporaneamente all'abbandono del gruppo uscente.



Figura 2: Meccanismo di reazione S<sub>N</sub>1

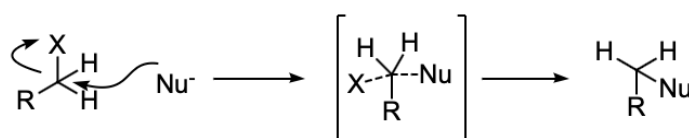


Figura 3: Meccanismo di reazione S<sub>N</sub>2

1. a) Spiegare perché le sostituzioni su carboni terziari prediligono il meccanismo  $S_N1$  e carboni primari e metilici invece prediligono il meccanismo  $S_N2$ .
- b) Provare a spiegare perché la velocità di reazione nelle  $S_N1$  dipende solo dalla concentrazione della specie contenente il carbonio elettrofilo mentre nelle  $S_N2$  dipende dalla concentrazione di entrambi i reagenti (*suggerimento: nelle  $S_N1$  quale è lo stadio più lento?*)

Nei seguenti esercizi riguardo le reazioni di sostituzione si può trascurare la competizione con possibili reazioni di eliminazione.

2. a) Scrivere i principali prodotti e sottoprodotti delle reazioni in 4. Motivando adeguatamente la risposta, specificare quali reazioni avvengono tramite meccanismo  $S_N2$  e quali  $S_N1$ .

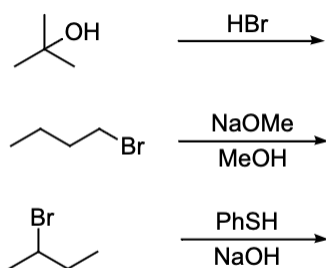


Figura 4

- b) Proporre una sintesi della fenacetina (riportata sotto in 5), partendo dal para amminofenolo (reagente in 1).

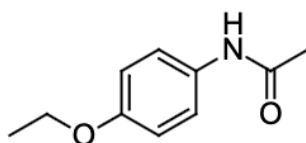


Figura 5

- c) Proporre un meccanismo ragionevole per le seguenti reazioni (6), giustificando adeguatamente se passano per un meccanismo  $S_N1$  o  $S_N2$ .

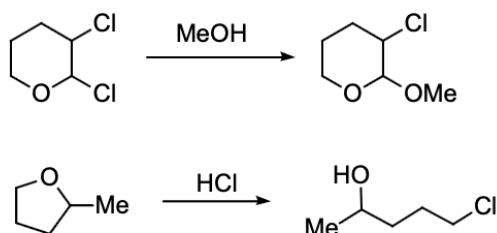


Figura 6

- d) L'ammoniaca è un buon nucleofilo, potremmo quindi pensare di impiegarla per la produzione di ammine primarie tramite  $S_N2$ . Tuttavia, ciò che si osserva è la produzione di diversi sottoprodotti (ammine secondarie, terziarie e ammoni quaternari) dovuti a una serie di  $S_N2$  a cascata tra le diverse ammine che si vanno a formare. Fornire una spiegazione per questo fenomeno.

### 1.3 L'acqua non ci piace

Una delle più semplici reazioni di sintesi degli esteri è l'esterificazione di Fischer (vi consigliamo di cercarla se non la conoscete), in cui un alcol e un acido carbossilico si scaldano assieme a un catalizzatore acido (tipicamente acido solforico) portando alla formazione di acqua e dell'estere desiderato. Uno svantaggio di questa reazione è che essa è reversibile nella grande maggioranza dei casi e il processo inverso, durante il quale l'estere e l'acqua reagiscono per dare l'alcol e l'acido carbossilico, prende il nome di idrolisi degli esteri. Qualora si voglia preparare un estere con questa metodologia risulta vantaggioso rimuovere l'acqua utilizzando tecniche quali la distillazione azeotropica o lavorando in largo eccesso di alcol o acido carbossilico.

1. a) Perché durante l'esterificazione risulterebbe vantaggioso avere un largo eccesso di alcol o acido carbossilico?  
b) Proporre un meccanismo per l'idrolisi acido catalizzata degli esteri.  
c) La reazione di idrolisi può essere svolta in condizioni basiche, cosa ci si aspetterebbe di diverso da un'idrolisi acida?

Un caso particolare di de-esterificazione è quello in cui sono coinvolti gli esteri derivanti dal t-butanolo. In questo caso la reazione può avvenire anche in assenza di acqua ed è irreversibile.

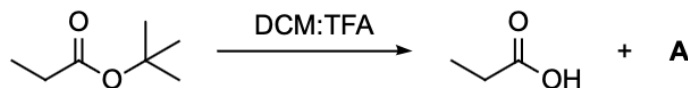


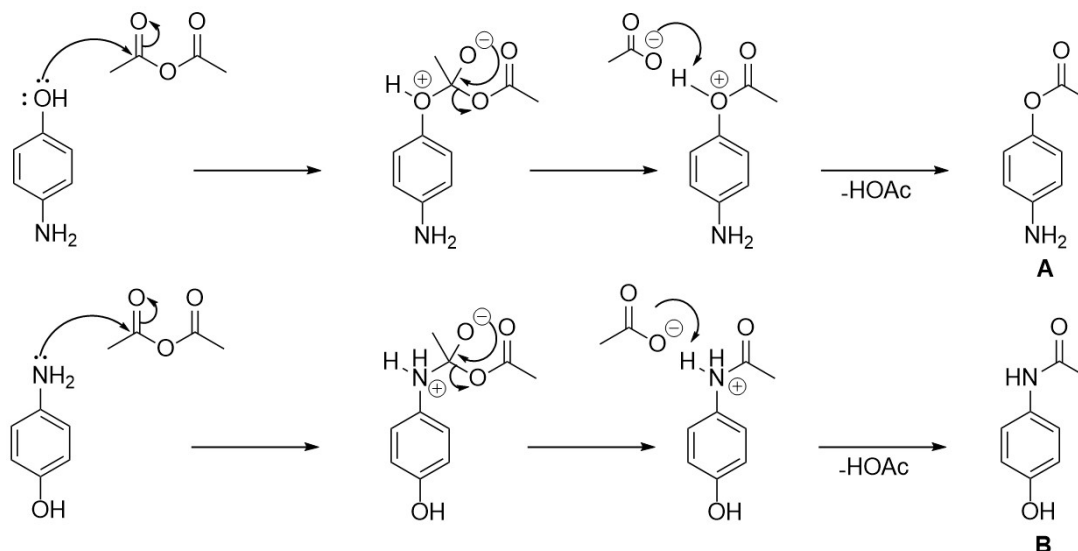
Figura 7

2. Proporre la struttura del composto A e motivare perché la reazione è irreversibile.

# Reagendo s'impara - Soluzioni

## Acetilazione che passione

1. In generale, il meccanismo richiesto sarà una variazione sul tema sostituzioni nucleofile al carbonile. Il nucleofilo (atomo di ossigeno fenolico o azoto anilिनico) attaccherà il carbonio carbonilico dell'anidride, comportando dapprima la formazione di un intermedio tetraedrico, con successivo ritorno ad un carbonile eliminando acetato.



Per quanto riguarda il prodotto C, esso è formato dalla reazione dell'anidride con entrambi i siti nucleofili della stessa molecola. Ovviamente, in tal caso, ogni mole di para-amminofenolo produrrà due moli di acido acetico.

2. Come da meccanismo, è chiaro che il sottoprodotto richiesto sia proprio l'acido acetico.
3. Si può subito escludere C, in quanto il rapporto tra *p*-amminofenolo e anidride acetica è di 1:1 e dunque per la reazione che porta a C l'anidride acetica sarebbe in notevole difetto. Per scegliere tra A e B, bisogna giudicare a partire dalla nucleofilicità dell'azoto e dell'ossigeno. Essendo l'azoto più nucleofilo dell'ossigeno (è meno elettronegativo), il prodotto maggioritario sarà B. <sup>1</sup>

## Chiunque è sostituibile

1. (a) Il principale intermedio di reazione per le  $S_N1$  è un carbocatione. Questo meccanismo è più favorito se il carbocatione è più stabile. Sapendo che la stabilità dei carbocationi cresce al crescere del numero di sostituenti (i sostituenti alchilici sono elettrone-donatori), si conclude che la  $S_N1$  è favorita per carboni terziari. Nel caso delle  $S_N2$ , bisogna passare da uno stato di transizione con cinque atomi legati al carbonio. In questo caso, per ragioni steriche, è preferibile avere come sostituenti al carbonio atomi piccoli, come l'idrogeno. Pertanto, le  $S_N2$  sono possibili principalmente per carboni metilici o al più primari, mentre per i secondari la possibilità o meno di reazione  $S_N2$  va valutata di caso in caso in base al contesto.
- (b) La velocità di una reazione dipende dallo stadio lento della reazione. Nel caso della  $S_N1$ , lo stadio lento è la perdita del gruppo uscente. La legge cinetica, dunque, mostrerà una dipendenza esclusivamente dalla concentrazione di substrato.

$$v = k[\text{substrato}]$$

Nel caso della  $S_N2$ , si ha un unico stadio che coinvolge substrato e nucleofilo, dunque la legge cinetica dipenderà ugualmente da entrambi.

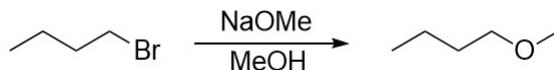
$$v = k[\text{substrato}][\text{nucleofilo}]$$

<sup>1</sup>Un commento si può fare per l'ambiente lievemente acido: l'acido può protonare l'azoto anilिनico, l'ossigeno fenolico oppure l'ossigeno carbonilico. I primi due sono equilibri, tendenzialmente possono essere ignorati. Nel caso dell'ossigeno carbonilico, l'acido catalizza la reazione: protonando l'ossigeno rende il carbonile più elettrofilo e velocizza il processo.

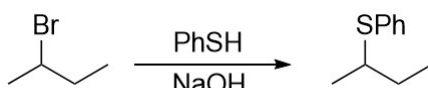
2. (a) La prima reazione è una  $S_N1$ : l'acido protona l'ossidrile e si libera acqua. Il carbocatione viene poi attaccato dal bromuro.



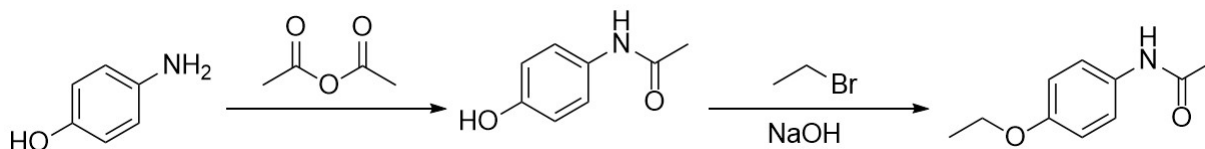
La seconda è una  $S_N2$ : avviene sostituzione del bromuro da parte del metossido.



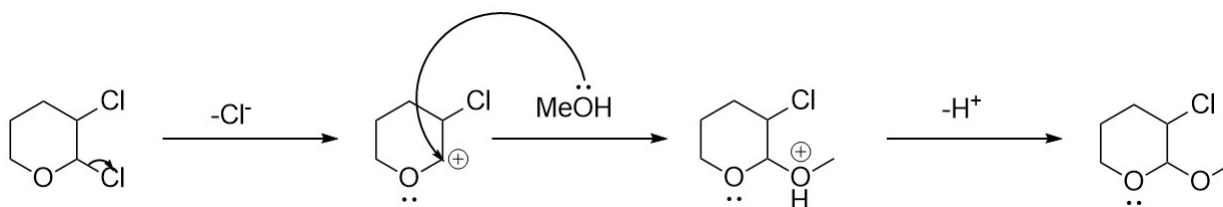
La terza è ancora  $S_N2$ : la base forte (NaOH) deprotona il tiofenolo rendendolo un nucleofilo forte, che poi sostituisce il bromuro.



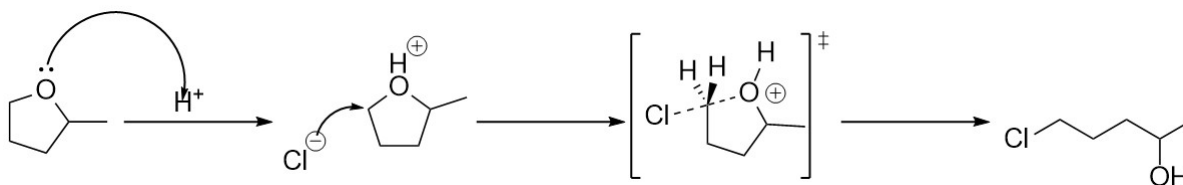
- (b) La strategia è prima acetilare, per diminuire la nucleofilicità dell'azoto<sup>2</sup> ed evitare che reagisca con l'etile, e poi fare  $S_N2$  con etil alogenuro. Conviene usare una base per deprotonare il fenolo e renderlo più nucleofilo. Una base buona potrebbe essere NaOH.



- (c) La prima reazione è una  $S_N1$ : si stacca il cloruro adiacente all'ossigeno: il carbocatione risultante è secondario (non veramente stabile), però stabilizzato dall'ossigeno dell'etere, un buon elettrone-donatore. Un doppietto elettronico sull'ossigeno contribuisce a stabilizzare il carbocatione. Ne consegue l'attacco del metanolo.

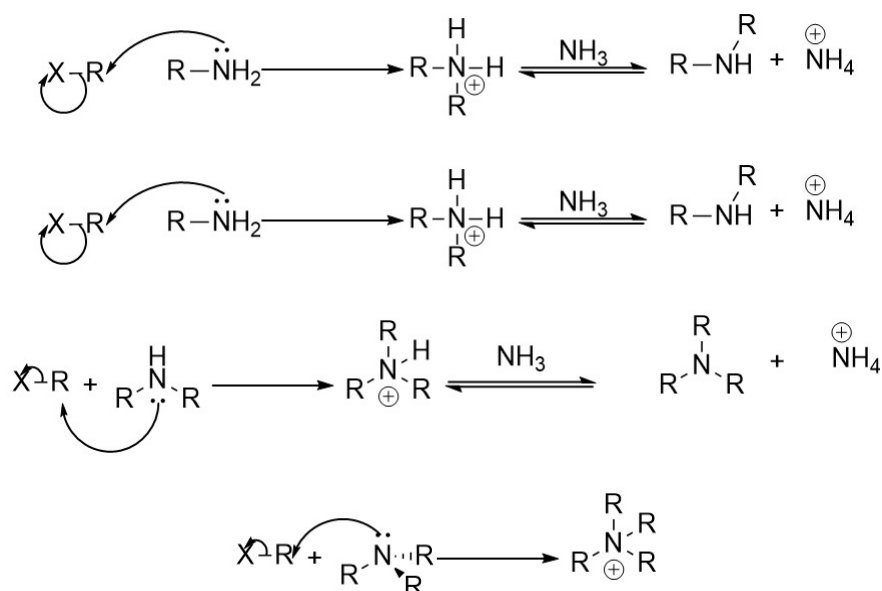


La seconda è una  $S_N2$ : dapprima l'acido cloridrico protona l'ossigeno, portando ad un migliore gruppo uscente. Successivamente il cloruro attacca il carbonio primario a cui è legato l'ossigeno aprendo il ciclo.



- (d) L'ammoniaca è un nucleofilo non buono, ma ottimo! Pure troppo. La reazione con un generico alogenuro alchilico, porta facilmente all'ammina primaria. Tuttavia questa resta ancora nucleofila. Anzi, avendo un nuovo sostituente alchilico, ossia elettrone-donatore, è ancora più nucleofila. La reazione si ripete e si arriva all'ammina secondaria, che porterà ad una terziaria ed infine allo ione tetra-alchil ammonio.

<sup>2</sup>L'azoto acetilato dona la sua densità elettronica al carbonile, diventando meno nucleofilo.



## L'acqua che ci piace

1. (a) La reazione di esterificazione di Fischer è un equilibrio.



Pertanto, per massimizzare la resa di estere prodotto è suggeribile usare alte quantità di alcol o acido carbossilico: così, per il principio di Le Châtelier, il punto di equilibrio si sposta a destra, più verso i prodotti. Si ha lo stesso effetto togliendo uno dei prodotti (in questo caso acqua).

- (b) Il primo step è la protonazione dell'ossigeno carbonilico: questo attiva l'elettrofilo. Successivamente l'acqua (nucleofilo) attacca e si forma un intermedio tetraedrico. Una reazione di scambio protonico e la rigenerazione del catalizzatore sono seguiti dal collasso dell'intermedio tetraedrico. Viene eliminato l'alcol e si forma l'acido carbossilico.

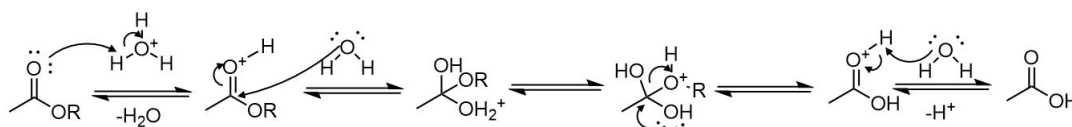


Figura 8: 1 b)

- (c) In ambiente basico, la reazione di idrolisi dell'estere avviene comunque, tuttavia non è possibile effettuare la reazione inversa. Infatti, una volta arrivati all'acido carbossilico questo è subito deprotonato, formando così lo ione carbossilato. Questo è molto stabile e non ha un gruppo uscente buono (l'intermedio tetraedrico avrebbe due ossi-anioni).

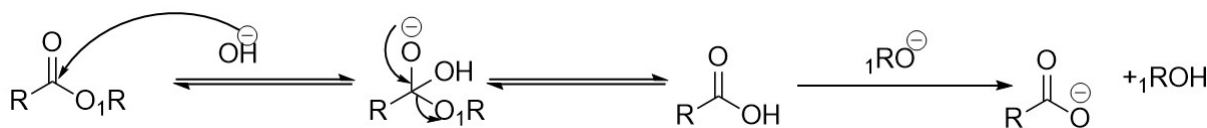
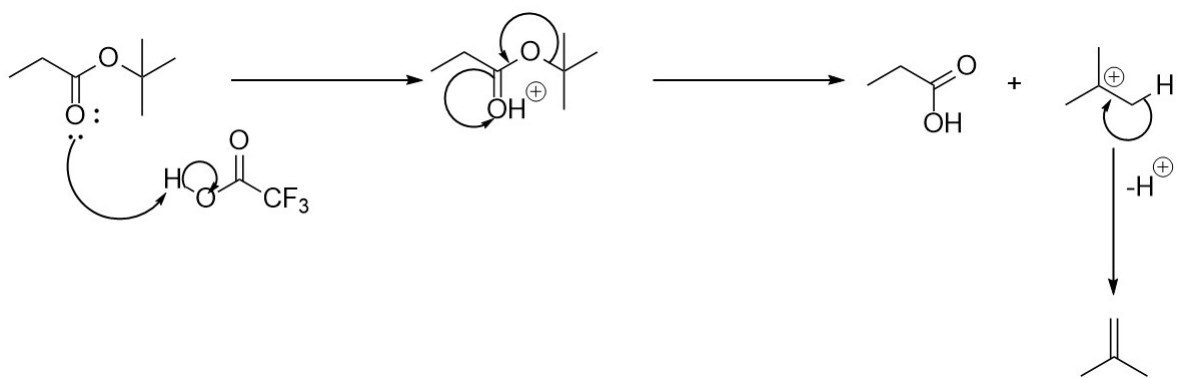


Figura 9: 1 c)

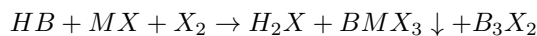
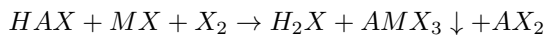
2. Il prodotto secondario (**A**) è l'isobutene, un gas. La reazione è irreversibile perché, essendo l'isobutene gassoso, può uscire facilmente dall'ambiente di reazione, rendendo impossibile la reazione inversa.





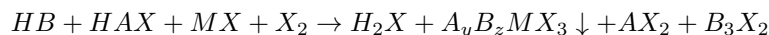
## 2 Chimica inorganica: un nuovo materiale

Alessia la scienziata ha scoperto un nuovo composto,  $A_xB_{1-x}MX_3$ , dalle incredibili proprietà elettroniche. Anche se Alessia sa come sintetizzare sia il composto  $AMX_3$  che  $BMX_3$ , non sa bilanciare le reazioni:



1. 🍷 Si bilancino le reazioni precedenti.

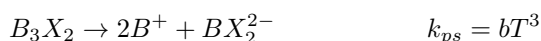
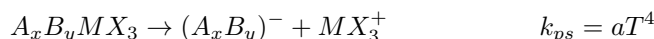
Consideriamo ora la seguente reazione:



Sappiamo che, se nell'ambiente di reazione partiamo da 2 moli di HAX e 4 di HB (con gli altri reagenti in eccesso), otteniamo 2 moli di composto  $A_{1/2}B_{1/2}MX_3$ .

2. 🍷 Si bilanci la reazione nel caso in cui il rapporto  $[HB] / 2[HAX] = \gamma$ , trovando anche la composizione del composto che precipita

La sintesi presenta un problema: se viene svolta ad elevata temperatura il nostro composto diventa troppo solubile; a bassa temperatura invece il composto  $B_3X_2$  diventa insolubile e viene inglobato all'interno del nostro cristallo, andando a rovinare le proprietà di quest'ultimo. I due sali si sciolgono rispettivamente secondo le seguenti reazioni<sup>3</sup>:



3. a) 🍷 Si calcoli la solubilità dei due sali in funzione della temperatura.  
b) Sapendo che la reazione è svolta in acqua a pressione di 1bar si trovi la temperatura che massimizza il rapporto  $[(A_xB_y)^-]/[BX_2^{2-}]$

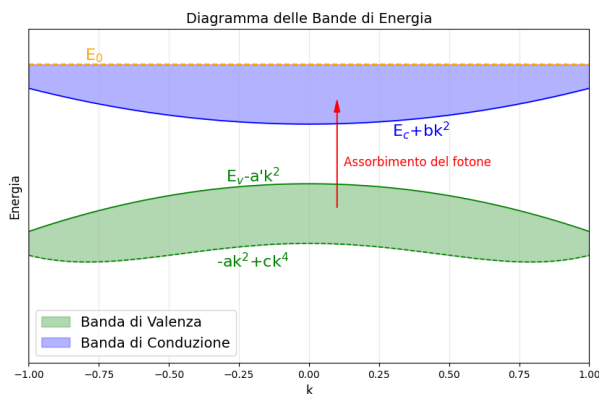


Figura 10: Assorbimento di un fotone nel materiale e generazione di corrente.

—

Il materiale sintetizzato in questo modo trova impiego come fotorivelatore. Il processo di fotorivelazione si basa sulla conversione di fotoni in corrente mostrato in Fig 10: quando il materiale assorbe un fotone, un elettrone che si trova nella banda di valenza (zona verde) salta **verticalmente** nella banda di conduzione (zona blu), che in assenza di agenti esterni non contiene nessun elettrone; l'elettrone<sup>4</sup> ora è libero di muoversi riuscendo a generare corrente.

4. 🍷 Sapendo che il minimo della banda di conduzione è a energia  $E_c$ , che il massimo della banda di valenza è ad energia  $E_v$  e che **l'elettrone può solo andare dalla zona verde alla zona blu**, si trovi la minima energia che il materiale può assorbire.

<sup>3</sup>Da qui in poi si consideri il valore di tutte le costanti come positivo.

<sup>4</sup>Per completezza non è solo l'elettrone a generare corrente, ma la coppia elettrone-lacuna, dove la lacuna è lo 'spazio' lasciato vuoto dall'elettrone.

Consideriamo ora un caso più complicato: supponiamo che i limiti delle bande possano essere parametrizzati da un certo parametro  $k$  che varia da  $-1$  ad  $1$ . Il limite inferiore della banda di valenza segue una legge del tipo  $-ak^2 + ck^4$ , il limite superiore invece  $E_v - a'k^2$ ; il limite inferiore della banda di conduzione segue una legge  $E_c + bk^2$ , la banda superiore invece è limitata dall'energia del vuoto  $E_0$  (maggiore di  $E_c$ ).

5. 🍷 Si trovi la massima energia del fotone che il materiale può assorbire in funzione del parametro  $k$ .  
Il materiale presenta un problema: ad elevata temperatura esso subisce una transizione di fase irreversibile e passa da una struttura cristallina ad un'altra struttura con proprietà elettroniche molto peggiori.
6. 🍷 Supponiamo di conoscere la temperatura di transizione  $T_{trans}$  [K]. La potenza assorbita dal materiale quando viene esposto al sole è  $P_{in}$  [W]; di questa, il 40% è convertito in calore ( $C_t$  [J/K] è la capacità termica del materiale). Si calcoli il tempo massimo che il materiale resiste prima di cambiare struttura cristallina sapendo che la temperatura iniziale è  $T_0$  [K].  
Alessia ha trovato una possibile soluzione a questo problema. Se la superficie viene passivata la potenza assorbita viene ridotta di un fattore  $e^{-d/L_1}$ , dove  $d$  è lo spessore e  $L_1$  una costante. La passivazione, però, riduce la capacità termica del nostro materiale:  $C_{new} = C_t(1 - d/L_2)$ , dove  $L_2$  è un'opportuna costante.
7. Siamo quindi in grado di rendere il nostro materiale stabile alla luce del sole a patto di ridurre la potenza assorbita. Si provi a capire le condizioni su  $L_1$  ed  $L_2$  e  $d$  per cui esista uno spessore che faccia evitare la transizione di fase, sapendo che il materiale viene esposto al sole per un tempo  $t$ . Si provino ad analizzare i limiti in cui  $L_1 \ll L_2$  e  $L_1 \gg L_2$ . Infine, dopo aver fissato le condizioni su  $L_1$  ed  $L_2$ , si discuta lo spessore che massimizzi la potenza assorbita.

# Un nuovo materiale - Soluzioni

I bilanciamenti delle prime tre reazioni sono:

- Andando ad eguagliare il numero di atomi presenti nei reagenti e nei prodotti dell'equazione chimica si ricavano i coefficienti della prima reazione, che sono: HAX: 2, MX: 1, X<sub>2</sub>: 3/2 per i reagenti; H<sub>2</sub>X:1, AMX<sub>3</sub>: 1, AX<sub>2</sub>: 1, per i prodotti.
- Analogamente i coefficienti della seconda reazione sono: HB: 4, MX: 1, X<sub>2</sub>: 3 per i reagenti; H<sub>2</sub>X: 2, BMX<sub>3</sub>: 1, B<sub>2</sub>X<sub>3</sub>: 1, per i prodotti.
- Per la terza bisogna invece ragionare sul fatto che se parto da 2 mol di HAX e 4 di HB ottengo il prodotto con egual composizione percentuale di A e B. In base ai bilanciamenti proposti, dire 2 mol di HAX e 4 di HB equivale semplicemente a sommare le due reazioni con uno stesso coefficiente. Si noti che con bilanciamenti diversi lo stesso risultato si otterrebbe semplicemente usando diversi coefficienti, lasciando invariato il metodo di risoluzione. Se ora invece sommo m volte la prima reazione ad n volte la seconda bilanciate come riportato, notando che  $n/m = \gamma$  e che  $x + y = 1$ <sup>5</sup>, il composto A<sub>y</sub>B<sub>x</sub>MX<sub>3</sub> avrà coefficienti  $x = \gamma/(1+\gamma)$  ed  $y = 1/(1+\gamma)$ . I coefficienti stechiometrici saranno infine semplicemente quelli delle reazioni precedenti moltiplicati per m ed n, oppure li possiamo scrivere in funzione di gamma: HB: 4γ, HAX: 2, MX :γ + 1, X<sub>2</sub>: 3γ + 3/2 per i reagenti, H<sub>2</sub>X: 2γ + 1, A<sub>y</sub>B<sub>x</sub>MX<sub>3</sub>: γ + 1, AX<sub>2</sub>: 1, B<sub>2</sub>X<sub>3</sub>: γ.

Andiamo a vedere ora la parte in cui era richiesto il calcolo della solubilità.

- La solubilità ad una data T è semplicemente:  $sol = \sqrt{k_{ps}} = \sqrt{aT^2}$  e  $sol = \sqrt[3]{k_{ps}} = \sqrt[3]{bT}$
- Calcoliamo ora il rapporto da massimizzare:  $\frac{\sqrt{aT^2}}{\sqrt[3]{bT}} = cT$  è quindi lineare in T e non ammette minimi o massimi su un dominio illimitato, ma la soluzione la si trova ricordando che siamo in acqua ad 1 bar e quindi ad un certo punto si avrà l'ebollizione o il congelamento (quindi il dominio di questa funzione è limitato da motivi fisici). Considerando entrambe le costanti positive il limite è imposto dall'ebollizione che avviene a circa 100°C (non esattamente a causa dell'innalzamento ebullioscopico).

Vediamo ora la parte sull'assorbimento della luce: L'energia minima è semplicemente la differenza tra il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza e vale  $E_c - E_g$ . La massima energia del fotone è data da  $E_0 - (-ak^2 + ck^4)$ , se considero  $k^2 = x$  ottengo:

$$E_0 - (-ax + cx^2)$$

che è una parabola con minimo  $x = 2a/c$  ovvero  $k = \pm \sqrt{2a/c}$ , il valore esatto di energia<sup>6</sup> si ottiene allora sostituendo il valore di k nell'espressione. L'ultima parte riguardo la termodinamica ha due punti:

Per il primo punto basta imporre che il calore assorbito ( $Q = 0.4 \cdot P \cdot t_{max}$ ) sia uguale a quello necessario per l'innalzamento di temperatura di  $\Delta T_{max}$ , dato dall'equazione fondamentale della termologia, ottenendo:

$$\Delta T_{max} = T_{trans} - T_{amb} = 0.4 \cdot P \cdot t_{max} / C_t$$

da cui si ricava il tempo massimo  $t_{max}$ .

Per il secondo invece occorre sostituire alla potenza assorbita ed alla capacità termica le espressioni imponendo che la temperatura finale sia inferiore a  $T_{trans}$ :

$$T_{trans} - T_{amb} > T_f - T_{amb} = \frac{0.4 \cdot P \cdot \exp(-d/L_1) \cdot t}{C_t(1 - d/L_2)}$$

Siccome ci sono diversi parametri non definiti occorre fare alcune considerazioni, iniziamo definendo  $\Delta T_0 = 0.4 \cdot P \cdot t / C_t$ ,  $\Delta T = T_f - T_{amb}$  e  $\Delta T_{max} = T_{trans} - T_{amb}$ . L'equazione così diventa:

$$\Delta T = \Delta T_0 \cdot \frac{\exp(-d/L_1)}{1 - d/L_2}$$

<sup>5</sup>Una lettrice attenta al testo avrà notato che questo era riportato alla prima riga, ma ci si poteva arrivare sommando i due sali ternari in A e B e ricordando che il sale misto deve essere neutro.

<sup>6</sup>Che però non era richiesto

- (a) Se  $\Delta T_0 < \Delta T_{max}$  il materiale già senza passivazione non andrebbe incontro a transizione di fase, per cui il caso non è molto interessante. Dalla trattazione successiva e dalla curva rossa in Figura 11 si vede comunque che per  $L_2 < L_1$  la passivazione non è mai vantaggiosa, ma anzi in questo caso potrebbe causare lei stessa la transizione, altrimenti assente;
- (b) Se  $\Delta T_0 > \Delta T_{max}$  vediamo che occorre un layer passivante di spessore  $d$  adeguato. Cerchiamo alcune condizioni su tale spessore. Sicuramente dovrà valere  $\bar{d} > 0$  per definizione, inoltre è presente un asintoto centrato in  $L_2$  ( $+\infty$  a sinistra,  $-\infty$  a destra) dato dal denominatore nell'espressione del  $\Delta T$ . Questo rappresenta un limite per il valore di  $d$  in quanto valori maggiori presentano una capacità termica negativa, facendo perdere di senso all'equazione. Ricordandoci che  $\Delta T_0 > \Delta T_{max}$  e sapendo che l'asintoto va a  $+\infty$ , la presenza di un valore ottimale di  $d$ , che minimizzi  $\Delta T$ , non è scontata, ma dobbiamo assicurarci che esista nel nostro dominio  $[0, L_2[$  e dobbiamo richiedere che per tale valore di  $d$  il  $\Delta T$  sia inferiore a  $\Delta T_{max}$ . Da questo punto in poi è necessaria un po' di analisi matematica. Per trovare il punto di minimo, detto  $\bar{d}$ , imponiamo che la derivata prima si annulli:

$$\Delta T_0 \cdot \frac{-\frac{1}{L_1} \exp(-\bar{d}/L_1)(1 - \bar{d}/L_2) - \exp(-\bar{d}/L_1)(-\frac{1}{L_2})}{(1 - \bar{d}/L_2)^2} = 0$$

ottenendo così:

$$\bar{d} = (L_2 - L_1)$$

La soluzione ha senso se  $0 < \bar{d} < L_2$  e quindi pone una condizione  $L_2 > L_1$ , questo ci dice che la lunghezza caratteristica di riduzione della potenza assorbita deve essere minore della lunghezza caratteristica con cui si riduce la capacità termica<sup>7</sup>. A questo punto bisogna imporre che  $\Delta T(\bar{d}) = \Delta T(L_2 - L_1) < \Delta T_{max}$ , il che ci dà delle condizioni su  $L_1$  ed  $L_2$ . Vediamone i casi limite:

- per  $L_2 \gg L_1$ , il minimo cade fuori dal dominio.
- per  $L_2 \ll L_1$  si ottiene:

$$\Delta T_0 \cdot \frac{\exp(-(L_2 - L_1)/L_1)}{1 - (L_2 - L_1)/L_2} \simeq \Delta T_0 \cdot \frac{\exp(-L_2/L_1)}{L_1/L_2}$$

Questo valore deve essere inferiore del valore di soglia  $\Delta T_{max}$ , il che ci dà quindi una condizione - seppure non esplicitabile - sul rapporto tra le due lunghezze caratteristiche. Se questo è verificato ci saranno due valori di  $d$  - detti  $d_{min}$  a sinistra e  $d_{max}$  a destra - compresi nell'intervallo  $[0, L_2]$  in cui  $\Delta T(d)$  assume il valore  $\Delta T_{max}$ , come mostrato in Figura 11. Di questi valori,  $d_{max}$  massimizza il contributo derivante dalla riduzione di capacità termica e  $d_{min}$  il valore di potenza assorbita. Lo spessore che massimizza la potenza assorbita, infatti, sarà il più piccolo possibile che evita la transizione, poiché tale potenza decade come  $\exp(-d/L_2)$  e dunque decresce sempre all'aumentare di  $d$ .

---

<sup>7</sup>Notiamo che se non fosse così il minimo cadrebbe fuori dal dominio della  $d$  e la funzione sarebbe sempre crescente, quindi la passivazione sempre sfavorevole. Questo è mostrato in Figura 11 dalla curva rossa, a cui si faceva riferimento anche nel caso  $\Delta T_0 < \Delta T_{max}$ .

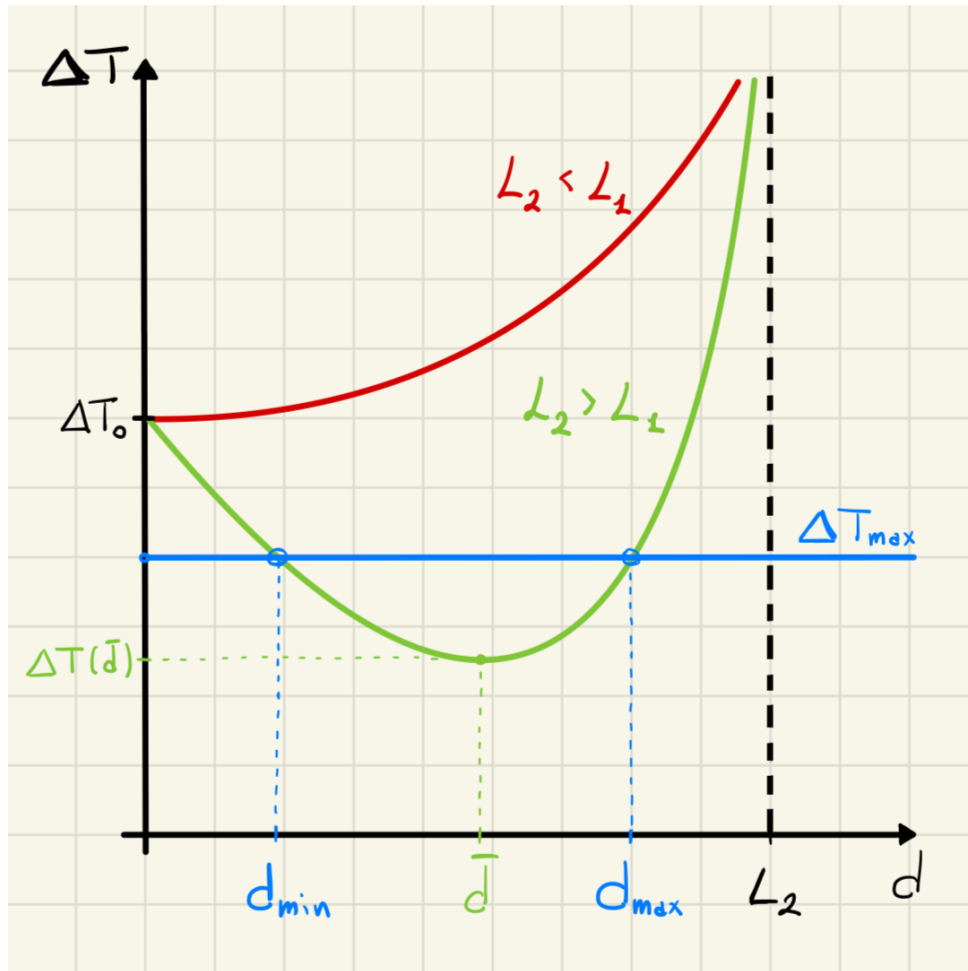


Figura 11: Andamento della variazione di temperatura a tempo fissato al variare dello spessore di layer passivante. In rosso la curva nel caso  $L_2 \leq L_1$ , in verde  $L_2 > L_1$ .

### 3 Un modello per le transizioni conformazionali nei biopolimeri

Le conformazioni a elica, come le  $\alpha$ -eliche nei polipeptidi e le doppie eliche nel DNA, sono elementi strutturali comuni nei biopolimeri; tuttavia questi non si trovano sempre sotto forma di struttura ordinata, ad esempio, all'aumentare della temperatura, strutture casuali a gomitolo tendono a soppiantare le eliche. Consideriamo una catena polipeptidica lineare composta da  $N$  monomeri (fig.12) e assumiamo per semplicità che ciascun monomero si possa trovare solamente in uno dei seguenti due stati: elica (H) o catena disordinata (C). Sono stati proposti diversi modelli per descrivere la transizione dalla forma a elica a quella a catena disordinata (transizione *helix-coil*), uno di questi è un modello termodinamico che lavora sotto la seguente ipotesi: tutti i monomeri si trovano nello stato C oppure il massimo numero possibile di monomeri si trova nello stato H. Le eliche possono essere di diverso tipo: un esempio significativo è l' $\alpha$ -elica. Nel seguito dell'esercizio immagineremo che la nostra catena polipeptidica si possa organizzare come  $\alpha$ -elica (fig.13).

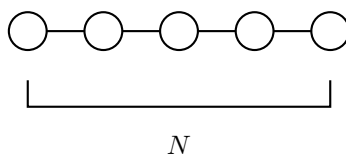


Figura 12: Schema della catena polipeptidica lineare

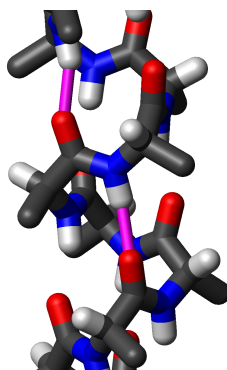


Figura 13: Struttura ad  $\alpha$ -elica. In fucsia sono indicati i legami a idrogeno

- Consideriamo immobilizzato un monomero nello stato H legato covalentemente ad altri due. Sia  $\Delta s$  la variazione di entropia dovuta all'immobilizzazione di un monomero: quale sarà la variazione di entropia totale  $\Delta S$  dovuta all'immobilizzazione del massimo numero di monomeri? Scrivere l'espressione per  $\Delta S$  in funzione di  $N$  e  $\Delta s$ .
  - Qual è il segno di  $\Delta s$ ? Giustificare la risposta.
- Nel caso di un polipeptide, i monomeri sono detti amminoacidi e contengono un gruppo amminico e un gruppo carbossilico. Sapendo che i legami a idrogeno in un' $\alpha$ -elica si formano tra un gruppo amminico e il gruppo carbossilico 4 posizioni più avanti (ndr tra il gruppo amminico  $i$  e il gruppo carbossilico  $i + 4$ ), qual è il numero massimo di legami a idrogeno che si possono formare?
  - Qual è il minor valore che  $N$  può assumere perché si possa formare un'elica?
- Sia  $\Delta h$  la variazione di entalpia legata alla formazione di un legame a idrogeno, scrivere la variazione totale di entalpia dovuta alla formazione di tutti i possibili legami a idrogeno in funzione di  $N$  e  $\Delta h$ .
- La formazione della catena comporta l'immobilizzazione dei monomeri non terminali e la formazione del massimo numero di legami a idrogeno. Scrivere la variazione di energia libera  $\Delta G$  associata alla transizione della nostra catena alla forma a elica alla temperatura  $T$ , in funzione  $N$ ,  $T$ ,  $\Delta h$  e  $\Delta s$ .

- b) Quale deve essere il segno della variazione di energia libera totale perché la formazione dell'elica sia un processo termodinamicamente favorito?
5. a) Consideriamo il caso in cui  $\frac{T\Delta s}{\Delta h} = 3$ , qual è la condizione su N tale per cui la formazione dell'elica è favorita?
- b) Sia  $T_0$  la temperatura alla quale  $\Delta G=0$ , scrivere la sua espressione.  
*Facoltativo* Nel limite N grande, come si può approssimare l'espressione per  $T_0$ ?
6. a) Considerando la relazione  $\Delta G = -RT\ln K$  e l'espressione per  $\Delta G$  ricavata al punto 4, scrivere un'espressione per la costante di equilibrio K. A quale reazione è relativa la costante K?
- b) Considerando le relazioni  $\Delta g = \Delta h - T\Delta s$  e  $\Delta g = -RT\ln k$ , si scriva K nella forma  $K = ck^N$  dove c è una costante. A quale reazione si riferisce la costante k?
7. Consideriamo adesso una possibile chiusura ciclica dell' $\alpha$ -elica (fig.14). Per quali N è possibile la conservazione della struttura ad  $\alpha$ -elica? Riscrivere per questo nuovo caso  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , generalizzando per tutti gli  $N>4$ .

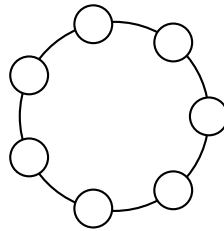


Figura 14: Schema della catena polipeptidica ciclica

# Un modello per le transizioni conformazionali nei biopolimeri - Soluzioni

1. a)  $\Delta S = (N - 2)\Delta s$   
b)  $\Delta s < 0$ . L'immobilizzazione di un monomero corrisponde a una perdita di entropia da parte del sistema.
2. a)  $N - 4$   
b) Il minor numero di legami a idrogeno che può avere un'elica è 1. Da qui, si consideri  $i = 1$ : il monomero 1 può formare un legame a idrogeno con il monomero  $i + 4 = 5$ , perciò, affinché si possa formare un legame a idrogeno, la catena polipeptidica deve essere costituita da almeno 5 monomeri. Il minimo valore di N è quindi 5.
3.  $\Delta H = (N - 4)\Delta h$
4. a)  $\Delta G = (N - 4)\Delta h - T(N - 2)\Delta s$   
b)  $\Delta G$  deve essere negativa.
5. a)

$$\Delta G = (N - 2)(\Delta h - T\Delta s) - 2\Delta h < 0$$

*Nota:* dividendo per  $\Delta h < 0$ , il segno della disuguaglianza cambia poiché  $\Delta h < 0$ .

$$\frac{N - 2}{2} \left( 1 - \frac{T\Delta s}{\Delta h} \right) > 1, \text{ che per } \frac{T\Delta s}{\Delta h} = 3 \implies N < 1$$

Concludiamo che per  $T\Delta s/\Delta h = 3$  la formazione dell'elica non è mai termodinamicamente favorita.

b)  $T_0 = \frac{(N-4)\Delta h}{(N-2)\Delta s}$ . Per  $N \gg 1$  si ha  $T_0 \sim \frac{\Delta h}{\Delta s}$ .

6. a)

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{(N-4)\Delta h - T(N-2)\Delta s}{RT}}$$

K è relativa alla reazione  $coil \rightleftharpoons helix$  del polipeptide,  $K = \frac{[helix]}{[coil]}$ .

- b)

$$K = e^{-\frac{(N-4)\Delta h - T(N-2)\Delta s}{RT}} = e^{-\frac{N\Delta h - 4\Delta h - TN\Delta s + 2T\Delta s}{RT}} = e^{-N\frac{\Delta h - T\Delta s}{RT}} e^{\frac{4\Delta h - 2T\Delta s}{RT}} = e^{-N\frac{\Delta g}{RT}} e^{\frac{4\Delta h - 2T\Delta s}{RT}}$$

$$c = e^{\frac{4\Delta h - 2T\Delta s}{RT}}$$

$k$  è relativa alla reazione di transizione di un singolo monomero dallo stato C allo stato H,  $C \rightleftharpoons H$ .

7. • Prima proposta di soluzione: ricordando che il passo di un' $\alpha$ -elica corrisponde a 3.6 monomeri, perché la catena si possa chiudere senza alterazioni nella struttura ad elica è necessario avere un numero intero di passi. Solo in questo modo, infatti, l'inizio e la terminazione si troveranno nella posizione corretta per chiudere la catena ad anello e mantenere allo stesso tempo la struttura ad elica. È quindi necessario che N sia un multiplo di 3.6, oltre che, chiaramente, essere un numero naturale. Il minimo numero naturale multiplo di 3.6 è 18, da cui concludiamo che N deve essere un multiplo di 18. *Osservazione* : si noti che  $N = 18$  corrisponde a un'elica che compie 5 giri completi,  $N = 36$  corrisponde a 10 giri completi e così via.

In questo caso si ha:  $\Delta S = N\Delta s$  dato che tutti i monomeri sono interni,  $\Delta H = N\Delta h$  poiché tutti i monomeri sono in grado di formare i legami a idrogeno, dunque  $\Delta G = N\Delta h - TN\Delta s = N(\Delta h - T\Delta s)$ .

- Seconda proposta di soluzione: come sopra, ma usando un passo pari a 4. Ciò perché per formare un legame ad idrogeno i monomeri devono trovarsi spazialmente vicini, per cui in questo caso dovranno essere (quasi) esattamente uno sopra l'altro. Questo appunto ci permette di desumere che il passo dell'elica dovrà essere circa 4, da cui N dovrà essere multiplo di 4 (ma maggiore di 5, come visto al punto 2.b). In questo caso dunque N sarà automaticamente intero. Anche così  $\Delta S = N\Delta s$ ,  $\Delta H = N\Delta h$  e  $\Delta G = N\Delta h - TN\Delta s = N(\Delta h - T\Delta s)$ .



## 4 Dolce come lo zucchero

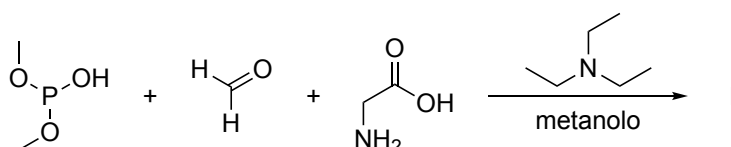
Lo zucchero è un componente fondamentale di molti alimenti che consumiamo quotidianamente. Lo zucchero alimentare è composto principalmente da saccarosio, che viene estratto da diverse colture, tra cui le principali sono la barbabietola da zucchero (*Beta vulgaris*) e la canna da zucchero (*Saccharum officinarum*). La canna da zucchero rappresenta la fonte primaria di approvvigionamento grazie alla sua resa zuccherina superiore e viene coltivata in climi caldi e umidi, come quelli tropicali e subtropicali.

La crescente domanda globale di zucchero a basso costo ha spinto gli agricoltori a sviluppare strategie per incrementare la resa delle coltivazioni. Uno dei metodi più utilizzati è l'impiego di agenti maturanti. Tra i principali troviamo **A** e **B**:

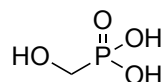
- **A** agisce inibendo la sintesi degli amminoacidi aromatici, indirizzando così il metabolismo della pianta verso la produzione di zucchero.
- **B**, invece, si degrada in **C**, un ormone vegetale che stimola l'attività degli enzimi coinvolti nella produzione di saccarosio, come la sintasi del saccarosio. Inoltre, **C** favorisce la degradazione della parete cellulare, migliorando il trasporto dello zucchero verso il culmo e aumentando la concentrazione zuccherina.

Se i primi punti risultano difficili è possibile passare a quelli indicati con 🍀; l'ordine non è importante. La difficoltà non dipende dal numero dell'esercizio, anzi i primi e i facoltativi sono più difficili.

- (a) **A** è solido cristallino bianco di formula  $C_3H_8NO_5P$ ; è un acido fosfonico. Viene prodotto dalla reazione tra dimetil fosfito, formaldeide e glicina in presenza di trietilammina che produce **I**.



**I** viene idrolizzato per dare **A**. **I** ha formula bruta  $C_5H_{12}NO_5P$ , presenta un idrogeno acido con  $pK_a < 6$ . **A** viene decomposto biologicamente in **J**; **J** ha formula bruta  $CH_6NO_3P$ . Parte di **A** e **J** si sovrappongono. **J**, se trattato con acido nitroso acquoso, dà il seguente composto:

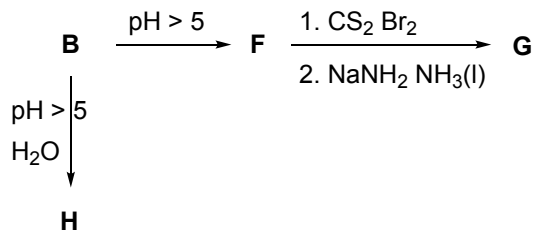


Disegnare le strutture di **A**, **I** e **J**.

- (b) **B** è un composto di formula  $(CH_2)_2ClPO(OH)_2$ , è un acido fosfonico e se trattato con  $H_2O_2$  e  $H_2SO_4$  a caldo produce 2 eq di  $CO_2$  e un 1 eq di acido ortofosforico. Viene prodotto a partire da ossirano e  $PCl_3$ , che producono il composto **D**; **D** è un fosfito che riarrangia nel composto **E**, che successivamente viene idrolizzato nel composto **B**. Trovare le formule di **D**, **E** e **B**. Giustificare le strutture fornendo degli opportuni meccanismi di reazione per le trasformazioni  $ossirano + PCl_3 \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow B$ .
- (c) Usando la seguente tabella, dire se la trasformazione da **D**  $\rightarrow$  **E** è endotermica o esotermica giustificando la risposta.

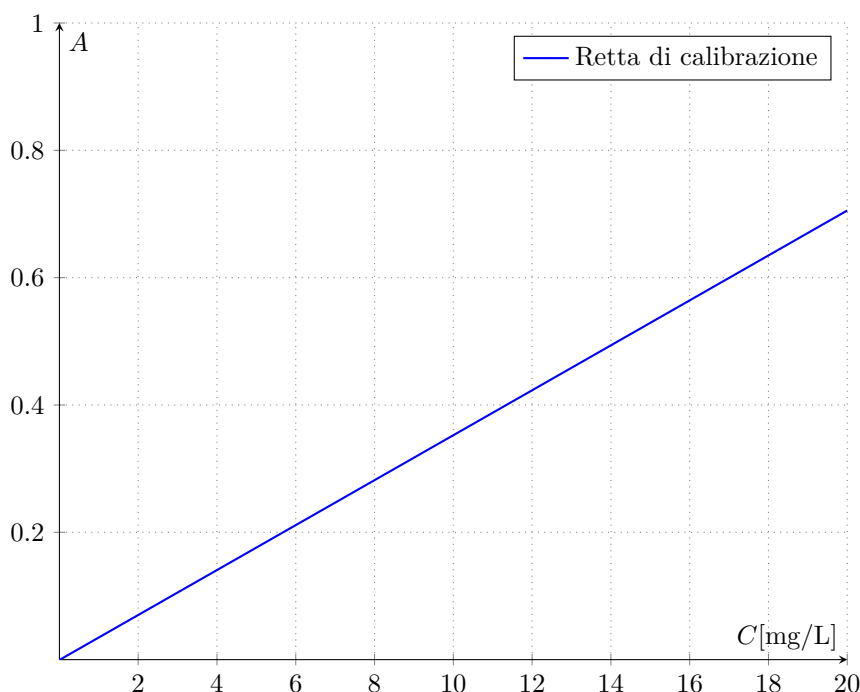
Legame	Energia di dissociazione (kJmol <sup>-1</sup> )	Legame	Energia di dissociazione (kJmol <sup>-1</sup> )
P – O	335	C – O	358
P = O	544	C – P	264
C – C	348	C – Cl	338
C = O	745	C – H	413

- (d) 🍀 Commercialmente **B** è venduto come soluzione acquosa alla concentrazione di 360 g/L. Sapendo che le  $pK_a$  sono  $pK_{a1} = 2.82$ ,  $pK_{a2} = 7.21$ , calcola il pH della soluzione di **B**.
- (e) In soluzione acquosa a pH maggiore di 5, **B** si decompone seguendo due principali pathways.



Nel pathway I, uno dei prodotti di decomposizione, **F**, è un ormone naturale delle piante. **F** è un gas incolore a temperatura ambiente che, se trattato con bromo, e in seguito con  $\text{NaNH}_2$  in ammoniaca liquida, produce un gas incolore **G**. Nel pathway II, uno dei prodotti di decomposizione è un composto contenente carbonio, **H**, che è tossico per il fegato degli animali. **H** puro è un liquido oleoso e viscoso a temperatura ambiente. E' un omologo di un altro composto presente in questo esercizio. Determinare la struttura di **F**, **G** e **H**.



- (f) 🍷 Un agricoltore sbadato ha per sbaglio mischiato due soluzioni di **A** e **B** ad uso commerciale entrambe al 36% in massa ottenendo la soluzione S. La composizione di **B** può essere determinata tramite argentometria. Un'aliquota di 25 mL viene portata a volume in un matraccio da 250 mL. Si prelevano 25 mL di questa soluzione e vengono scaldati con  $\text{NaOH}$ . Dopo il raffreddamento, si aggiunge dell'acido acetico (fino a ottenere un pH di circa 5) e qualche goccia di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Successivamente si titola con  $\text{AgNO}_3$  0.10 M fino al viraggio della soluzione da giallo ad arancio-mattone.
- A cosa è dovuto questo cambio di colore?
  - Perché si usa l'acido acetico?
  - Il viraggio si ottiene a 20.8 mL. Calcolare la concentrazione di **B** in  $\text{S}^8$ .
  - Scrivere tutte le reazioni coinvolte.
- (g) 🍷 **A** può essere determinato per via spettrofotometrica. Se trattiamo **A** in  $\text{NH}_3$  con  $\text{CS}_2$  otteniamo **K**. Dopo l'aggiunta di  $\text{Cu}^{2+}$  otteniamo una soluzione colorata dovuto alla formazione di un complesso  $[\text{K}_2\text{Cu}]^{2+}$ .  $[\text{K}_2\text{Cu}]^{2+}$  è giallo e può essere analizzato per via spettrofotometrica successivamente all'estrazione con DCM. Di seguito è riportata la retta di calibrazione a 430 nm.



5 mL di soluzione vengono portati a volume in un matraccio da 1000 mL. 5 mL della soluzione diluita vengono estratti con 25 mL di DCM per 3 volte; l'estratto viene portato a volume in un matraccio da 250 mL. Infine, 1 mL dell'ultima soluzione viene portato a volume in matraccio

<sup>8</sup>Se non si è fatto l'esercizio 2 assumere che le moli di **B** = moli di  $\text{Cl}^-$ .

da 10 mL. La soluzione diluita viene misurata con lo spettrofotometro a 430 nm registrando un valore di assorbanza di 0.08422.

- i. Trovare la concentrazione di **A** in **S**.
  - ii. Disegnare **K**.
  - iii. Perché serve  $\text{NH}_3$ ?
- (h)  L'agricoltore ha a disposizione un'irroratrice con una barra da 30 m, che in condizioni di lavoro si muove a 10 km/h, spruzzando 200 L/min. Aveva in programma di lavorare ininterrottamente per 6 ore. Di quanti litri di miscela ha bisogno l'agricoltore sapendo che il volume di soluzione di **A** e **B** usati per la preparazione sono rispettivamente  $V_A$  e  $V_B$  (considerare i volumi additivi) e quanto deve diluire **S** in modo tale da rispettare la normativa locale che impone che la dose massima consentita per ettaro per **A** e **B** sia rispettivamente 180 g/ha, e 480 g/ha.
- (i)  Supponiamo adesso di stare titolando 50 mL di una soluzione di **K** 1M con  $\text{Cu}^{2+}$  2 M in cui è immerso un barra di rame. Assumendo che la reazione di complessazione sia quantitativa e che si stia lavorando a  $25^\circ\text{C}$ .

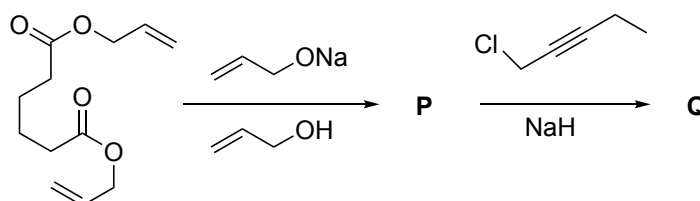
- i. Si disegni approssimativamente il grafico del potenziale misurato tra la barra di rame e un elettrodo standard a idrogeno in funzione del volume di  $\text{Cu}^{2+}$ . Discutere i casi  $E_{\text{K}_2\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$  e  $E_{\text{K}_2\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ .
- ii. Quale dei due è chimicamente più plausibile?
- iii. Quanto vale il potenziale quando  $V_{\text{Cu}^{2+}} = 50\text{mL}$ . Se ne dia una descrizione in funzione di  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$  e  $E_{\text{K}_2\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ .
- iv. Si discuta il caso in cui  $V_{\text{Cu}^{2+}} \rightarrow 0$ : cosa ci si aspetta dal potenziale misurato?

Facoltativo Si analizzi il caso in cui esista una costante di formazione per il complesso  $K_f = \frac{[\text{K}_2\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{K}]^2}$ : cosa cambia?

Facoltativo Disegnare un grafico approssimato anche per questo caso.

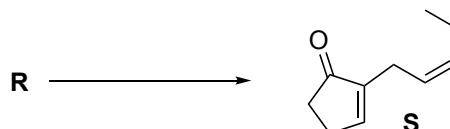
- (j) A causa degli effetti tossici di **A** e **B**, si è costantemente alla ricerca di altri regolatori della crescita delle piante. Un altro ormone utilizzato è **L**, estratto dal fiore di gelsomino. Uno dei percorsi per sintetizzare **L** è descritto di seguito.

- i. Il primo passo prevede una reazione del seguente diestere con una base, che porta alla formazione di un prodotto ciclico **P**. **P**, dopo essere stato isolato, reagisce con l'alogenuro alchilico indicato, producendo il composto **Q**, seguendo la sequenza di reazione riportata di seguito:



Disegnare le strutture di **P** e **Q**.

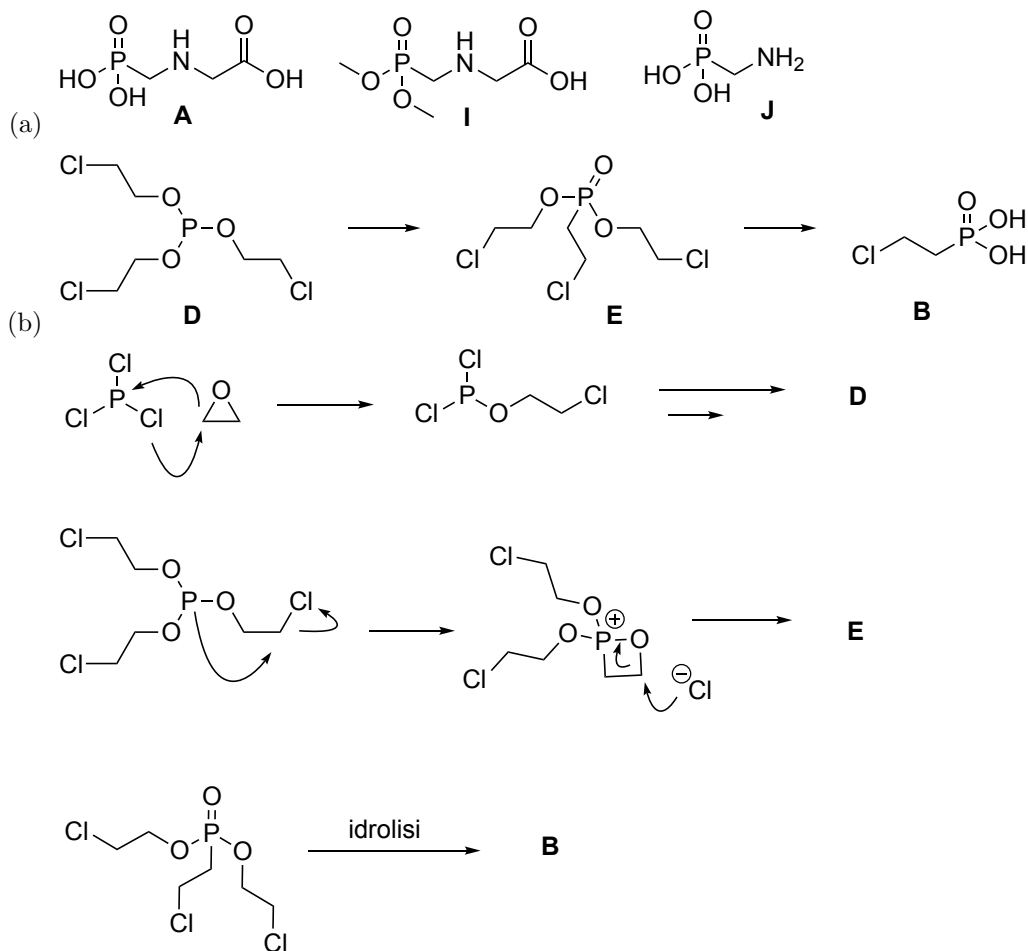
- ii. **Q**, trattato con acetato di palladio e trifenilfosfina, produce un composto **R** e, tra gli altri prodotti, un gas che rende l'acqua di calce torbida. **R** viene fatto reagire con  $\text{H}_2$  / 5% Pd -  $\text{CaCO}_3$  ottenendo **S**. Disegna **R**.



Quali sono gli stereoisomeri di **S**; quale si forma?

- iii. **S**, trattato con malonato di dimetile in presenza di metossido di sodio e metanolo, produce il prodotto di addizione **U**. Disegna la struttura di **U**.
- iv. **U** viene quindi miscelato con 1 equivalente di acido adipico e riscaldato a  $190^\circ\text{C}$  per 6 ore. Alla fine, viene aggiunto  $\text{NaHCO}_3$  acquoso in eccesso al recipiente, che viene agitato bene. Successivamente, la parte acquosa viene rimossa, lasciando un liquido nel recipiente, da cui **L** viene ottenuto per distillazione. L'evaporazione della soluzione acquosa produce adipeato monometilico di sodio e  $\text{NaHCO}_3$ . Disegna la struttura **L**.

## Dolce come lo zucchero - Soluzioni



(c) Sappiamo che

$$\Delta H_r = E_{\text{rotti}} - E_{\text{formati}} = E_{\text{C-O}} + E_{\text{P-O}} - E_{\text{P=O}} - E_{\text{P-Cl}}$$

$$\Delta H_r = 358 \text{ kJ/mol} + 335 \text{ kJ/mol} - (544 \text{ kJ/mol} + 264 \text{ kJ/mol}) = -115 \text{ kJ/mol}$$

La reazione è esotermica.

(d) Supponiamo che il secondo idrogeno acido non interferisca. Quindi possiamo scrivere

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{B}]}$$

Definiamo  $C_B$  la concentrazione iniziale di **B**, quindi

$$K_a = \frac{x^2}{C_B - x}$$

Valutiamo  $C_B$ ,

$$C_B = \frac{360 \text{ g/L}}{144.5 \text{ g/mol}} = 2.49 \text{ M}$$

visto che la concentrazione iniziale è alta rispetto ad  $x^9$  possiamo approssimare l'espressione per  $K_a$

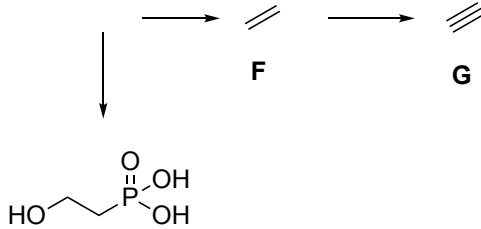
$$K_a \simeq \frac{x^2}{C_B}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\log K_a + \log C_B)$$

<sup>9</sup>Senza far conti, lo sappiamo dal fatto che **B** ha delle pKa superiori a 2 per cui sarà un acido debole. Verificheremo a posteriori la consistenza dell'approssimazione.

$$\text{pH} = 1.21$$

L'approssimazione è consistente con il risultato, in quanto il valore di pH ottenuto porta a una concentrazione di protoni di almeno un ordine di grandezza in meno di quella di **B**: infatti, se non avessimo approssimato  $K_a$  il risultato sarebbe stato  $\text{pH} = 1.22$ , quindi vicino a quello ottenuto. La seconda dissociazione può essere trascurata in quanto  $\frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}$  è piccolo e quindi il contributo di quest'ultima è una correzione a un ordine successivo rispetto a quella che abbiamo trovato.



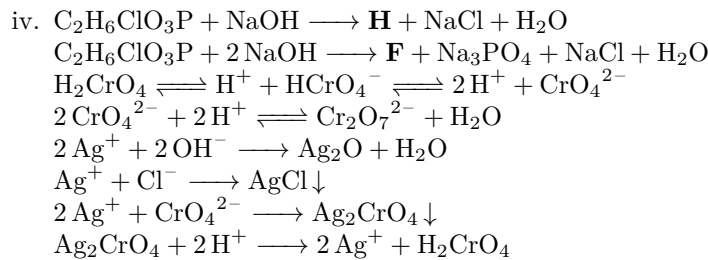
(e) **H**

- (f) i. Alla precipitazione del cromato di argento  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$   
 ii. Si usa l'acido acetico per due motivi: a pH molto basso (acido) il cromato d'argento è solubile (a causa della formazione di  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), mentre a pH alcalino l'argento precipita come idrossido.  
 iii.

$$n_B = \frac{250 \text{ mL} \cdot n_{\text{Ag}}}{25 \text{ mL}}$$

$$n_{\text{Ag}} = 10 \cdot 0.0208 \cdot 0.10 = 0.0208 \text{ mol}$$

$$C_B = 0.832 \text{ M}$$



- (g) i. La retta di calibrazione mostrata in figura è

$$A = 0.0353 \cdot x - 0.0005$$

dove  $x$  è la concentrazione di **A** espressa in mg/L. Quindi la concentrazione in cuvetta è:

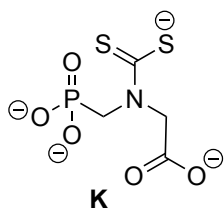
$$x = \frac{0.08422 + 0.0005}{0.0353} \text{ mg/L} = 2.4 \text{ mg/L}$$

Contiamo le diluizioni:

- I) 1/200
- II) 1/50
- III) 1/10

Quindi la concentrazione di **A** in  $S$  è:

$$[\text{A}]_S = 240 \text{ g/L}$$



- ii. (le cariche sono importanti)

iii.  $\text{NH}_3$  ha due funzioni: alzare il pH per rendere più nucleofilo  $\text{NH A}$  (pka 10.6) e di complessare Cu per rendere stabile il rame in soluzione.

(h) Calcoliamo i parametri del problema:

- Superficie coperta in 6 ore:
 
$$v \text{ Lt} = 30 \cdot 10 \cdot 6 = 180 \text{ ha}$$
- Quantità massima di **A**:
 
$$180 \text{ g/ha} \cdot 180 \text{ ha} = 32.4 \text{ kg}$$
- Quantità massima di **B**:
 
$$480 \text{ g/ha} \cdot 180 \text{ ha} = 86.4 \text{ kg}$$
- Litri erogati in 6 ore:
 
$$200 \cdot 60 \cdot 6 = 72000 \text{ L}$$
- Concentrazione massima di **A**:
 
$$\frac{32400}{72000} = 0.45 \text{ g/L}$$
- Concentrazione massima di **B**:
 
$$\frac{86400}{72000} = 1.2 \text{ g/L}$$
- Rapporto limite:
 
$$R_{B/A \text{ limite}} = \frac{1.2}{0.45} = 2.66$$

Il problema può essere risolto in due modi:

- Il primo non richiede di sapere le concentrazioni di **A** e **B** nella miscela:  
Le soluzioni commerciali di **A** e **B** hanno una concentrazione di 360 g/L, quindi possiamo distinguere due casi:

–  $R_{B/A} > R_{B/A \text{ limite}}$ : la specie "limitante" è **B**, quindi il rapporto di diluizione sarà:

$$D = \frac{1.2}{360} \left( 1 + \frac{1}{R_{B/A}} \right) = \frac{1 + R_{B/A}}{300 \cdot R_{B/A}}$$

–  $R_{B/A} < R_{B/A \text{ limite}}$ : la specie "limitante" è **A**, quindi il rapporto di diluizione sarà:

$$D = \frac{0.45}{360} (1 + R_{B/A}) = \frac{1 + R_{B/A}}{800}$$

Nel primo caso, il minimo di  $D$  è:

$$\frac{1}{300}$$

mentre nel secondo è:

$$\frac{1}{800}$$

Quindi per essere sicuri di rispettare la normativa la soluzione va diluita almeno 800 volte. Se vogliamo calcolare la quantità d'acqua da aggiungere, sempre nell'ipotesi di volumi additivi:

$$\frac{V_A + V_B + V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_A + V_B} = 800,$$

da cui:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 799 \cdot (V_A + V_B).$$

- Nel secondo si possono usare i dati degli esercizi precedenti e calcolare  $D$   $C_B = 120 \text{ g/L}$   $C_A = 240 \text{ g/L}$ .

$$R_{B/A} = 120/240 = 0.5$$

$$D = 1.5/800 = 1/533$$

(i) i. Il potenziale elettrochimico può essere espresso come:

$$E(x) = \begin{cases} \frac{RT}{nF} \log \left( \frac{C_{Cu}x(V_i+x)}{(V_i C_K - 2C_{Cu}x)^2} \right) + E_{K_2Cu^{2+}/Cu}^0 & 0 \leq x \leq V_{eq} \\ \frac{RT}{nF} V_{eq} \log \left( \frac{C_{Cu}V_{eq}(V_i+x)}{(V_i C_K - 2C_{Cu}V_{eq})^2} \right) + \frac{RT}{nF} (x-V_{eq}) \log \left( \frac{C_{Cu}(x-V_{eq})}{V_i+x} \right) + \\ + \frac{E_{Cu^{2+}/Cu}^0 (x-V_{eq})}{x} + \frac{E_{K_2Cu^{2+}/Cu}^0 V_{eq}}{x} & V_{eq} < x \end{cases}$$

Escludiamo un intorno dello zero in quanto abbiamo una divergenza. L'equazione mostrata nel caso precedente presenta una divergenza per  $x = V_{eq}$ , questo può essere risolto imponendo una  $[K]_{limite}$  al di sotto della quale  $[K]$  non può andare, questo porta un fattore che va come  $\frac{\ln(1+x)}{x}$  che si annulla per  $x \rightarrow \infty$ . In [Figura 15](#) ci sono i grafici.

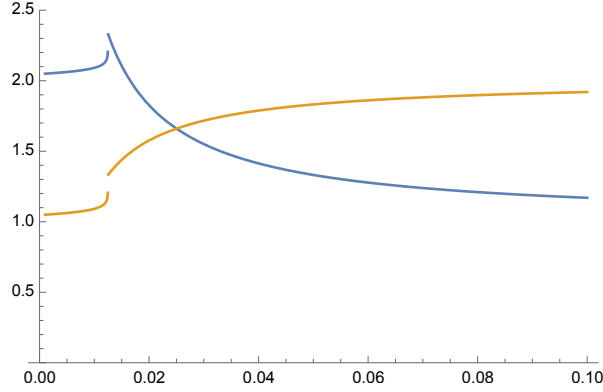
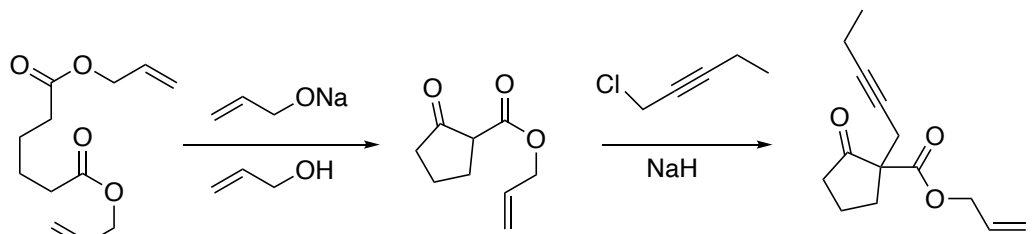


Figura 15: Di arancio  $E_{K_2Cu^{2+}/Cu}^0 < E_{Cu^{2+}/Cu}^0$  mentre di blu  $E_{K_2Cu^{2+}/Cu}^0 > E_{Cu^{2+}/Cu}^0$

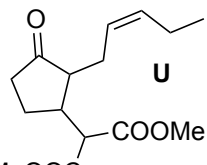
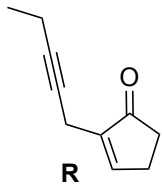
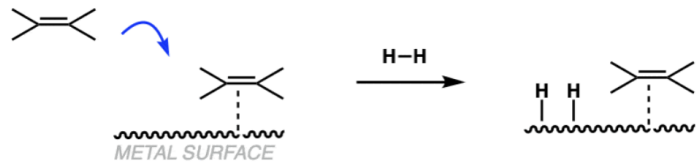
- ii. Il primo è il più plausibile in quanto la formazione del complesso porta alla stabilizzazione degli stati di ossidazioni più alti. I tiocarbammati donano densità elettronica riducendo la carica effettiva sul centro metallico che porta a un effetto di stabilizzazione.
- iii.  $-0.017 + 0.75E_{K_2Cu^{2+}/Cu}^0 + 0.25E_{Cu^{2+}/Cu}^0$
- iv. Per  $V_{Cu^{2+}} \rightarrow 0$  vuol dire che la concentrazione di  $[Cu^{2+}] \rightarrow 0$  nella soluzione titolata, questo porta a un potenziale che tende  $-\infty$ . Ovviamente ciò non può accadere in quanto questo implicherebbe che l'elettrodo non potrebbe esistere, ma se eseguiamo l'esperimento l'elettrodo rimane così com'è senza scomparire. Pensiamo al caso peggiore: se mettiamo un  $Cu^{2+}$  in un litro di soluzione avremo che  $E \sim E^0 - 0.4$ . Possiamo dunque affermare che il limite non ha molto significato. <sup>10</sup>
- v. Con la presenza di  $K_f$  la divergenza di  $E(x)$  a  $V_{eq}$  viene eliminata.

<sup>10</sup>La spiegazione può essere data anche più formalmente, ma per brevità non verrà riportata. La precedente spiegazione, anche se non esaustiva, è sufficiente come risposta. [Approfondimento](#)

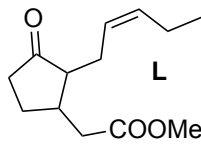


(j) i.

ii. L'aggiunta dell'idrogeno è in syn in quanto il meccanismo avviene sulla superficie del metallo.



iii. MeOOC



iv.