

## CHIMICA GENERALE E INORGANICA E CHIMICA ANALITICA

### CLASSE A

Lo xenon, sebbene presente solo in tracce nell'atmosfera terrestre, ha diverse applicazioni sia nel campo dell'illuminazione e dell'ottica (flash e le lampade ad arco) sia come propellente per i propulsori a ioni di veicoli spaziali. Inoltre, ha diverse applicazioni in campo medico (nella diagnostica per immagini dei tessuti molli, come cuore, polmoni e cervello). È inoltre usato come anestetico generale, e più recentemente nel trattamento delle lesioni del cervello (ictus). Per quanto sia un gas nobile e quindi tendenzialmente inerte, lo Xenon reagisce con il fluoro per formare tre diversi fluoruri:  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  e  $\text{XeF}_6$ . L'ossido di Xe e gli ossofluoruri di Xe sono ottenuti per parziale o totale idrolisi dei fluoruri sopra riportati. Il triossido di xenon può essere ottenuto mediante idrolisi di  $\text{XeF}_4$  o  $\text{XeF}_6$ . L'idrolisi di  $\text{XeF}_4$  dà  $\text{XeO}_3$ , Xe, HF, e  $\text{F}_2$ . Tuttavia, l'idrolisi di  $\text{XeF}_6$  produce solo  $\text{XeO}_3$  e HF. Quando parzialmente idrolizzati,  $\text{XeF}_4$  e  $\text{XeF}_6$  danno  $\text{XeOF}_2$  e  $\text{XeOF}_4$ , rispettivamente, in aggiunta ad HF.

a) Scrivere le equazioni bilanciate per la generazione di:

- i.  $\text{XeO}_3$  per idrolisi di  $\text{XeF}_4$  (1 punto)
- ii.  $\text{XeO}_3$  per idrolisi di  $\text{XeF}_6$  (1 punto)
- iii.  $\text{XeOF}_4$  per idrolisi parziale di  $\text{XeF}_6$  (1 punto)

b) Disegnare le strutture di Lewis e dare l'ibridazione dell'atomo centrale di:

- i.  $\text{XeF}_4$  (1 punto)
- ii.  $\text{XeO}_3$  (1 punto)
- iii.  $\text{XeOF}_2$  (1 punto)

c) Partendo dalla reazione bilanciata nel punto a) ii ( $\text{XeO}_3$  per idrolisi di  $\text{XeF}_6$ ) determinare la massa di  $\text{XeO}_3$  (2 punti) e il volume di HF alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 100 °C (2 punti) che si formano facendo reagire 49,06 g di  $\text{XeF}_6$  (in eccesso di  $\text{H}_2\text{O}$ ), e con una resa della reazione pari al 50% (MM  $\text{XeF}_6$  = 245,28 g/mol, MM  $\text{XeO}_3$  = 179,29 g/mol). (4 punti)

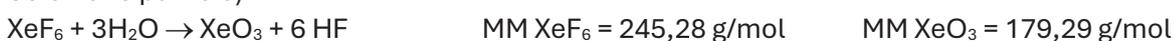
Soluzione punto a)

- i.  $2 \text{XeF}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + \text{Xe} + 6 \text{HF} + \text{F}_2$  oppure  $3 \text{XeF}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 2 \text{Xe} + 6 \text{HF} + 3 \text{F}_2$
- ii.  $\text{XeF}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6 \text{HF}$
- iii.  $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF}_4 + 2 \text{HF}$

Soluzione punto b)

- i.  $\text{XeF}_4$ ;  $\text{sp}^3\text{d}^2$
- ii.  $\text{XeO}_3$ ;  $\text{sp}^3$
- iii.  $\text{XeOF}_2$ ;  $\text{sp}^3\text{d}$

Soluzione punto c)



$$n \text{XeF}_6 = 49,06 \text{ g} / 245,28 \text{ g mol}^{-1} = 0,200 \text{ mol}$$

$$\text{g XeO}_3 = 0,200 \times 179,29 = 35,86 \text{ g (resa teorica 100\%)}$$

$$g \text{XeO}_3 \text{ effettivi} = 35,86 \times 50/100 = 17,93 \text{ g}$$

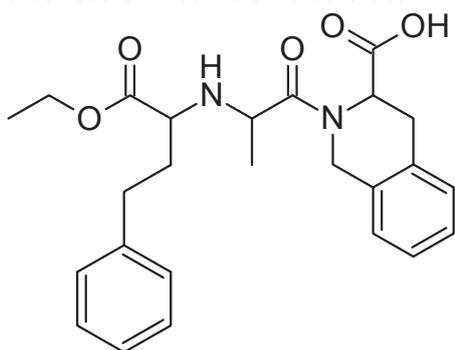
$$n \text{ HF (resa 50\%)} = 6 \times n \text{XeF}_6 \times 50/100 = 6 \times 0,200 \times 50/100 = 0,6 \text{ mol}$$

$$V \text{ HF} = n RT / P = 0,6 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K} / 1 \text{ atm} = 18,4 \text{ L}$$

## CHIMICA ORGANICA E BIOMOLECOLE

### CLASSE A

Quinapril (vedi struttura molecolare riportata in figura) è un farmaco che appartiene alla famiglia degli inibitori dell'enzima di conversione dell'angiotensina (inibitori di ACE). L'angiotensina è un ormone peptidico che esplica una potente azione vasocostrittrice. Quinapril viene quindi utilizzato per trattare l'ipertensione arteriosa e l'insufficienza cardiaca.

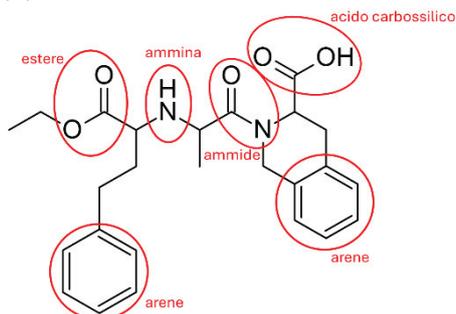


Rispondere ai seguenti quesiti:

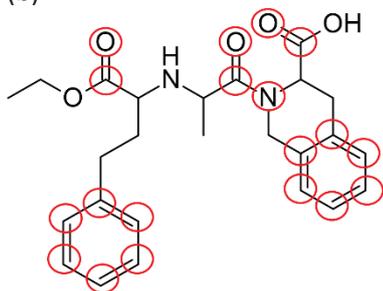
- Indicare e nominare i gruppi funzionali presenti nella molecola (1 punto).
- Indicare tutti gli atomi che hanno ibridazione orbitale  $sp^2$  (1.5 punti).
- Quale gruppo contribuirà maggiormente alla solubilità del composto in solvente acquoso fortemente basico? Spiegare. (1.5 punti)
- Riportare il numero di ossidazione per ciascun atomo di carbonio legato direttamente a un eteroatomo (O oppure N). (1.5 punti)
- Il composto indicato è nella forma di profarmaco, ovvero esso genera il principio attivo in seguito a idrolisi (scissione di un legame indotta dall'acqua). Quale alcol viene prodotto dall'idrolisi del profarmaco assieme alla forma bicarbossilica del composto? (1.5 punti)
- Il legame tra il gruppo  $C=O$  e l'adiacente  $N(RR')$  ha ridotta libertà rotazionale. Ipotizzare una spiegazione facendo riferimento alle forme di risonanza. (1.5 punti)
- Quale potrebbe essere il ruolo del pendaglio alchilico con l'anello benzenico terminale in relazione all'interazione con l'enzima? (esempi: inattivare il sito attivo stabilendo un legame covalente, indurre una modifica strutturale nell'enzima, esercitare un'azione tossica verso l'enzima, etc.) (1.5 punti)

RISPOSTE CLASSE A

(a)

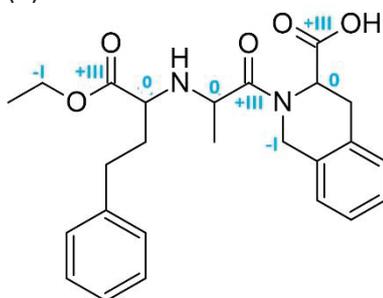


(b)



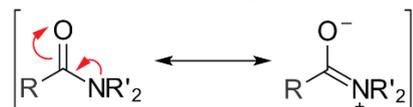
(c) In ambiente fortemente basico l'ammina sarà in forma neutra mentre l'acido carbossilico in forma deprotonata. La carica negativa del carbossilato influirà molto favorevolmente sulla solubilità del composto in solvente acquoso.

(d)



(e) Alcol etilico

(f) La risonanza spiega il carattere di parziale doppio legame nell'ammido:



(g) Il pendaglio in questione ha spiccato carattere idrofobico ed un'ampia superficie, per cui potrebbe inserirsi in una tasca idrofobica dell'enzima stabilizzando l'interazione dell'inibitore nel sito attivo in conseguenza dell'effetto idrofobico e di interazioni di Van der Waals. (L'anello aromatico potrebbe anche essere coinvolto in interazioni di tipo pi-pi o cation-pi).

## CHIMICA FISICA ED ELETTROCHIMICA

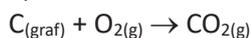
### CLASSE A

Nonostante sia largamente diffuso l'uso delle entalpie standard di formazione (a rigore, variazioni di entalpie standard di formazione), occorre sempre ricordare che i dati più direttamente accessibili da un punto di vista sperimentale sono le entalpie standard di combustione. In realtà, le entalpie di formazione sono spesso ricavate dalle entalpie di combustione. In un laboratorio furono determinate le entalpie standard di combustione per grafite,  $-394 \text{ kJ mol}^{-1}$ , benzene,  $-3267 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e idrogeno,  $-286 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

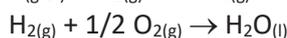
- 1) Scrivere le reazioni di combustione di grafite, benzene e idrogeno (3 punti)
- 2) Scrivere la reazione di formazione del benzene (2 punti)
- 3) Calcolare l'entalpia standard di formazione del benzene (5 punti)

### SVOLGIMENTO

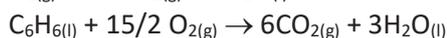
a)



$$\Delta H_a^0 = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$

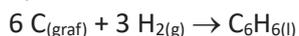


$$\Delta H_b^0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H_c^0 = -3267 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)



c)

Il  $\Delta H$  di reazione di una sostanza è definito come:

$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{prodotti}} \nu \Delta_f H^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu \Delta_f H^0$$

dove  $\Delta_f H^0$  è l'entalpia standard di formazione e  $\nu$  è il coefficiente stechiometrico.

Dato che l'entalpia standard di formazione di una sostanza nella sua forma elementare ( $\text{O}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ ) è pari a 0 avremo che:

$$\Delta_f H^0 \text{CO}_2 = \Delta H_a^0 = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 \text{H}_2\text{O} = \Delta H_b^0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sapendo inoltre che

$$\Delta H_c^0 = -3267 \text{ kJ mol}^{-1} = (3 \Delta_f H^0 \text{H}_2\text{O} + 6 \Delta_f H^0 \text{CO}_2) - \Delta_f H^0 \text{C}_6\text{H}_6$$

possiamo risolvere l'equazione e trovare  $\Delta_f H^0 \text{C}_6\text{H}_6$ :

$$\Delta_f H^0 \text{C}_6\text{H}_6 = (3 (-286 \text{ kJ mol}^{-1}) + 6(-394 \text{ kJ mol}^{-1})) + 3267 \text{ kJ mol}^{-1} = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$$