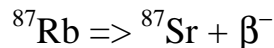


## 41<sup>th</sup> IChO 2009

# Soluzioni preliminari dei Problemi Preparatori

### Problema 1) Datazione di rocce lunari

a) Scrivere la reazione del decadimento nucleare del  $^{87}\text{Rb}$



b) Calcolare l'età della roccia

Scelgo di esprimere i valori in ‰ rispetto allo  $^{86}\text{Sr}$  quindi

nel minerale (a) ho  $^{87}\text{Rb} = 4$   $^{87}\text{Sr} = 699$

nel minerale (b) ho  $^{87}\text{Rb} = 180$   $^{87}\text{Sr} = 709$

Poiché  $^{87}\text{Rb}$  si trasforma in  $^{87}\text{Sr}$ , quando la roccia si è formata conteneva una quantità di  $^{87}\text{Rb}$  pari a:

$$^{87}\text{Rb}_{\text{originale}} = ^{87}\text{Rb}_{\text{attuale}} + (^{87}\text{Sr}_{\text{attuale}} - ^{87}\text{Sr}_{\text{originale}})$$

La roccia si è formata da uno stesso materiale fuso, quindi ogni minerale ha incorporato una stessa quantità di  $^{87}\text{Sr}$  originale rispetto allo  $^{86}\text{Sr}$ . Chiamo x questa quantità.

Quindi ottengo	minerale (a) $^{87}\text{Rb}_{\text{originale}} = 4 + 699 - x$	$= 703 - x$
	minerale (b) $^{87}\text{Rb}_{\text{originale}} = 180 + 709 - x$	$= 889 - x$

L'equazione cinetica del primo ordine è:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad \text{che integrata dà:} \quad \ln \frac{C_1}{C_2} = kt$$

Poiché k e t sono uguali per i due minerali, ottengo:

$$\ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right)_a = \ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right)_b \quad \text{e quindi} \quad \left( \frac{C_1}{C_2} \right)_a = \left( \frac{C_1}{C_2} \right)_b$$

$$\frac{703 - x}{4} = \frac{889 - x}{180}$$

da qui ricavo  $x = 698,77$  ‰ di  $^{87}\text{Sr}$  originale rispetto allo  $^{86}\text{Sr}$ .

Prima di procedere è necessario calcolare k che si ottiene introducendo il tempo di dimezzamento  $t_{1/2} = 4,8 \cdot 10^{10}$  anni nell'equazione cinetica:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = kt \quad \text{con } t = t_{1/2} \text{ ottengo per definizione } C_1 = 2C_2 \text{ e l'equazione precedente diventa:}$$

$$\ln \frac{2C_2}{C_2} = kt_{1/2} \quad \text{cioè:} \quad \ln 2 = kt_{1/2} \quad \text{da cui:} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

A questo punto posso risolvere l'equazione cinetica per ricavare t.

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} t \quad \text{da cui:} \quad t = \ln \frac{C_1}{C_2} \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \quad \text{sostituendo:} \quad t = \ln \frac{190}{180} \frac{4,8 \cdot 10^{10}}{\ln 2}$$

da cui si ricava  $t = 3,8 \cdot 10^9$  anni.

La roccia lunare si è quindi formata 3,8 miliardi di anni fa.

Soluzione proposta da Mauro Tonellato  
ITIS Natta di Padova

## Problema 2) Nuotare in apnea

c)  $MM_{\text{aria}} = MM_{\text{azoto}} \cdot \chi_{\text{azoto}} + MM_{\text{ossigeno}} \cdot \chi_{\text{ossigeno}} = (28.02 \cdot 0.79 + 32.00 \cdot 0.21) \text{ u} = 28.86 \text{ u}$

d)  $Z_{\text{surface}} = p / (2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T)^{1/2} =$   
 $= 101300 \text{ Pa} / (2\pi \cdot 28.86 \text{ u} \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{u}^{-1} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 288 \text{ K})^{1/2} =$   
 $= 101300 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} / (1,197 \cdot 10^{-45} \text{ N} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{N} \cdot \text{m})^{1/2} = 2.93 \cdot 10^{27} \text{ urti} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $Z = Z_{\text{surface}} \cdot S \cdot t = 2.93 \cdot 10^{27} \text{ urti} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 75 \text{ m}^2 \cdot 5 \text{ s} = 1.10 \cdot 10^{30} \text{ urti}$

e)  $m = \rho \cdot A \cdot d$  dove  $\rho$  = densità

f)  $F_{\text{peso}} = m \cdot g = \rho \cdot A \cdot d \cdot g$   
 $\Delta p = F_{\text{peso}} / A = \rho \cdot d \cdot g / A = \rho \cdot g \cdot d = \gamma \cdot d$  dove  $\gamma$  = peso specifico

g)  $\Delta p = \rho \cdot g \cdot d \Rightarrow d = \Delta p / (\rho \cdot g)$  se  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$  (acqua)  
 $d = \Delta p / (\rho \cdot g) = 20 \text{ atm} \cdot 101300 \text{ Pa} \cdot \text{atm}^{-1} / (1000 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 9.8 \text{ m/s}^2) =$   
 $= 2.026 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} / 9800 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 207 \text{ m}$

(per l'acqua marina  $\rho = 1008 \div 1030 \text{ kg/m}^3$ )

Soluzione proposta da Vincenzo Laterza  
allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

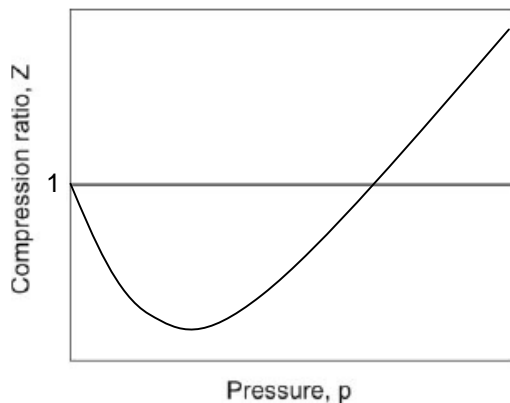
### Problema 3) Gas ideali e non proprio ideali

- a) i) la pressione raddoppia  
ii) la pressione dimezza  
la pressione raddoppia  
la pressione aumenta leggermente

- b) A forza approssimativamente nulla  $F = -dV/dr \approx 0$  ( $dV \approx 0$ )  
B forza attrattiva  $F = -dV/dr < 0$  ( $dV > 0$ )  
C forza nulla  $F = -dV/dr = 0$  ( $dV = 0$ )  
D forza repulsiva  $F = -dV/dr > 0$  ( $dV < 0$ )

- c)  $Z = 1$  non vi sono forze intermolecolari, il gas reale si comporta come un gas ideale  
 $Z < 1$  prevalgono le forze attrattive, sulle repulsive, per cui  $V_m < V_m^\circ$   
 $Z > 1$  prevalgono le forze repulsive, sulle attrattive, per cui  $V_m > V_m^\circ$

d)



Osservazione:

La retta è per  $Z = 1$   
(non  $Z = 0$  come nella traccia)

Per basse pressioni, la distanza fra le particelle è elevata (per cui prevalgono le forze attrattive sulle repulsive  $Z < 1$ );

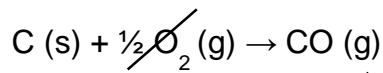
Per alte pressioni, la distanza fra le particelle è bassa (per cui prevalgono le forze repulsive sulle attrattive  $Z > 1$ ).

Per  $P \rightarrow 0$  il gas si comporta come un gas ideale ( $Z = 1$ ), e vi è un valore di pressione per cui le forze attrattive e repulsive sono della stessa intensità (uguali in modulo ma opposte) e quindi  $Z = 1$ .

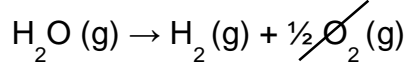
Soluzione proposta da Vincenzo Laterza  
allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

#### Problema 4) Gassificazione del carbone

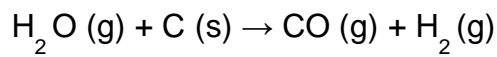
a) Usando la legge di Hess



$$\Delta_r H^\circ = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



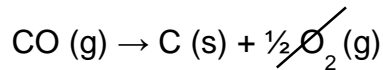
$$\Delta_r H^\circ = 241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



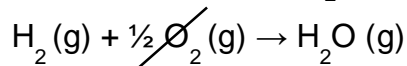
---

$$\Delta_r H^\circ = 131.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

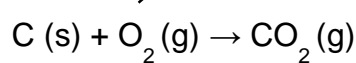
b) Usando la legge di Hess



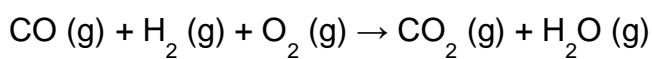
$$\Delta_r H^\circ = 110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



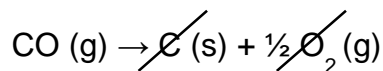
$$\Delta_r H^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



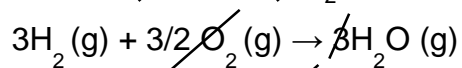
---

$$\Delta_r H^\circ = -524.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

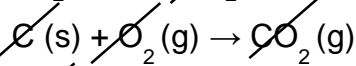
c) Usando la legge di Hess



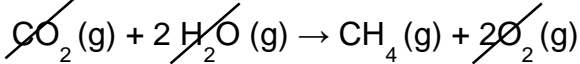
$$\Delta_r H^\circ = 110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



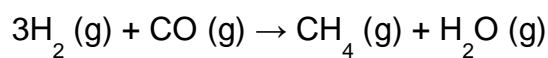
$$\Delta_r H^\circ = -725.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = 802.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



---

$$\Delta_r H^\circ = -205.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Soluzione proposta da Vincenzo Laterza  
allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

### Problema 5) Preparazione industriale dell'idrogeno

a)  $\Delta H^\circ = 205.7 \text{ KJ/mol}$

$\Delta S^\circ = 0.2147 \text{ KJ/mol}$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 141.72 \text{ KJ/mol}$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$  quindi  $K_p = 1.4 \cdot 10^{-25}$

b) Dalla nota formulazione matematica dell'isobara di Van't Hoff:

$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2$ , notiamo che all'aumentare della temperatura essendo il termine di destra positivo (essendo  $\Delta H^\circ > 0$ ), sarà positivo pure  $d \ln K_p$ , e quindi si ha un aumento della  $K_p$ ; in maniera analoga, se si diminuisce la  $t$ , la reazione si sposta a sinistra.

Non a caso, come si afferma dopo, la reazione industriale è fatta ad alte temperature.

c) La percentuale in volume è definita così:  $V_{\text{sostanza}} / V_{\text{totale}}$  ( $V_{\text{sostanza}}$  corrisponde al volume del recipiente che il gas dovrebbe occupare da solo per esercitare una pressione  $P$ , pari a quella totale)  $n_{\text{sost}} R T \cdot 1 / P_{\text{tot}} \cdot P_{\text{tot}} \cdot 1 / n_{\text{tot}} R T$ . Quindi la percentuale in volume corrisponde alla frazione molare, cioè:  $\% V = X_{\text{sost}} \cdot 100$

Ho trovato un modo più comodo per lavorare con le frazioni molari

$X_{\text{CH}_4} = X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2/100 = 0.002$

$X_{\text{CO}} = 0.249 \quad X_{\text{H}_2} = 0.747$

$K_x = (0.747)^3 \cdot (0.249) / (0.002)^2 = 25948$

Ricordando che  $K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$  (con  $P$  uguale a 1, perché siamo a  $p$  atmosferica) = 25948

d) Integrando la legge sopra scritta  $d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2$ , otteniamo

$\ln(K_{p2}/K_{p1}) = \Delta H/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$ , ponendo  $K_{p2} = 25948$ ,  $K_{p1} = 1.4 \cdot 10^{-25}$ ,  $T_1 = 298 \text{ K}$ ,  $\Delta H = 205700$ , otteniamo  $T_2 = 1580 \text{ K}$ .

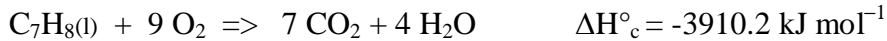
Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

### Problema 6) Legami nel dibenzile (1<sup>a</sup> soluzione)

Riassumiamo tutti i dati a disposizione:

$$\Delta H^{\circ}_f \text{CO}_2(\text{g}) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



**a.(i)** Dall'equazione di combustione abbiamo che:

$$\Delta H^{\circ}_c = 4 \Delta H^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 7 \Delta H^{\circ}_f \text{CO}_2(\text{g}) - 9 \Delta H^{\circ}_f \text{O}_2(\text{g}) - \Delta H^{\circ}_f \text{C}_7\text{H}_8(\text{l})$$

$$-3910.2 = 4(-285.8) + 7(-393.5) - 9(0) - \Delta H^{\circ}_f \text{C}_7\text{H}_8(\text{l})$$

$$\text{Da cui } \Delta H^{\circ}_f \text{C}_7\text{H}_8(\text{l}) = 12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**a.(ii)** Dalla reazione pirolitica abbiamo che

$$\Delta H^{\circ}_d \text{C}_7\text{H}_8(\text{g}) = \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{\text{at}} \text{H}_2 + \Delta H^{\circ}_f \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^*(\text{g}) - \Delta H^{\circ}_f \text{C}_7\text{H}_8(\text{g})$$

$$378.4 = \frac{1}{2}(436) + \Delta H^{\circ}_f \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^*(\text{g}) - (12.5 + 38)$$

$$\Delta H^{\circ}_f \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^*(\text{g}) = 210.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**b.(i)** Sapendo che  $\Delta S^{\circ}_{\text{vap}} \text{toluene} = 99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\text{Dalla relazione } \Delta G^{\circ}_{\text{vap}} = \Delta H^{\circ}_{\text{vap}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{vap}} \text{ otteniamo } 38 - 298(0,099) = 8,498 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**b.(ii)**  $\Delta G^{\circ}_{\text{vap}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$  ma  $K_{\text{eq}}$  per la nostra reazione corrisponde alla pressione del toluene gassoso, e quindi alla sua tensione di vapore.

$$\ln K_{\text{eq}} = -\Delta G^{\circ}_{\text{vap}} / RT \quad K_{\text{eq}} = P = 0.0324 \text{ atm. Quindi il toluene a } 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ è un liquido.}$$

**b.(iii)** Alla  $T_{\text{eb}}$  avviene il passaggio di stato, liquido e vapore sono in equilibrio ( $\Delta G^{\circ}_{\text{vap}} = 0$ )

$$\Delta G^{\circ}_{\text{vap}} = \Delta H^{\circ}_{\text{vap}} - T_{\text{eb}} \Delta S^{\circ}_{\text{vap}} = 0 \quad T_{\text{eb}} \Delta S^{\circ}_{\text{vap}} = \Delta H^{\circ}_{\text{vap}} \quad T_{\text{eb}} = \Delta H^{\circ}_{\text{vap}} / \Delta S^{\circ}_{\text{vap}}$$

$$T_{\text{eb}} = 38 / 0,099 = 383,8 \text{ K} \quad T_{\text{eb}} = 384 \text{ K} = 111 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

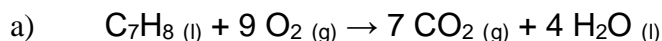
**c)** Data la reazione  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2(\text{g}) \Rightarrow 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^*(\text{g})$

$$\Delta H^{\circ}_d \text{dibenzile}(\text{g}) = 2 \Delta H^{\circ}_f \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^*(\text{g}) - \Delta H^{\circ}_f \text{dibenzile}(\text{g})$$

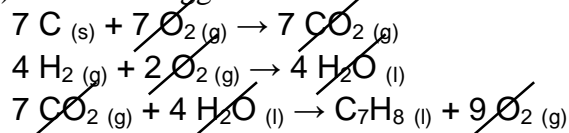
$$\Delta H^{\circ}_d \text{dibenzile}(\text{g}) = 2(210.9) - 143.9 = 277.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

**Problema 6) Legami nel dibenzile (2<sup>a</sup> soluzione)**



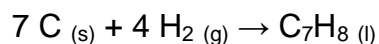
i) Usando la legge di Hess



$$\Delta H^\circ = 7 \Delta_f H^\circ = -2754.5 \text{ kJ}$$

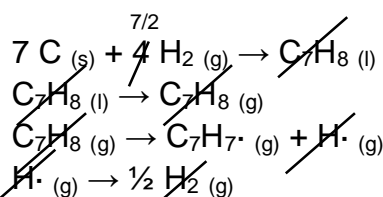
$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ = -1143.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -\Delta_c H^\circ = 3910.2 \text{ kJ}$$



$$\Delta_f H^\circ = 12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ii) Usando la legge di Hess

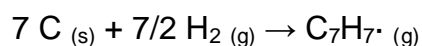


$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ = 12.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta_{vap} H^\circ = 38.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta_{b.d.} H^\circ = 378.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = -\frac{1}{2} \Delta_{at} H^\circ = -218.0 \text{ kJ}$$



$$\Delta_f H^\circ = 210.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) i)  $\Delta_{vap} G^\circ = \Delta_{vap} H^\circ - T \cdot \Delta_{vap} S^\circ = 3.80 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 99.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8498 \text{ J}$

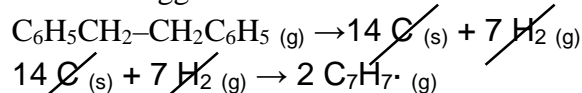
ii) liquido in condizioni standard

iii) durante il passaggio di stato  $\Delta G^\circ = 0$

$$\text{per cui } 0 = \Delta_{vap} H^\circ - T_{eb} \cdot \Delta_{vap} S^\circ$$

$$\text{e quindi } T_{eb} = \Delta_{vap} H^\circ / \Delta_{vap} S^\circ = 3.80 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} / 99.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 384 \text{ K} = 111 \text{ }^\circ\text{C}$$

c) Usando la legge di Hess



$$\Delta H^\circ = -\Delta_f H^\circ = -143.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ = 421.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta_{b.d.} H^\circ = 277.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Soluzione proposta da Vincenzo Laterza  
allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

### Problema 7) Chimica interstellare

a)  $d[\text{NH}^+] / dt = K_1 [\text{N}^+] [\text{H}_2] - K_2 [\text{NH}^+] [\text{H}_2] = 0,$

da cui  $[\text{NH}^+] = K_1 [\text{N}^+] [\text{H}_2] / K_2 [\text{H}_2] = K_1 [\text{N}^+] / K_2.$

Applicando l'approssimazione dello stato stazionario anche per gli altri ioni otteniamo:

$$[\text{NH}_2^+] = K_2 [\text{NH}^+] / K_3 = K_1 [\text{N}^+] / K_3;$$

$$[\text{NH}_3^+] = K_3 [\text{NH}_2^+] / K_4 = K_1 [\text{N}^+] / K_4$$

$$[\text{NH}_4^+] = K_4 [\text{NH}_3^+] [\text{H}_2] / [\text{e}^-] (K_5 + K_6) = K_1 [\text{N}^+] [\text{H}_2] / [\text{e}^-] (K_5 + K_6)$$

b)  $d[\text{NH}_3] / dt = K_5 [\text{NH}_4^+] [\text{e}^-]$

$$= K_5 [\text{e}^-] K_1 [\text{N}^+] [\text{H}_2] / [\text{e}^-] (K_5 + K_6)$$

$$= [K_5 K_1 / (K_5 + K_6)] [\text{N}^+] [\text{H}_2]$$

dove  $K_5 K_1 / (K_5 + K_6)$  costituisce la costante globale.

c) L'energia di attivazione rappresenta la barriera di energia che separa i reagenti dallo stato di transizione della reazione, serve per rompere i legami che devono reagire nelle molecole di partenza e quindi rappresenta la minima energia che le molecole devono possedere per dare vita alla reazione. Fino alla formazione del complesso attivato si ha un aumento dell'energia potenziale che, dopo aver raggiunto il massimo, comincia a diminuire per condurre ai prodotti.

d) Se la reazione tra uno ione e una molecola non mostra dipendenza dalla temperatura, questo significa che l'energia di attivazione è praticamente zero come si ricava dalla relazione di Arrhenius

$$k = A e^{(-E_a / RT)}$$

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT)$$

$$d \ln k / dT = E_a / RT^2$$

$$E_a = [d \ln k / dT] RT^2 = 0 \quad RT^2 = 0$$

In questo caso la velocità di reazione è limitata solo dalla velocità di diffusione.

e) Se questa relazione è valida anche nelle condizioni interstellari dove la temperatura è di pochi Kelvin, questo ha come conseguenza che reazioni ione molecola che procedono con energia di attivazione quasi zero possono essere molto veloci nonostante la temperatura molto bassa ed essere limitate solo dalla velocità di diffusione delle molecole.

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008



### Problema 8) Semplice teoria della collisione

a) L'equazione di Arrhenius  $K = A e^{-E_a/RT}$  può essere riscritta in forma logaritmica e diventa  $\ln K = -E_a/R \cdot 1/T + \ln A$ ; quest'ultima non è altro che l'equazione di una retta.

Invece di disegnare la retta, si possono calcolare vari valori di  $E_a$  dalla seguente equazione:

$$\ln K_2/K_1 = E_a/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2) \quad \text{e poi farne un valore mediato.}$$

A me viene un valore di circa 8900 j/mol.

b) Notiamo che questa assomiglia moltissimo all'equazione di Arrhenius, infatti il termine prima di quello esponenziale si può considerare pressoché costante al variare della temperatura (perché T è sotto radice), e quindi questo termine diventa A.

$\sigma$  rappresenta la sezione d'urto, ossia l'area in cui si verifica l'urto fra le molecole (che è un fatto necessario, ma non sufficiente affinché avvenga la reazione). Considerando due molecole diverse, la sezione d'urto vale  $\pi d^2$ , con  $d = d_A + d_B$ .

La K, e quindi la velocità di reazione, esprime il numero di urti nell'unità di volume;

$V = \sigma \cdot L$  con L che rappresenta la lunghezza percorsa nell'unità di tempo, ossia la velocità media delle molecole, che è rappresentata dall'espressione sotto radice, che deriva dalla distribuzione delle velocità di Maxwell.

Perché avvenga la reazione, non solo si deve verificare l'urto, ma tale urto deve essere pure efficace, ossia la molecola deve possedere un'energia cinetica sufficiente a superare l'energia di attivazione; il numero di urti efficaci è espresso tramite il fattore della distribuzione di Boltzmann  $e^{-E_a/RT}$ .

c) Bisogna stare molto attenti per quanto riguarda le unità di misura.

Innanzitutto  $E_a$  va posta uguale al valore determinato in a), ossia  $E_a = 8900 \text{ J/mol}$ ;  $T = 400 \text{ K}$ ; poi  $1/\mu = 1/M_A + 1/M_B$ , con  $M_A$  e  $M_B$  masse molecolari espresse in Kg delle due specie.

(ossia  $1.66 \cdot 10^{-27}$  per la prima e  $4.65 \cdot 10^{-26}$  per l'altra).

Come costante cinetica utilizziamo quella a 400K stando ancora attenti all'unità di misura, infatti la devo portare in  $\text{m}^3$ .

$$K = 2.83 / 10^{12} \cdot 10^{-6} = 2.83 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ molecola}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{così facendo ottengo } \sigma = 1.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2.$$

Questo valore è minore del valore  $4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ .

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

**Problema 9) Hinshelwood, meccanismo delle reazioni ad alta T**

Per comodità, invece di scrivere CH<sub>3</sub>CHO scriverò [A].

a) La prima è una reazione di inizio; la 2, 3, 4, 5 sono reazioni di propagazione, mentre l'ultima è ovviamente di terminazione.

b) L'approssimazione dello stato stazionario afferma che la velocità di variazione complessiva della specie in esame è nulla.

$$d[\text{HCO}^*] / dt = K_1[A] - K_4[\text{HCO}^*] = 0, \quad \text{da cui } [\text{HCO}^*] = K_1/K_4 \cdot [A]$$

$$d[\text{H}^*] / dt = K_4[\text{HCO}^*] - K_5[\text{H}^*][A] = 0, \quad \text{e sfruttando il risultato ottenuto sopra } [\text{H}^*] = K_1/K_5$$

$$d[\text{CH}_3^*] / dt = K_1[A] - K_2[\text{CH}_3^*][A] + K_3[\text{CH}_3\text{CO}^*] - 2 K_6[\text{CH}_3^*]^2 = 0$$

$$d[\text{CH}_3\text{CO}^*] / dt = K_2[\text{CH}_3^*][A] - K_3[\text{CH}_3\text{CO}^*] + K_5[\text{H}^*][A] = 0$$

Sommando queste due equazioni e isolando otteniamo

$$[\text{CH}_3^*] = K_1^{0.5} [A]^{0.5} / K_6^{0.5}$$

Sostituendo l'espressione sopra trovata in una delle due ultime equazioni, dopo semplici passaggi algebrici, otteniamo la formula per l'ultimo radicale:

$$[\text{CH}_3\text{CO}^*] = (K_2 K_1^{0.5}) / (K_6^{0.5} K_3) [A]^{1.5} + (K_1/K_3) [A]$$

Come si potrà notare, le concentrazioni di tutti i radicali sono state espresse solo in termini delle costanti e dell'etanale, A. Tutto ciò è propedeutico all'esercizio successivo.

c)  $d[A] / dt = -K_1[A] - K_2[\text{CH}_3^*][A] - K_5[\text{H}^*][A]$ , sostituendo ai radicali le espressioni sopra ottenute abbiamo che  $d[A] / dt = -2 K_1[A] - K_2[A]^{1.5} K_1^{0.5}/K_6^{0.5}$

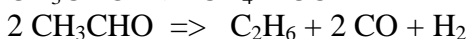
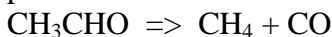
$$d[\text{CH}_4] / dt = K_2[\text{CH}_3^*][A] = K_2[A]^{1.5} K_1^{0.5}/K_6^{0.5}$$

$$d[\text{C}_2\text{H}_6] / dt = K_6[\text{CH}_3^*]^2 = K_1[A]$$

$$d[\text{H}_2] / dt = K_5[\text{H}^*][A] = K_1[A].$$

$$d[\text{CO}] / dt = K_3[\text{CH}_3\text{CO}^*] + K_4[\text{HCO}^*] = 2 K_1[A] + K_2[A]^{1.5} K_1^{0.5}/K_6^{0.5}$$

d) Osservando le relazioni delle velocità scritte nell'es. sopra, emergono due possibili dissociazioni per l'etanale:



Per la prima, la velocità della reazione corrisponde alla velocità di formazione del metano ossia  $K_2[A]^{1.5} K_1^{0.5} / K_6^{0.5}$ , quindi l'ordine rispetto ad A per la prima equazione è 1.5.

Per la seconda, la velocità della reazione corrisponde alla velocità di formazione dell'idrogeno (o dell'etano, infatti non a caso sono uguali), ossia  $K_1[A]$ , quindi l'ordine rispetto ad A per la seconda equazione è 1.

Considerando che una definizione generale dell'energia di attivazione è la seguente:

$E_a = RT^2 d \ln K / dT$  (per riprova basta integrare la precedente equazione in forma indefinita, ottenendo  $\ln K = \text{costante} - E_a / RT$ , e ponendo la costante =  $\ln A$ , otteniamo  $\ln K = \ln A - E_a/RT$ , che non è altro che l'equazione di Arrhenius scritta in forma logaritmica.)

Considerando per es, che per la prima equazione la  $K = K_2 K_1^{0.5} / K_6^{0.5}$

$$\text{Otteniamo quindi } E_a = RT^2 d(\ln K_2 K_1^{0.5} / K_6^{0.5}) / dT = RT^2 (d \ln K_2 / dT + 0.5 d \ln K_1 / dT - 0.5 d \ln K_6 / dT) = E_{a2} + 0.5 E_{a1} - 0.5 E_{a6} = 187$$

Analogamente per la seconda reazione l'energia di attivazione varrà semplicemente  $E_{a1} = 358$ .

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

### Problema 10) Cinetica enzimatica



#### Domanda A)

(i) velocità di formazione di ES  $v_1 = k_1 [E] [S]$

(ii) velocità di formazione di P  $v_2 = k_2 [ES]$

#### Domanda B) Trovare un'espressione per [ES]

Dato che  $[E_0] = [E] + [ES]$  e dato  $K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$

Il sistema si trova in stato stazionario, quindi [ES] è costante nel tempo, cioè la velocità di formazione di [ES] è uguale alla sua velocità di distruzione.

$$v_1 = v_{-1} + v_2$$

$$k_1 [E] [S] = k_{-1} [ES] + k_2 [ES] \quad \text{dato che } [E] = [E_0] - [ES] \quad \text{si ha:}$$

$$k_1 ([E_0] - [ES]) [S] = [ES] (k_{-1} + k_2)$$

$$k_1 [E_0] [S] - k_1 [ES] [S] = [ES] (k_{-1} + k_2)$$

$$k_1 [E_0] [S] = [ES] (k_{-1} + k_2 + k_1 [S])$$

$$[ES] = \frac{k_1 [E_0] [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad \text{Dividendo per } k_1 \text{ numeratore e denominatore:}$$

$$[ES] = \frac{[E_0] [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad [ES] = \frac{[E_0] [S]}{K_m + [S]}$$

#### Domanda C) Trovare un'espressione per la velocità di formazione di P

Data l'espressione trovata prima  $v_2 = k_2 [ES]$  sostituendo [ES] si ottiene:

$$v_2 = \frac{k_2 [E_0] [S]}{K_m + [S]}$$

**Domanda D)** dato che quando tutto l'enzima è legato al substrato si ottiene la massima velocità di reazione  $v_{\max} = k_2 [E_0]$  si ha quindi

$$v_2 = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad \text{che rappresenta l'equazione di Michaelis Menten}$$

#### Domanda E)

la velocità di reazione iniziale è calcolata considerando lineare l'andamento della velocità nei primi secondi e calcolando un coefficiente di estinzione molare di  $9 \cdot 10^{-3} \text{ Abs}/\mu\text{M}$

(200 $\mu\text{M}$ )	86,0 $\Delta\text{Abs/s}$	$v = 9,56 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$
(150 $\mu\text{M}$ )	75,5 $\Delta\text{Abs/s}$	$v = 8,39 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$
(100 $\mu\text{M}$ )	67,3 $\Delta\text{Abs/s}$	$v = 7,48 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$
(80 $\mu\text{M}$ )	63,0 $\Delta\text{Abs/s}$	$v = 7,00 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$
(60 $\mu\text{M}$ )	55,0 $\Delta\text{Abs/s}$	$v = 6,11 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$
(40 $\mu\text{M}$ )	39,3 $\Delta\text{Abs/s}$	$v = 4,37 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$
(20 $\mu\text{M}$ )	31,5 $\Delta\text{Abs/s}$	$v = 3,50 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$

**Domanda F) Trasformare l'equazione D) nella forma  $y = mx + q$**

$$v_2 = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad \text{trasformando questa equazione nel reciproco si ottiene:}$$

$$\frac{1}{v_2} = \frac{K_m + [S]}{v_{\max} [S]} \quad \text{da cui:}$$

$$\frac{1}{v_2} = \frac{K_m}{v_{\max} [S]} + \frac{[S]}{v_{\max} [S]} \quad \text{si ottiene infine:}$$

$$\frac{1}{v_2} = \frac{K_m}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}} \quad \text{questa equazione è conosciuta come equazione dei doppi reciproci}$$

**Domanda G) Determinare  $K_m$  e  $v_{\max}$**

Si devono calcolare i reciproci di ogni concentrazione e di ogni velocità date al punto E) e si devono porre in un grafico.

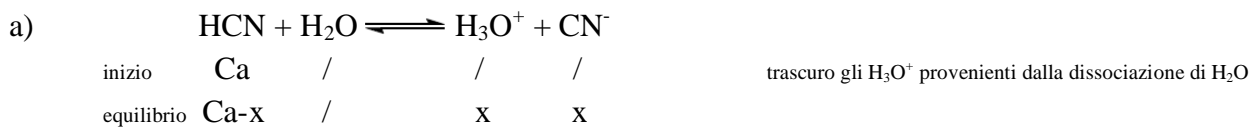
Il campione più diluito si discosta lievemente nei valori e fornisce  $v_{\max} = 11,8 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$

Utilizzando per il calcolo i valori di  $40 \mu\text{M}$  e  $200 \mu\text{M}$  tra i quali l'andamento è più lineare, si ottiene  $v_{\max} = 12,8 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$  e  $K_m = 69,2 \mu\text{M}$

Il valore di velocità è espresso così per poterlo più facilmente confrontare con quelli dati al punto E)

Soluzione proposta da Mauro Tonellato  
ITIS Natta di Padova

**Problema 11) Acido cianidrico (1<sup>a</sup> soluzione)**

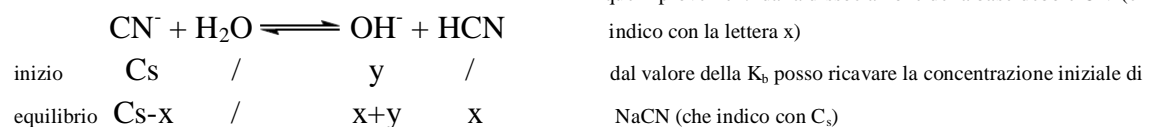


$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{(\text{Ca}-x)} \approx \frac{x^2}{\text{Ca}} \quad \text{trascuro } x \text{ rispetto Ca}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot \text{Ca}} = \sqrt{4.93 \cdot 10^{-10} \cdot 1.00} = 2.22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

(le approssimazioni precedenti sono valide)

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10} 2.22 \cdot 10^{-5} = 4.65$$



$$y = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.40} = 3.98 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$(x+y) = [\text{OH}^-] = 10^{-(14.00-7.40)} = 2.512 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$x = [\text{HCN}] = 2.512 \cdot 10^{-7} \text{ M} - 3.98 \cdot 10^{-8} \text{ M} = 2.114 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

quindi

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x \cdot (x+y)}{C_s - x} \Rightarrow C_s = \frac{K_a \cdot x \cdot (x+y)}{K_w} + x$$

$$C_s = \frac{4.93 \cdot 10^{-10} \cdot 2.114 \cdot 10^{-7} \cdot 2.512 \cdot 10^{-7}}{1.00 \cdot 10^{-14}} + 2.114 \cdot 10^{-7} = 2.140 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$m = n \cdot \text{MM} = C_s \cdot V \cdot \text{MM} = 2.140 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} / 10 \text{ L} / 49.01 \text{ g/mol} = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 0.105 \text{ mg}$$

$$[\text{CN}^-] = C_s - x = 2.140 \cdot 10^{-7} \text{ M} - 2.114 \cdot 10^{-7} \text{ M} = 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = C_s = 2.140 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Soluzione proposta da Lorizio-Recchia-Secondo allievi dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

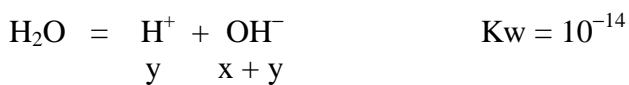
**Problema 11) Acido cianidrico** (2<sup>a</sup> soluzione)

a) Considerando la dissociazione :



All'equilibrio avremo  $\text{HCN} = \text{C}-x$ ,  $\text{H}^+ = \text{CN}^- = x$   $K_a = x^2 / (\text{C}-x)$  trascurando la  $x$  al denominatore, otteniamo  $[\text{H}^+] = (K_a \text{C})^{0.5} = 2.22 \cdot 10^{-5}$  da cui  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4.65$

b) Abbiamo a che fare con un pH prossimo alla neutralità (7.40) e quindi con una concentrazione di ioni (in particolare  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ ) molto bassa. Mentre nell'esercizio precedente l'idrolisi dell'acqua è stata trascurata, qui ne dobbiamo tenere conto e quindi impostiamo un sistema:



dove ho indicato con  $y$  la quantità di  $\text{OH}^-$  proveniente dall'acqua e con  $x$  la quantità proveniente dall'idrolisi basica del cianuro.

$$\begin{array}{l} \text{Calcolo :} \\ y = 10^{-7.40} = 3.981 \cdot 10^{-8} \quad (\text{H}^+) \\ x + y = 10^{-(14-7.4)} = 2.512 \cdot 10^{-7} \quad \text{da cui ricavo} \quad x = 2.11378 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

Adesso, considero la reazione di idrolisi basica del cianuro

$$\begin{array}{l} K_b = x(x + y) / (\text{C} - x) \\ \text{C} = (x(x + y) / K_b) + x \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{ottengo:} \\ \text{C} = 2.140 \cdot 10^{-7}. \end{array}$$

Tutti i dati che ho calcolato sono in concentrazioni molari, e riassumendo:

$$\begin{array}{l} [\text{H}^+] = 3.981 \cdot 10^{-8}; [\text{OH}^-] = 2.512 \cdot 10^{-7}; [\text{HCN}] = 2.11378 \cdot 10^{-7}; \\ [\text{CN}^-] = 2.62 \cdot 10^{-9}; [\text{Na}^+] = 2.140 \cdot 10^{-7}. \end{array}$$

In 10 L abbiamo introdotto quindi  $2.140 \cdot 10^{-7} \cdot 10 = 2.140 \cdot 10^{-6}$  moli di NaCN che corrispondono a  $1.05 \cdot 10^{-4}$  g di NaCN.

Il calcolo svolto è privo di qualsiasi tipo di approssimazione, per verificare il risultato potremmo fare il bilancio di carica e vedremmo che viene soddisfatto. Inoltre, viste le basse concentrazioni, è più che lecito trascurare i coefficienti di attività.

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

**Problema 12) Elettrochimica del cloro (1<sup>a</sup> soluzione)**

a) Utilizzeremo le seguenti reazioni:



Uguagliamo adesso i due potenziali che si ottengono sfruttando l'equazione di Nerst:

$$E_1 = E_2$$

$$E^\circ_1 + 0.059/2 \log [\text{ClO}_4^-] / [\text{ClO}_3^-] [\text{OH}^-]^2 = E^\circ_2 + 0.059/2 \log [\text{ClO}_4^-] [\text{H}^+]^2 / [\text{ClO}_3^-]$$

Otteniamo che

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0.059/2 \log [\text{H}^+]^2 [\text{OH}^-]^2 = 0.059/2 \log K_w^2 = -0.83 \quad \text{da cui} \quad K_w = 8.55 \cdot 10^{-15}$$

b) In soluzione acida la reazione è la seguente :



Per calcolare  $E^\circ_3$  sfruttiamo ovviamente le equazioni in cui compaiono HOCl,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  ossia le ultime due nella tabella dell'ambiente acido.

$$E^\circ_3 = 1.36 - 1.63 = -0.27 \text{ V} \quad \Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad (\text{con } n=1) = 26055 \text{ J/mole}$$

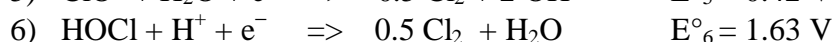
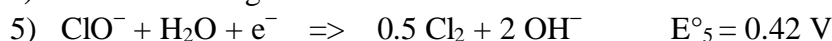
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{da cui} \quad K_{\text{eq}} = 2.7 \cdot 10^{-5}.$$

In soluzione basica la reazione è la seguente:



Analogamente troviamo che la  $K_{\text{eq}}$  vale  $8 \cdot 10^{15}$ .

c) Sfruttiamo le seguenti reazioni:



In una soluzione questi due potenziali sono uguali (perché alla fine vedono al loro interno le stesse specie o comunque specie che sono in equilibrio fra loro).

$$E^\circ_5 + 0.059 \log [\text{ClO}^-] / [\text{Cl}_2]^{0.5} [\text{OH}^-]^2 = E^\circ_6 + 0.059 \log [\text{HOCl}] [\text{H}^+] / [\text{Cl}_2]^{0.5}$$

con alcuni semplici passaggi matematici, e ricordando che  $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$

$$E^\circ_6 - E^\circ_5 = 0.059 \log K_a / K_w^2 \quad \text{da cui} \quad K_a = 3.2 \cdot 10^{-8}$$

d)  $[\text{H}^+] = 10^{-7.5}$   $[\text{HOCl}] + [\text{ClO}^-] = 0.0002 \text{ M}$ , inoltre avremo che

$$3.2 \cdot 10^{-8} / 10^{-7.5} = [\text{ClO}^-] / [\text{HOCl}] = 1.02$$

$$\text{Quindi} \quad [\text{ClO}^-] = 1.01 \cdot 10^{-4} \quad [\text{HOCl}] = 9.9 \cdot 10^{-5}.$$

Possiamo utilizzare ugualmente la reazione 5 o la reazione 6 (indipendentemente dal fatto che il pH sia 7.5), a dimostrazione del fatto che queste due reazioni sono molto simili.

Sfruttiamo per esempio la 6 e applichiamo l'equazione di Nerst:

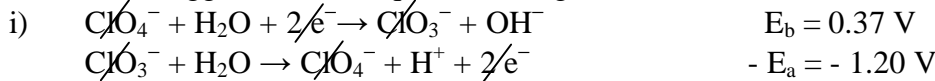
$$E = E^\circ_6 + 0.059 \log (9.9 \cdot 10^{-5}) (10^{-7.5}) = 0.95 \text{ V}$$

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

**Problema 12) Elettrochimica del cloro (2^ soluzione)**

a)  $Ox + n e^- \rightarrow Red$  semireazione scritta nel verso della riduzione  
 $E_{[Ox]/[Red]} = E_{[Ox]/[Red]}^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$  se T = 298 K e trasformando il logaritmo da naturale e decimale  
 $E_{[Ox]/[Red]} = E_{[Ox]/[Red]}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \cdot \log \frac{[Red]}{[Ox]}$

b) Usando la legge di Hess, in quanto E è legato al ΔG

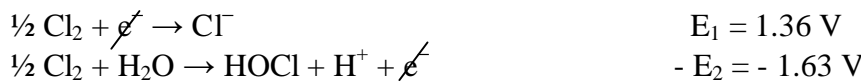


$$E = (E_b^{\circ} - E_a^{\circ}) - \frac{0.0591}{2} \cdot \log \frac{[ClO_3^-][OH^-]^2 \cdot [ClO_4^-][H^+]^2}{[ClO_4^-][ClO_3^-]} = (E_b^{\circ} - E_a^{\circ}) - \frac{0.0591}{2} \cdot \log [OH^-]^2 [H^+]^2$$

All'equilibrio E = 0 (poiché ΔG = 0)

$$E = (E_b^{\circ} - E_a^{\circ}) - \frac{0.0591}{2} \cdot \log K_w^2 \Rightarrow K_w = 10^{\frac{(E_b^{\circ} - E_a^{\circ})}{0.0591}} = 10^{\frac{-0.83 V}{0.0591 V}} = 9.0 \cdot 10^{-15}$$

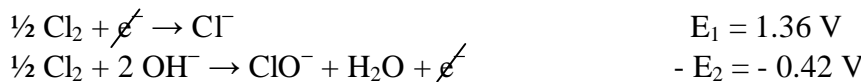
ii) in ambiente acido



Con un ragionamento analogo al precedente

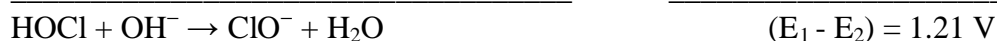
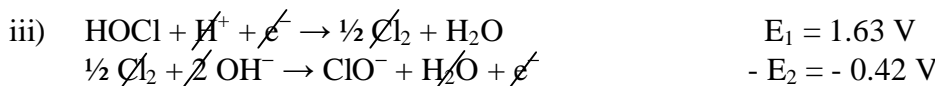
$$K_{eq} = 10^{\frac{(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0.0591}} = 10^{\frac{-0.27 V}{0.0591 V}} = 2.7 \cdot 10^{-5}$$

in ambiente basico



Con un ragionamento analogo al precedente

$$K_{eq} = 10^{\frac{(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0.0591}} = 10^{\frac{0.94 V}{0.0591 V}} = 8.0 \cdot 10^{15}$$



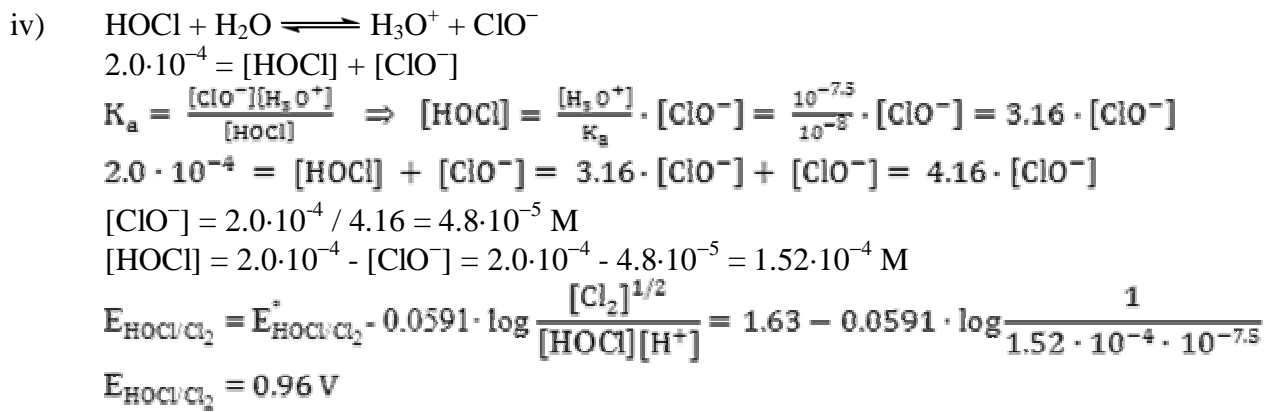
$$E = (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) + 0.0591 \cdot \log \frac{[Cl_2]^{\frac{1}{2}}}{[HOCl][H^+]} \cdot \frac{[ClO^-]}{[Cl_2]^{\frac{1}{2}}[OH^-]^2}$$

$$E = (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) + 0.0591 \cdot \log \frac{[ClO^-]}{[HOCl][H^+][OH^-]^2} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) + 0.0591 \cdot \log \cdot \frac{K_a}{K_w^2}$$

All'equilibrio E = 0 (poiché ΔG = 0)

$$K_a = 10^{\frac{(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0.0591}} \cdot K_w^2 = 10^{\frac{1.21 V}{0.0591 V}} \cdot (1.0 \cdot 10^{-14})^2 = 3.0 \cdot 10^{-8}$$



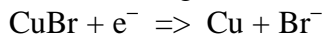


Soluzione proposta da Riccardo Laterza  
allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

### Problema 13) Solubilità del CuBr

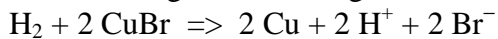
a) Dalla scrittura deduciamo che si tratta di una pila formata da un'unica cella e non da due infatti non si nota la presenza del ponte salino.

Questa cella è così costituita: una lamina di platino (anodo) dove avviene l'ossidazione dell'idrogeno a ioni  $H^+$  secondo la seguente semireazione  $H_2 \Rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$  collegata ad una lamina di rame (catodo), sulla quale è presente del CuBr e dove avviene la riduzione del rame secondo la seguente reazione:



inoltre entrambi gli elettrodi sono immersi in una soluzione di HBr.

La reazione globale è la seguente:

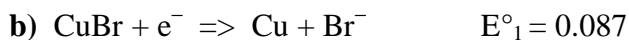


$$E_{cella} = E^\circ + 0.059/2 \log [H_2] / [H^+]^2 [Br^-]^2$$

Da notare che non ho scritto HBr perché è un acido forte e quindi completamente dissociato.

$$E_{cella} = 0.559 V \quad H_2 = 1 \quad H^+ = Br^- = 0.0001 M$$

Quindi otteniamo  $E^\circ = 0.087 V$  che corrisponde anche al potenziale standard della coppia CuBr/Cu essendo per definizione il potenziale standard della coppia  $H_2/H^+$  pari a 0.



I potenziali di queste due coppie dovranno essere uguali:

$$E^\circ_1 + 0.059 \log 1/Br^- = E^\circ_2 + 0.059 \log Cu^+ \quad \text{da cui } K_{ps} \text{ CuBr} = 4.24 \cdot 10^{-8}.$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \Delta G^\circ = 42 \text{ kJ}$$

c) L'equilibrio che dobbiamo considerare è il seguente:



$$x \quad x + 0.0001 \quad x(x + 0.0001) = 4.24 \cdot 10^{-8}.$$

con  $x = 1.62 \cdot 10^{-4}$  che corrisponde alla concentrazione del  $Cu^+$ .

Nei calcoli è stata introdotta un'approssimazione, infatti la concentrazione finale di  $Br^-$  vale  $2.62 \cdot 10^{-4}$  e non  $10^{-4}$ ; quindi questo valore andrebbe messo nell'equazione di Nerst iniziale, andrebbe ritrovata una  $K_{ps}$ , e quindi una nuova concentrazione di  $Br^-$ . Questo costituirebbe un processo iterativo, ma evidentemente non viene applicato all'esercizio.

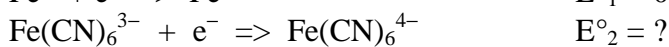
d) Raddoppiando la pressione dell'idrogeno, applicando l'equazione di Nerst si ricava

$E = 0.087 + 0.059/2 \log 2 / 10^{-16} = 0.568 V$ , il potenziale come ci si poteva aspettare aumenta, infatti si aumenta un reagente e l'equilibrio si sposta a destra.

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

### Problema 14) Equilibri elettrochimici

a) Utilizziamo queste due semireazioni:



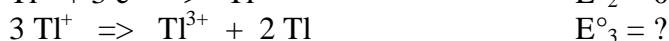
Uguagliamo i due potenziali

$$E^{\circ}_1 + 0.059 \log \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = E^{\circ}_2 + 0.059 \log \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$$
$$E^{\circ}_2 = E^{\circ}_1 + 0.059 \log K_2 / K_1 \quad (\text{con } K_2 = 10^{36,9} \text{ e } K_1 = 10^{43,9})$$
$$E^{\circ}_2 = 0.357 \text{ V}$$

b) Eseguiamo il calcolo per il tallio:



(questa reazione l'ho scritta così intenzionalmente)



Dobbiamo porre attenzione al numero di elettroni coinvolti nella reazione!

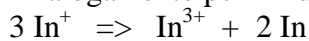
Ragioniamo in termini di  $\Delta G^{\circ}$ :

$$\Delta G^{\circ}_1 = -n F E^{\circ}_1 \quad (\text{con } n = 3) = 98430 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_2 = -n F E^{\circ}_2 \quad (\text{con } n = 3) = -208440 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_3 = \Delta G^{\circ}_1 - \Delta G^{\circ}_2 = 306870 \text{ J mol}^{-1} \quad \Delta G^{\circ}_3 = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad K_{\text{eq}} = 1.5 \cdot 10^{-54}$$

Analogamente per l'indio otteniamo



$$\Delta G^{\circ}_3 = -3 \cdot 96500 \cdot (-0.13) - [-3 \cdot 96500 \cdot (-0.34)] = -60.795 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{da cui } K_{\text{eq}} = 4.6 \cdot 10^{10}.$$

Quindi l'indio, a differenza del tallio, esiste solo in piccole quantità come  $\text{In}^{+}$  in soluzione acquosa perché si dismuta.

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

### Problema 15) Fotodissociazione del Cl<sub>2</sub>

**Domanda A)** Calcolare il tempo di volo di ioni cloro in un uno spettrometro di massa che accelera gli ioni in un campo di 3000 V lungo un percorso di 40 cm.

Gli ioni cloro acquisiscono un'energia cinetica pari a:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = e V \quad \text{da cui si può calcolare la velocità } v$$

$$v = \sqrt{\frac{2 e V}{m}}$$

dato che  $t = s / v$  si ottiene:

$$t = s \sqrt{\frac{m}{2 e V}} \quad \text{sostituendo i dati si ottiene } t = 0,4 \sqrt{\frac{35 \cdot 10^{-3}}{N} \frac{1}{2} \frac{N}{96485} \frac{1}{3000}} \quad t = 3,11 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

**Domanda B)** Calcolare la velocità di fuga degli ioni cloro visto che generano una bolla di 12,68 mm di diametro sul detector.

La distanza percorsa radialmente dagli ioni cloro è  $r = 12,68 / 2 = 6,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

La loro velocità di fuga è quindi  $v = s / t = 6,34 \cdot 10^{-3} \text{ m} / 3,11 \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad v = 2,039 \cdot 10^3 \text{ m/s}$

**Domanda C)** Sapendo che l'energia di dissociazione del legame Cl-Cl è  $243 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcolare la lunghezza d'onda della luce laser utilizzata per la fotodissociazione.

La luce del laser deve possedere un'energia in grado di dissociare il legame e di dare agli atomi di cloro l'energia cinetica osservata. Quindi:

$$E_{\text{laser}} = E_{\text{legame}} + 2 E_{\text{cinetica}} = E_{\text{legame}} + m v^2$$

$$E = \frac{243 \cdot 10^3}{N} + \frac{35 \cdot 10^{-3}}{N} (2,039 \cdot 10^3)^2 \quad E = \frac{10^3}{N} (243 + 145,5) \quad E = 64,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Applicando la relazione  $E = h \nu$  si ottiene:

$$E = h c / \lambda \quad \lambda = h c / E \quad \text{sostituendo i dati si ha:}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 300 \cdot 10^6}{64,5 \cdot 10^{-20}} \quad \lambda = 3,08 \text{ nm}$$

Soluzione proposta da Mauro Tonellato  
ITIS Natta di Padova

### Problema 16) Raffreddare col laser

a) Possiamo calcolare l'energia cinetica:

$$E = 3/2 K T = 3/2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} (273 + 600) = 1.807 \cdot 10^{-20} \text{ J / atomo.}$$

$$E = 1/2 m v^2 \quad v = (2 E / m)^{0.5} = (2 \cdot 1.807 \cdot 10^{-20} \text{ N}_A / 0.03996)^{0.5} = 738 \text{ m/s}$$

$$\text{Momento } p = m v = 6.636 \cdot 10^{-26} \text{ Kg} \cdot 738 \text{ m/s} = 4.9 \cdot 10^{-23} \text{ Kg m/s atomo} = 4.9 \cdot 10^{-23} \text{ N s}$$

b)  $\lambda = 396.96 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ;  $v = c / \lambda = 3 \cdot 10^9 \text{ m/s} \cdot 1/396.96 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 7.56 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

$$E = h v = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 7.56 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = 5 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Dall'equazione di De Broglie per il fotone (che ha massa a riposo nulla) il momento si calcola nel modo seguente:  $p = h / \lambda = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} / 396.96 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ N s}$

c) Sfruttiamo il fatto che il momento del fotone diminuisce la quantità di moto dell'atomo di una quantità pari a  $h / \lambda$  quindi:  $m v_o - h / \lambda = m v_f$  (ci si potrebbe chiedere perchè non si tiene di conto della quantità di moto del fotone riemesso, semplicemente perchè la riemissione avviene in tutte le direzioni e quindi per un numero di elettroni riemessi sufficientemente grande, si può considerare in modo probabilistico che queste quantità si annullino a vicenda, inoltre ho utilizzato il segno negativo perché l'atomo e il fotone viaggiano in direzione opposta).

Si ottiene che  $v_o - v_f = h / \lambda \text{ N}_A / m = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ N s} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / 0.03996 \text{ Kg} = 0.025 \text{ m/s}$ , che corrisponde alla diminuzione di velocità a cui si assiste ad ogni ciclo.

La variazione del momento ad ogni ciclo è pari a  $m \Delta v = 0.03996 / \text{N}_A \cdot 0.025 \text{ m/s} = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ N s}$

Possiamo considerare che alla temperatura a cui giungiamo la velocità sia pressoché nulla, quindi otteniamo il numero di fotoni  $N = v_o / \Delta v = 738 / 0.025 = 29520$  fotoni circa.

d) La configurazione elettronica del  $\text{Ca}^+$  è  $[\text{Ar}] 4s^1$ . Il momento angolare orbitale si calcola dalla seguente formula:  $[l(l+1)]^{0.5} h / 2\pi$ , dove  $l$  rappresenta il numero quantico del momento angolare; per un orbitale  $s$ , il numero quantico  $l$  vale 0, e quindi vale zero pure il momento angolare; il momento angolare di spin si calcola con una formula analoga:  $[s(s+1)]^{0.5} h / 2\pi$ , tenendo presente che per un elettrone  $s$  vale sempre 0.5, e sostituendo nella formula otteniamo che il momento angolare di spin vale  $0.866 h / 2\pi$

e) La configurazione di questo strato eccitato vale  $[\text{Ar}] 4s^0 4p^1$ . Applicando la formula precedente e tenendo presente che per un orbitale  $p$  il numero quantico di momento angolare vale 1, otteniamo che il momento angolare orbitale vale  $1.41 h / 2\pi$ .

Il momento angolare dovuto allo spin dell'elettrone mantiene lo stesso valore del precedente caso, ossia  $0.866 h / 2\pi$ .

f) Il momento angolare totale può assumere due valori:  $(l + s)$  o  $(l - s)$ , ossia  $3/2$  o  $1/2$ .

g) Ad una lunghezza d'onda di 393.48 nm, corrisponde una frequenza

$$v = c / \lambda = 3 \cdot 10^9 \text{ m/s} \cdot 1/393.48 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 7.62 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$E = h v = 5.05 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ , che è praticamente quasi uguale all'energia con cui si bombarda l'atomo.

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

**Problema 17) Determinare la forza del legame idrogeno con l’NMR**

a)  $\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{h}} X_{\text{B}} + \delta_{\text{f}} X_{\text{A}}$  (introduco le frazioni molari, e ottengo dall’espressione uno spostamento chimico mediato).

b) Sfruttando queste due equazioni:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{h}} X_{\text{B}} + \delta_{\text{f}} X_{\text{A}} \quad \text{e} \quad X_{\text{A}} + X_{\text{B}} = 1$$

Ottingo :  $\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{h}} - \delta_{\text{h}} X_{\text{A}} + \delta_{\text{f}} X_{\text{A}}$

Raccogliendo  $X_{\text{A}}$  e isolandolo trovo:  $X_{\text{A}} = (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{h}}) / (\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{h}})$

ricaviamo pure  $X_{\text{B}} = (\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{obs}}) / (\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{h}})$  ottengo:

$$K_{\text{eq}} = (\delta_{\text{f}} - \delta_{\text{obs}}) / (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{h}})$$

c) Sfruttando l’equazione precedente ottengo:

a 220 = 0.56 ; a 240 = 0.42 ; a 260 = 0.33 ; a 280 = 0.27 ; a 300 = 0.22

d) Ricordiamo l’isobara di Van’t Hoff:

$$d \ln K_{\text{p}} = \Delta H / RT^2 \cdot dT ; \text{ integrando in maniera indefinita otteniamo}$$

$$\ln K_{\text{p}} = - \Delta H / R \cdot 1/T + \text{costante} \quad \text{che è l’equazione di una retta.}$$

Otteniamo la retta ponendo in ascissa  $1/T$ , e ponendo in ordinata  $\ln K_{\text{p}}$ ,  $-\Delta H/R$  rappresenta proprio il coefficiente angolare di tale retta.

Un metodo più diretto è quello di calcolare il  $\Delta H$  per varie coppie di valori e poi determinare un valore medio. Può essere plausibile un valore di  $\Delta H$  tra  $-6300$  e  $-6400$  J/mol.

A questo punto sfruttiamo la seguente equazione:  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{e ponendo } T = 300, K_{\text{eq}} = 0.22 \quad \text{otteniamo } \Delta G^{\circ} = 3774.7 \text{ J/mol}$$

Da cui  $\Delta S^{\circ} = -(\Delta G^{\circ} - \Delta H^{\circ}) / T$  (ponendo  $T = 300$  e  $\Delta H^{\circ} = -6350$ ) si ha

$\Delta S^{\circ} = -33.7$  J/mol K (il che è plausibile, in quanto l’ordine del sistema aumenta quando si formano i legami ad idrogeno).

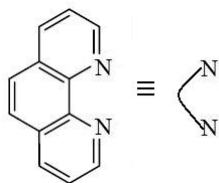
e) Dalla tabella si nota che a basse T ho lo spostamento chimico maggiore, e ciò si rispecchia giustamente in una maggior costante di equilibrio.

Infatti se ho una maggior costante di equilibrio, significa che ho una maggior quantità di B all’equilibrio e quindi uno spostamento chimico maggiore, in quanto in B l’idrogeno è meno legato all’azoto, e quindi è più elettrone povero. Inoltre potrebbe venire il dubbio del perché si vede un unico segnale mediato, invece che due distinti. Probabilmente perché l’equilibrio è molto rapido e nel tempo di misurazione riesco a vedere solo uno spostamento medio.

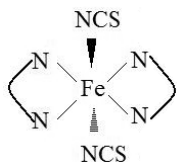
Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

**Problema 18) Complessi magnetici**

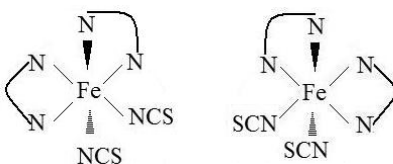
a) scrivendo avremo:



forma "trans"



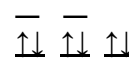
forme "cis" (due enantiomeri)



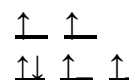
b) 6 elettroni di valenza negli orbitali 3d  
 indicando con  $\uparrow$  gli elettroni dell'atomo di ferro avremo  
 per lo ione  $\text{Fe}^{2+}$   $[\text{Ar}] \quad 3d \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad 4s \quad \underline{\quad}$   
 per il complesso  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (ibridazione  $sp^3d^2$  struttura ottaedrica) i sei elettroni di valenza del metallo si trovano in orbitali d non più degeneri.

c) la teoria dei campi cristallini, per un complesso a struttura ottaedrica, ci dice che gli orbitali d, a causa del campo elettrico generato dai ligandi, si suddividono in due livelli energetici

- a "basse" temperature gli elettroni dello ione  $\text{Fe}^{2+}$   
 non hanno energia sufficiente per passare negli orbitali  
 d a più alta energia, occupati dalle coppie di elettroni del ligando,  
 quindi non vi sono elettroni "spaiati"  $n = 0$  per cui il momento magnetico effettivo sarà  
 $\mu_{eff} = [n \cdot (n+2)]^{1/2} = 0.0 \text{ B.M.}$



- ad "alte" temperature gli elettroni dello ione  $\text{Fe}^{2+}$   
 hanno energia sufficiente per passare negli orbitali  
 d a più alta energia e quindi vi sono elettroni "spaiati"  $n = 4$   
 per cui il momento magnetico effettivo sarà  
 $\mu_{eff} = [n \cdot (n+2)]^{1/2} = [4 \cdot (4+2)]^{1/2} = 4.9 \text{ B.M.}$

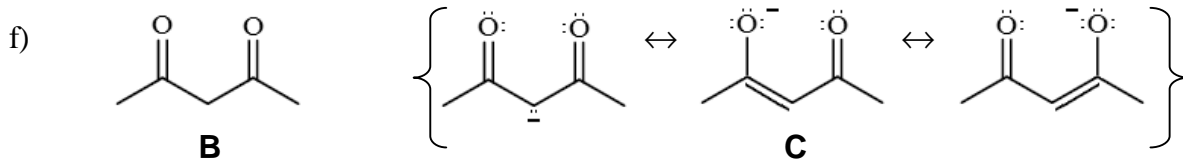


d) a "basse" temperature

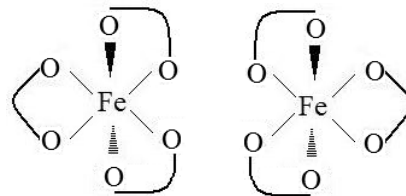
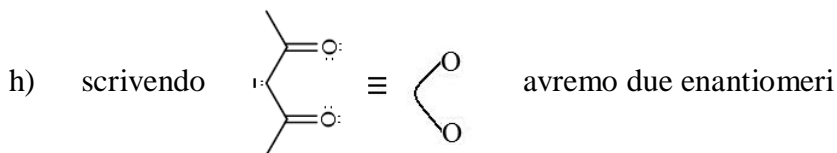
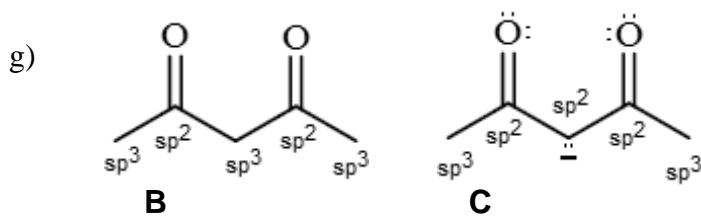
SI vengono rispettate le regole di Hund (gli orbitali non sono più degeneri)  
 SI viene rispettato il principio di esclusione di Pauli

e) ad "alte" temperature

SI vengono rispettate le regole di Hund  
 SI viene rispettato il principio di esclusione di Pauli



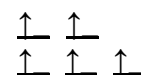
in **B** il legame C-O è un doppio legame, mentre in **C** il legame, viste le strutture di risonanza che permettono la delocalizzazione della carica negativa (stabilizzando l'anione), è intermedio fra un semplice e un doppio legame e quindi è più lungo di un legame doppio ma più corto di un semplice legame



per lo ione  $\text{Fe}^{3+}$



ad "alte" temperature gli elettroni dello ione  $\text{Fe}^{3+}$  hanno energia sufficiente per passare negli orbitali d a più alta energia e quindi vi sono elettroni "spaiati"  $n = 5$  per cui il momento magnetico effettivo sarà  $\mu_{\text{eff}} = [n \cdot (n+2)]^{1/2} = [5 \cdot (5+2)]^{1/2} = 5.9 \text{ B.M.}$



Soluzione proposta da Vincenzo Laterza  
allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

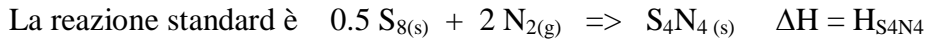


### Problema 19) S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> esplosivo

a) La reazione è la seguente :



b) Un ciclo possibile è il seguente, anche se debbo fare alcune precisazioni :

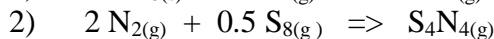
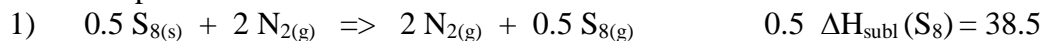


Ci potremmo chiedere perché non applicare direttamente adesso le energie di legame per calcolare il  $\Delta\text{H}$  totale, ma dobbiamo tenere presente che le energie di legame sono definite per molecole che si trovano allo stato gassoso.

Ci tengo a fare una precisazione: a mio avviso quelli che loro scrivono come  $\Delta\text{H}_{\text{vap}}$  sono piuttosto  $\Delta\text{H}_{\text{sublimazione}}$  (perché si passa dallo stato solido al gassoso e viceversa).

Il ciclo di Born-Haber consiste nel trovare una serie di passaggi (dei quali si conosce il  $\Delta\text{H}$ ) che abbiano lo stesso stato iniziale e finale della reazione standard scritta sopra.

Ecco una possibile strada :



Per calcolare il  $\Delta\text{H}_1$  di questa reazione possiamo utilizzare l'energia dei legami.

$$\Delta\text{H}_1 = 946 \cdot 2 + 4 \cdot 226 - 4 \cdot 273 - 4 \cdot 328 = 392.$$

Infine chiudiamo il ciclo con la seguente reazione :



Quindi il  $\Delta\text{H}$  del ciclo, che corrisponde ad  $\text{H}_{\text{S}_4\text{N}_4}$ , vale  $392 + 38.5 - 88 = 342.5 \text{ kJ / mol}$ .

c) Riprendendo l'equazione scritta in a), troviamo che il  $\Delta\text{H}$  di questa reazione vale:

$$\Delta\text{H}_{\text{reazione}} : 12 \cdot (-92.3) + 342.5 - 4(-45.9) - 6(-50) = -281.5 \text{ kJ}$$

d) La prima reazione potrebbe essere :



Due molecole di  $\text{AsF}_5$  cedono il loro fluoruro ad altrettante molecole di  $\text{AsF}_5$ , generando 2 molecole di  $\text{AsF}_4^+$  e 2 di  $\text{AsF}_6^-$ . La specie  $\text{AsF}_4^+$ , instabile, acquista un elettrone (in totale 2) dalla molecola di  $\text{S}_4\text{N}_4$ , formando il catione  $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$ , il quale è decisamente stabilizzato per risonanza (anche se non è aromatico perché ha 8 e<sup>-</sup>).

La seconda reazione potrebbe essere la seguente :



Si tratta di una reazione in cui lo stagno si ossida e  $\text{S}_4\text{N}_4$  si riduce.

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

**Problema 20) Composti dello zolfo** (1<sup>a</sup> soluzione)

Partiamo dal fatto che il composto A ha una composizione di: 52.5 % Cl e 47.5 % S; ossia una composizione (dividendo per i pesi molecolari):  $\text{Cl}_{1.48} \text{S}_{1.48}$ , quindi deduciamo che la formula minima del composto A è SCl.

Un composto di formula SCl credo non esista, perché dovrebbe essere di tipo radicalico (avrebbe 13 elettroni da disporre) e quindi è più plausibile il composto che deriva dall'unione di questi due radicali, ossia Cl – S – S – Cl. Il processo seguente aumenta la percentuale di cloro nella sostanza, probabilmente ancora tramite un meccanismo radicalico (si noti l'utilizzo del catalizzatore  $\text{Fe}^{+++}$ ), portando alla formazione di  $\text{SCl}_2$ .

Sapendo che la massa di D è 134.96 g/mole e che tale composto possiede S, O, Cl, posso supporre che si tratti di  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Dalle composizioni percentuali di C, ricavo un composto di formula minima  $\text{SOCl}_2$  (in questo caso corrisponde chiaramente alla formula molecolare), che trattato con ossigeno dà appunto D.

La struttura del composto A, è a zig-zag essendo i due atomi di zolfo di geometria tetraedrica (la struttura di questo composto è analoga a quella dell'acqua ossigenata).

La struttura del composto B è piegata (tipo  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2\text{S}$ ) a causa dei doppietti di non legame.

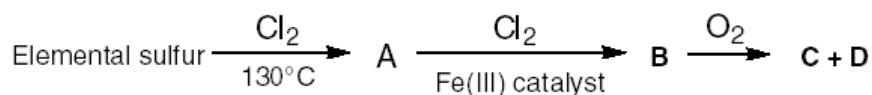
Lo zolfo nel composto C è ibridato  $\text{sp}^3$  e possiede una geometria piramidale (come  $\text{NH}_3$ ).

Anche nel composto D lo zolfo è ibridato  $\text{sp}^3$ , ma stavolta la geometria è tetraedrica distorta.

E' da sottolineare l'importanza di questi ultimi due prodotti nella sintesi organica: infatti  $\text{SOCl}_2$  è utilizzato per formare cloruri acilici partendo da acidi carbossilici oppure per alogenare in modo pulito gli alcoli. Altrettanto importante è  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  che in genere viene legato con una molecola di toluene per formare il TsCl, ossia il toluene-para-sulfonil cloruro (meglio conosciuto come tosile) che forma con i nucleofili (importante è la reazione con gli alcoli) degli intermedi stabili ma reattivi. Questi intermedi possiedono l'ottimo gruppo uscente  $\text{TsO}^-$  e quindi reagiscono con buone rese anche con nucleofili deboli come i carbossilati.

Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

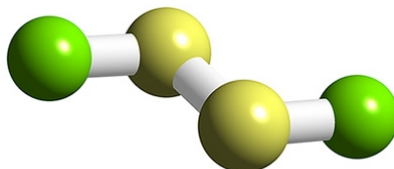
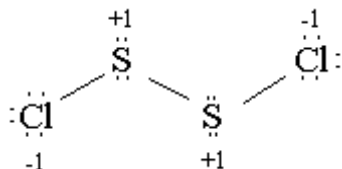
**Problema 20) Composti dello zolfo (2<sup>a</sup> soluzione)**



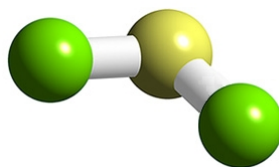
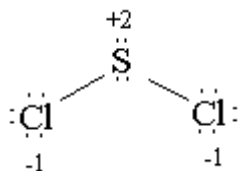
Date le seguenti percentuali in massa: Cl 52,5 % S 47,5 %

si ottiene il rapporto fra gli elementi S : Cl = 1 : 1

per cui il composto **A**, visto che S ha valenza minima 2, è il **dicloruro di dizolfo S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**



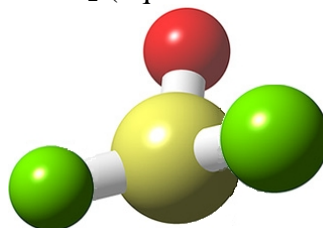
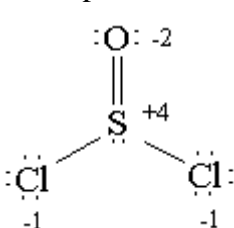
L'ulteriore reazione con Cl<sub>2</sub> produce il composto **B**, il **dicloruro di zolfo SCl<sub>2</sub>** (liquido rosso)



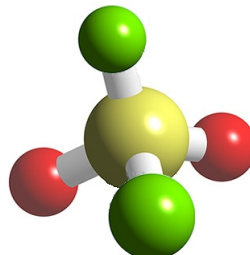
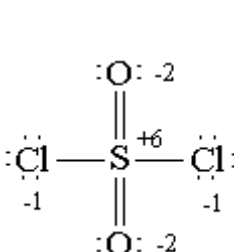
Date le seguenti percentuali in massa: Cl 59,6 % S 26,95 % O 13,45 %

si ottiene il rapporto fra gli elementi S : O : Cl = 1 : 1 : 2

per cui il composto **C** è il **cloruro di tionile SOCl<sub>2</sub>** (liquido incolore o tendente al giallino)



L'ulteriore prodotto della reazione, che comunque si ottiene per reazione tra O<sub>2</sub> e il composto **C**, è il composto **D** il **cloruro di solforile SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (MM = 134.96 g/mol)



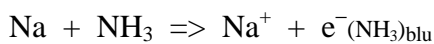
Soluzione proposta da Vincenzo Laterza  
allievo dell'ITIS Dell'Erba di Castellana Grotte

### Problema 21) Composti del sodio

**Prodotto A.** Dobbiamo considerare tre possibili prodotti:  $\text{Na}_2\text{O}$  (ossido di sodio),  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (perossido di sodio),  $\text{NaO}_2$  (superossido di sodio).

Il sodio, in presenza di un eccesso di ossigeno, forma  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (in cui è presente l'anione perossido  $\text{O}_2^{2-}$ ). Per il litio, il prodotto favorito è  $\text{Li}_2\text{O}$  mentre per il potassio (che è un catione di dimensioni maggiori) l'energia per formare lo ione ossido o perossido è troppo alta e non viene bilanciata dall'energia che si libera nella formazione dei legami nel composto e quindi tende a formarsi la specie dell'ossigeno che richiede meno energia ossia il superossido  $\text{O}_2^-$  e quindi il prodotto finale con il potassio è  $\text{KO}_2$ .

**Prodotto E.** Il fatto che la soluzione sia blu (assorbimento nel giallo a circa 600 nm) implica che la specie che assorbe abbia una grande delocalizzazione vista l'elevata lunghezza d'onda di assorbimento. Dato che non ci sono sostanze organiche, possiamo pensare che la reazione porti alla formazione di elettroni liberi che vengono catturati e intrappolati dalle molecole di ammoniacca.



Consideriamo adesso la reazione col  $\text{Fe}^{3+}$  (in concentrazioni catalitiche). L'unico gas che si può sviluppare è idrogeno. Ci sarà una reazione redox in cui un  $\text{H}^+$  ammoniacale acquistando due elettroni forma un idruro che acquistando un altro  $\text{H}^+$  di un'altra molecola di ammoniacca, forma  $\text{H}_2$ . Con la seguente reazione si spiega anche la stechiometria della reazione.



È ragionevole considerare una reazione analoga con l'acetilene.

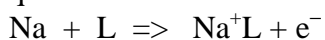
Stavolta cambia la stechiometria della reazione, perché l'acetilene può fornire 2  $\text{H}^+$  e quindi la reazione è la seguente:



**Prodotto D.** Anche con naftalene e THF il Na può cedere elettroni che sono ospitati negli orbitali  $\pi$  di antilegame del naftalene e che sono liberi di muoversi quasi come in un metallo. La situazione è simile a quella del Na in  $\text{NH}_3(\text{liq})$ . Qui il colore verde della soluzione (assorbimento nel blu e nel rosso) suggerisce che ci siano livelli energetici molto ravvicinati per le transizioni elettroniche.

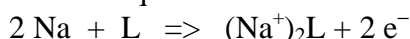


**Prodotto B.** Un etere corona di dimensioni opportune come L, può complessare fortemente  $\text{Na}^+$  e quindi favorire la reazione di ossidazione del Na ad  $\text{Na}^+$  secondo la reazione:



Anche qui l'elettrone può restare intrappolato negli orbitali di antilegame del complesso e dare luogo a solidi cristallini fortemente colorati

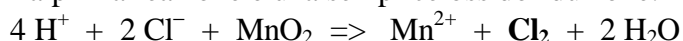
**Prodotto C.** La particolare forma di L a doppio anello può complessare due ioni  $\text{Na}^+$ . In questo caso la presenza solo di mezza mole di L consente di avere un numero doppio di elettroni per ogni complesso formato con una diversa disposizione dei livelli energetici accessibili agli elettroni eccitati e quindi con un diverso colore del solido cristallino ottenuto. La reazione sarà:



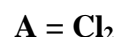
Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

## Problema 22) Composti del cloro

La prima reazione è una semplice ossidoriduzione:



il gas giallo scuro che si sviluppa è il cloro, quindi:



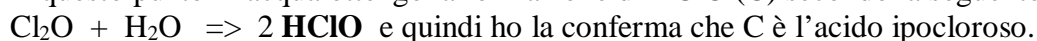
La reazione che dà C è una dismutazione e a mio avviso il prodotto che si forma è ipoclorito



Dai dati deduco che B è una gas, che si forma per ossidazione con mercurio 2+ (che diventa mercurio metallico) e ha massa molare 87 quindi deduco che:



A questo punto in acqua ottengo la formazione di HClO (C) secondo la seguente reazione :



La reazione che forma D è anch'essa una dismutazione e ipotizzo tre possibili prodotti:



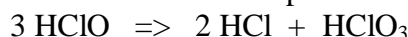
A questo punto cerco di capire che composti siano F e G.

Dalle masse molari, posso affermare che  $\mathbf{F = BaCl_2}$  e che  $\mathbf{G = Ba(ClO_4)_2}$ . La loro formazione è una reazione di dismutazione quindi E, e di conseguenza D, avrà un numero di ossidazione compreso tra -1 e +7, con questi due esclusi, quindi tra i possibili composti D escludo HClO<sub>4</sub>.

D, quindi può essere o HClO<sub>2</sub> o HClO<sub>3</sub>. Dal fatto che per acidificazione dia un gas esplosivo propendo per HClO<sub>3</sub> più fortemente ossidante.

Quindi  $\mathbf{D = HClO_3}$  e il precipitato  $\mathbf{E = Ba(ClO_3)_2}$ .

La reazione di decomposizione di C è:



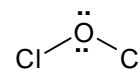
La reazione di dismutazione di E è invece la seguente:



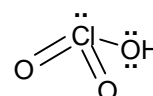
Infine HClO<sub>3</sub> in ambiente acido si può disidratare producendo inizialmente ClO<sub>2</sub><sup>+</sup> e questo reagendo con ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> produce Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Quindi il gas H è Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  $\mathbf{H = Cl_2O_5}$

A freddo in acqua questo gas può dare luogo a clatrati coordinando n molecole d'acqua in soluzioni che non conducono elettricità, composto **I**.

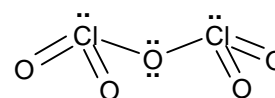
La struttura di B (Cl<sub>2</sub>O) è piegata, tipo quella dell'acqua, con un angolo di poco superiore ai 109°.



Il composto D (HClO<sub>3</sub>) è costituito dal cloro (che ha un doppietto di non legame) che lega 2 ossigeni con un doppio legame, e un altro ossigeno con un legame semplice, in modo che questo possa legare anche l'idrogeno. La struttura è trigonale piramidale.



Il composto H (Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ha una struttura in cui gli atomi di cloro legano due ossigeni con due doppi legami, ha inoltre un doppietto libero. La struttura è quella di una doppia piramide trigonale con angoli appena superiori ai 109°.



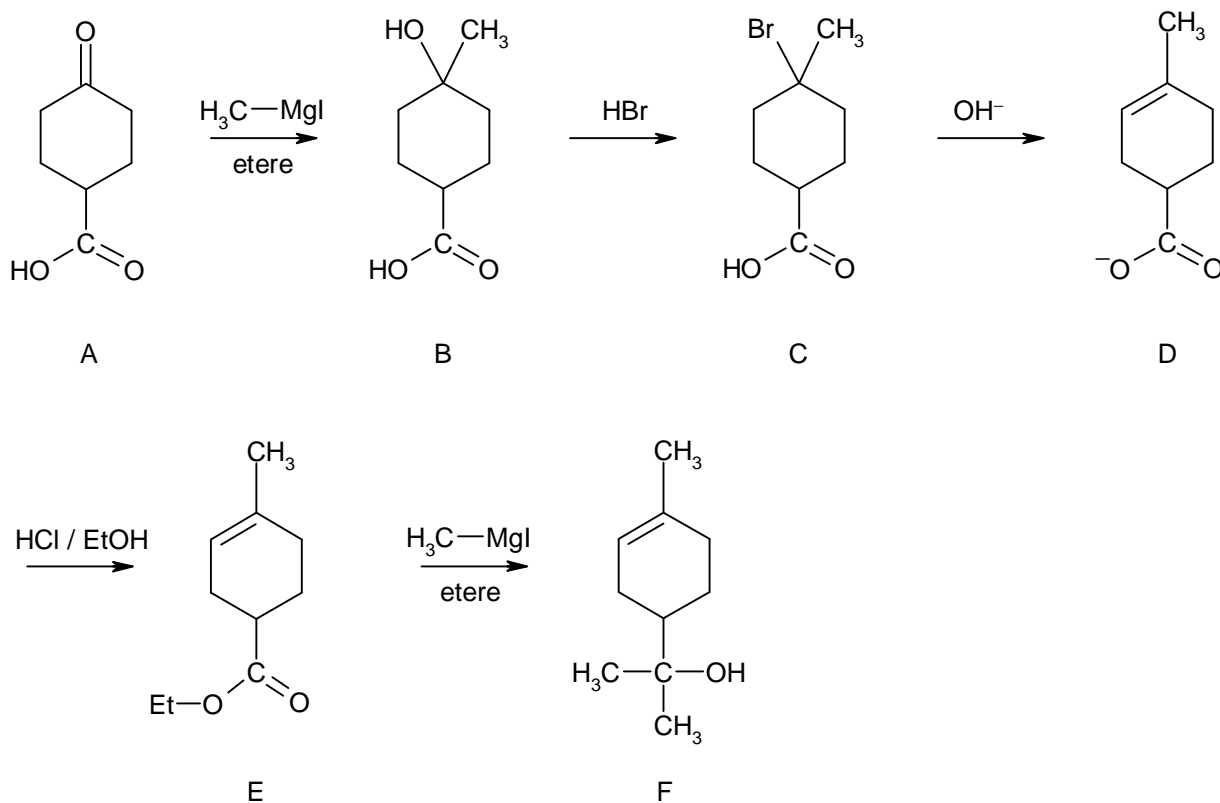
Soluzione proposta da Luca Zucchini  
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

**Problema 23) Perkin Jr.: Sintesi di  $\alpha$ -terpineolo**

Domande a) e b)

Si chiede di individuare le molecole A, B, C, D, E coinvolte nella sintesi di Perkin e inoltre il reattivo necessario per convertire E in F.

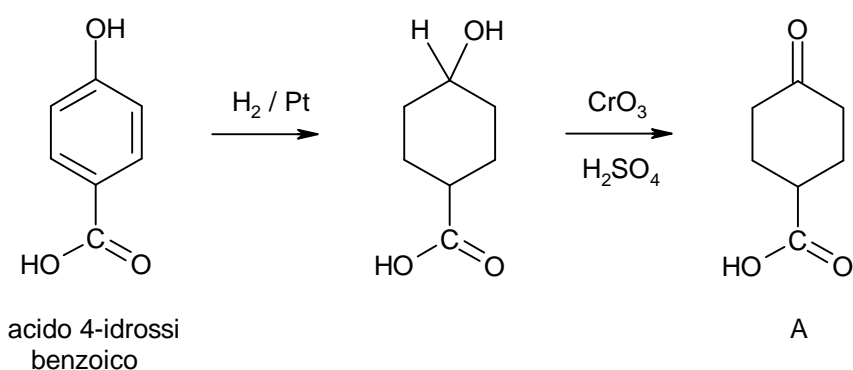
La sequenza di reazioni A-F è dunque la seguente:



Nella prima reazione il reattivo di Grignard reagisce solo col carbonile del chetone, mentre l'acido viene trasformato in carbossilato che è meno reattivo. L'acido viene infine trasformato nell'estere E che reagendo con lo ioduro di metil magnesio due volte produce l'alcol terziario.

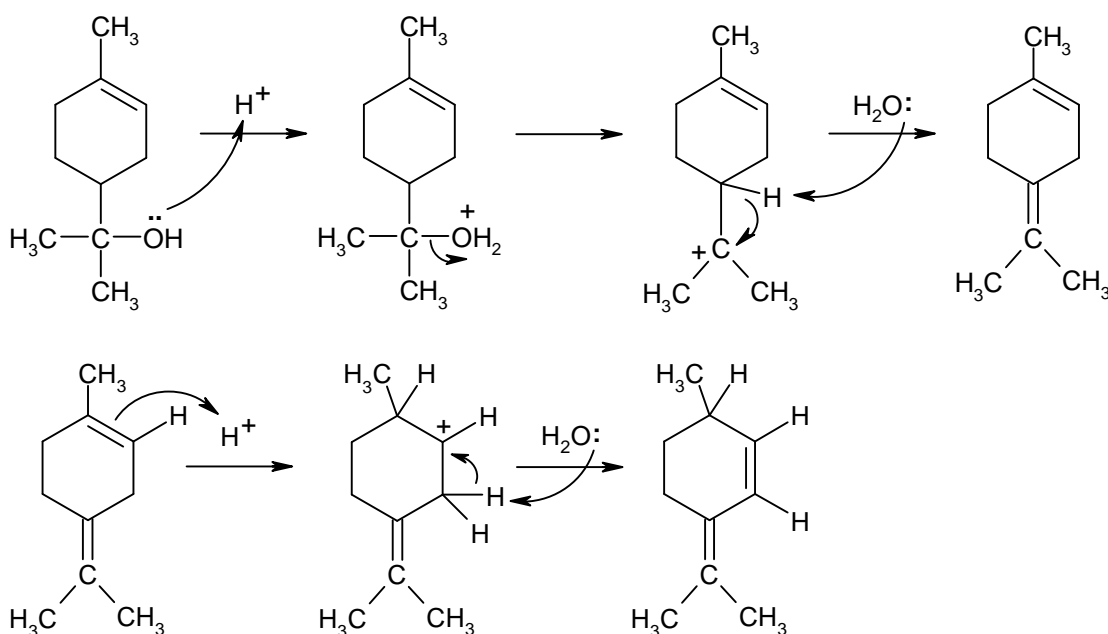
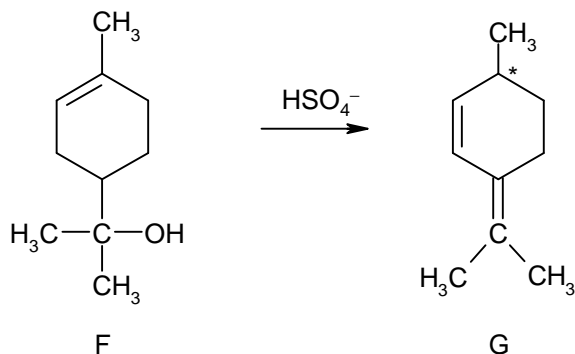
Domanda c)

Si chiede di identificare i reagenti necessari per preparare il composto A a partire da acido 4-idrossibenzoico. La sintesi è la seguente:



Domanda d)

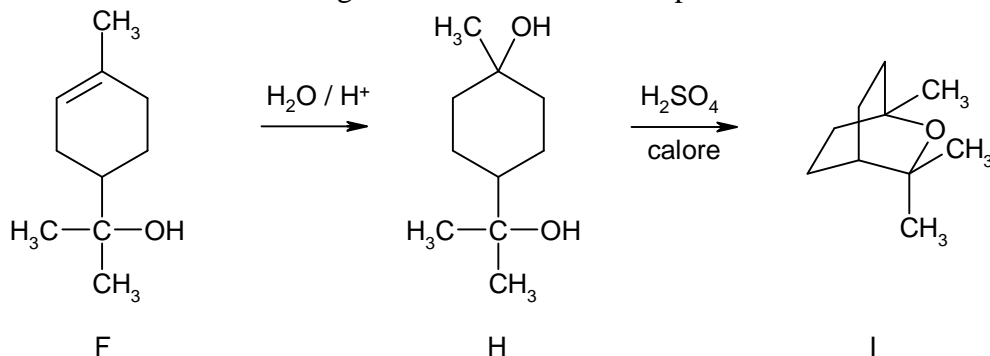
In ambiente debolmente acido F può disidratarsi per dare un secondo doppio legame, inoltre il doppio legame preesistente può spostarsi verso la posizione più stabile coniugata. La molecola G ha quindi due doppi legami e può reagire con due molecole di bromo, inoltre è chirale sul carbonio indicato dall'asterisco.



Domanda e)

La molecola H ha due idrogeni acidi che in  $\text{D}_2\text{O}$  possono deuterarsi cioè scambiare  $\text{H}^+$  con  $\text{D}^+$  e quindi non dare più i corrispondenti due picchi all'HNMR.

La molecola I non ha idrogeni acidi e in  $\text{D}_2\text{O}$  non si può deuterare. Né H né I sono chirali.

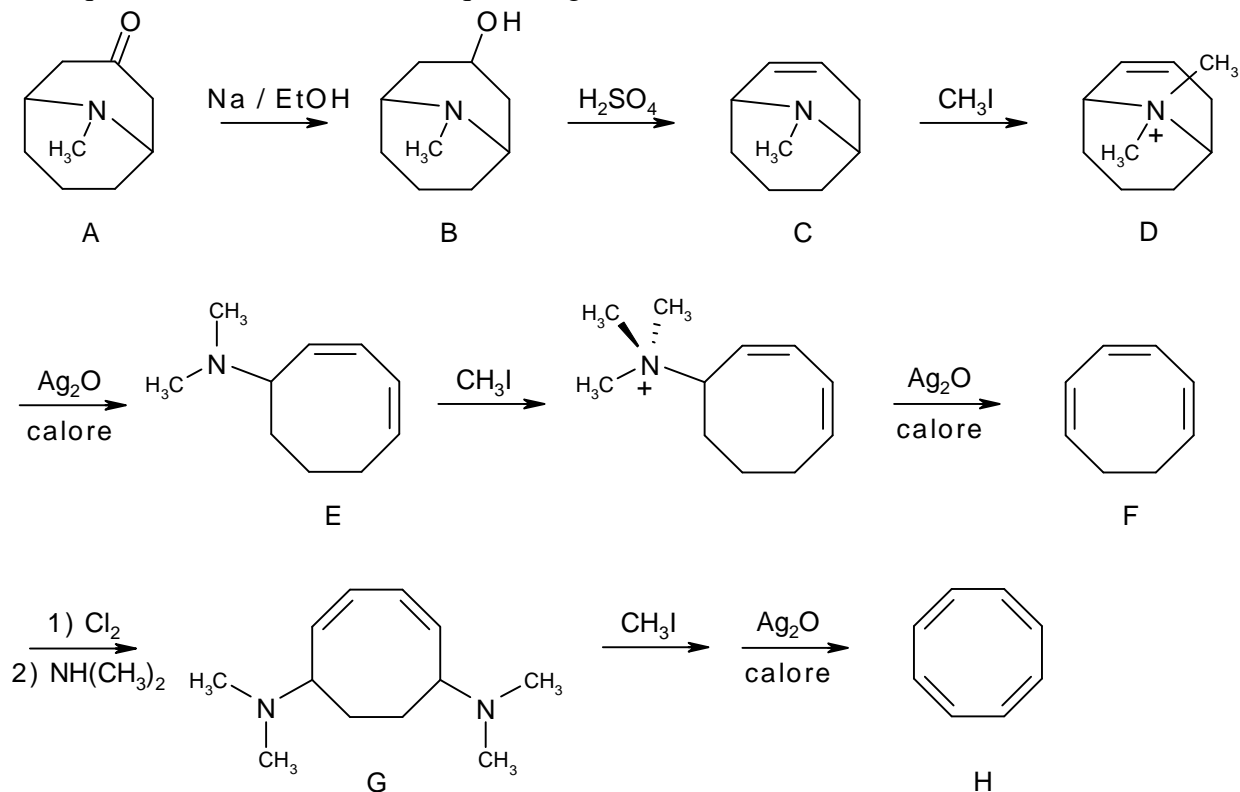


Soluzione proposta da Mauro Tonellato  
ITIS Natta di Padova

**Problema 24) Sintesi di cicloottatetraene**

Le domande a) e b) chiedono, la prima, di individuare le molecole B, C, D, la seconda, di individuare i reagenti necessari per realizzare le trasformazioni D-E, E-F, F-G, G-H che alla fine producono cicloottatetraene H.

La sequenza di reazioni A-H è dunque la seguente:



La reazione di eliminazione di Hofmann viene ripetuta 4 volte in questa sintesi, per preparare E, F e due volte per ottenere H. Interessante è anche l'addizione coniugata di  $\text{Cl}_2$  che si somma a F nelle posizioni 1,6 per ottenere il diene coniugato G.

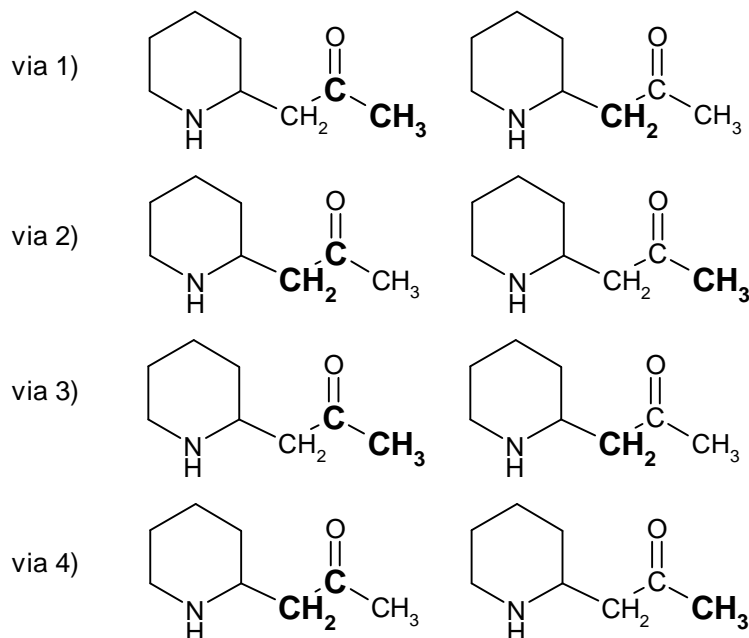


Nella seconda parte del problema è richiesto di individuare tra le quattro possibili, la via di biosintesi della pseudopelletierina. A tale scopo è richiesto di interpretare l'esito di due esperimenti di biosintesi con molecole opportunamente marcate con  $^{13}\text{C}$ .

Domanda c)

Per ognuna delle 4 possibili vie di biosintesi mostro i prodotti previsti per i due esperimenti.

I carboni in **grassetto** sono attesi  $^{13}\text{C}$  nel caso che la biosintesi segua la via indicata.

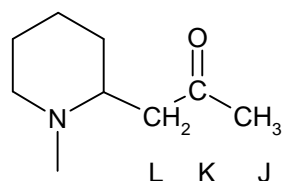


Domanda d) I prodotti attesi per le vie 1 e 3 coincidono, così pure i prodotti attesi per le vie 2 e 4.

Domanda e) col secondo esperimento si ottengono prodotti identici dalle vie 1 e 2 oppure 3 e 4.



Domanda f) Lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR per i prodotti del **primo esperimento** mostra che la molecola ottenuta **possiede  $^{13}\text{C}$  nelle posizioni K e J** e indica che questi due carboni sono vicini nella stessa molecola perché i loro due segnali sono **doppietti**. Questo dato è in accordo con la via 1 e la via 3. (Con la via 2 e 4 avremmo avuto due doppietti per L e K).



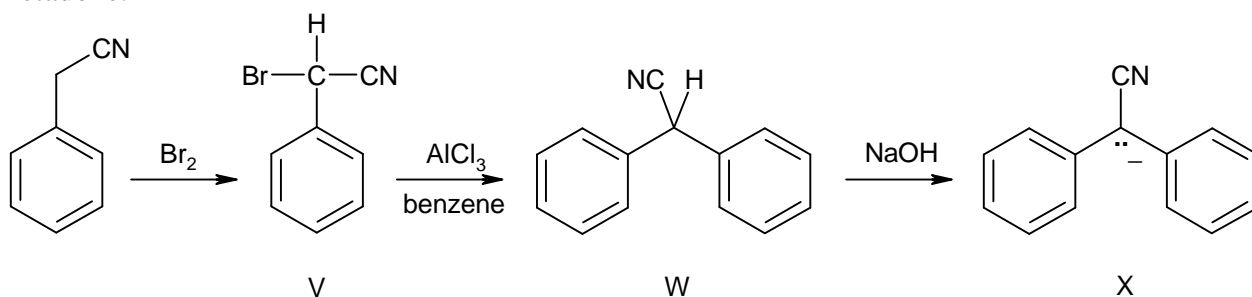
Inoltre i prodotti del **secondo esperimento** producono per tutti e tre i carboni doppietti di doppietti, questo indica che tutti e tre i carboni sono  $^{13}\text{C}$ . Questo è in accordo con la via 1 e la via 2.

Dal confronto dei dati emerge che la biosintesi della pelletierina segue la **via 1**.

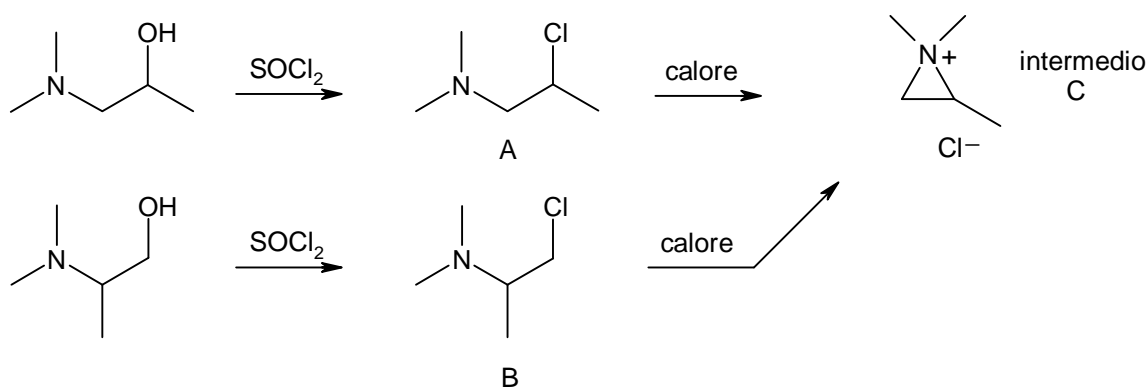
Soluzione proposta da Mauro Tonellato  
ITIS Natta di Padova

**Problema 25) Sintesi del metadone**

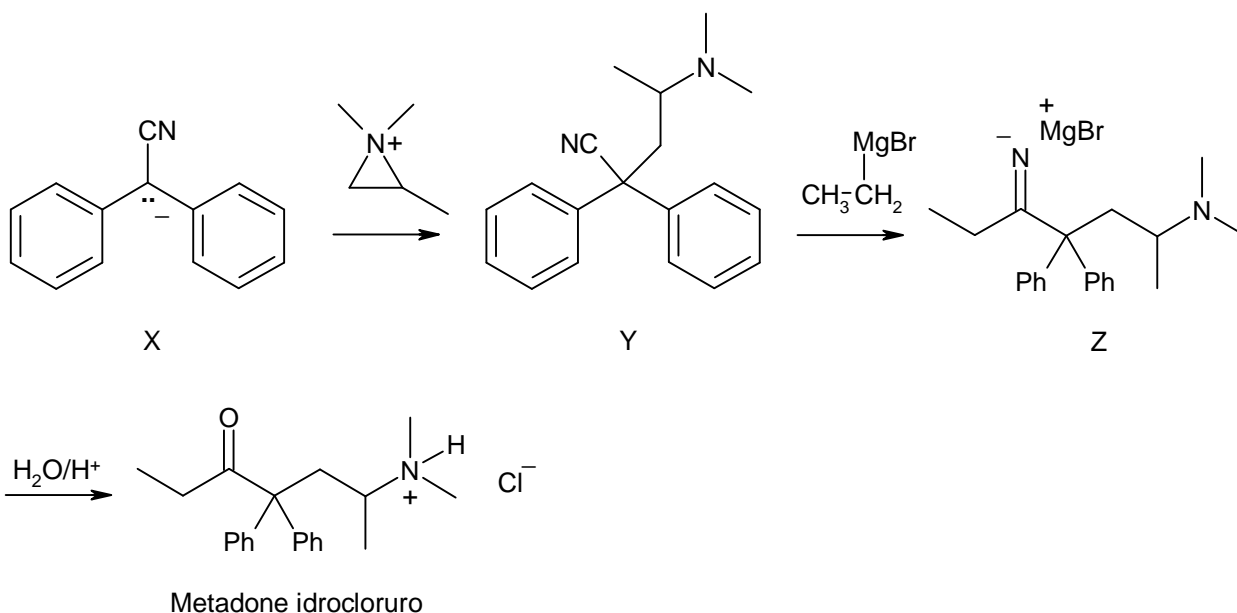
Domanda a) Dedurre la struttura dei composti W, V e X coinvolti nella prima parte della sintesi del metadone.



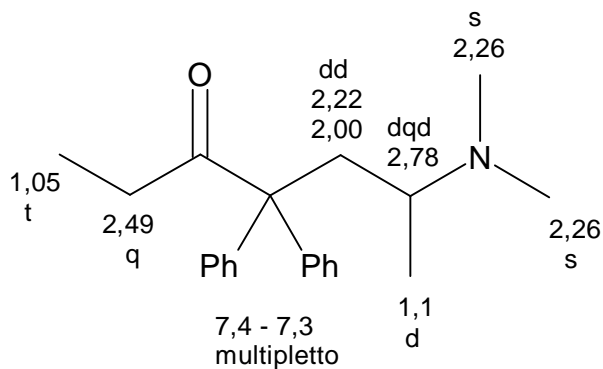
Domanda b) Dedurre la struttura dei composti A, B, C



Domanda c) Dedurre la struttura dei composti Y, Z e del metadone idrocloruro.

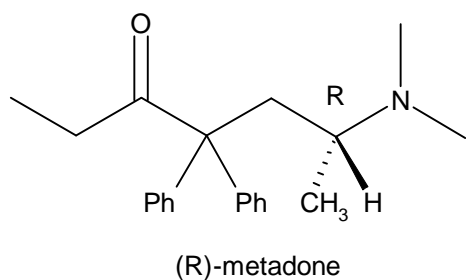


Domanda d) Assegnare i segnali  $^1\text{H}$ NMR del metadone.



Il segnale dei due idrogeni accanto al centro chirale risulta sdoppiato (2,00 – 2,22) perché questi non sono rigorosamente identici: uno vede un lato, l'altro vede il lato opposto del carbonio stereogenico.

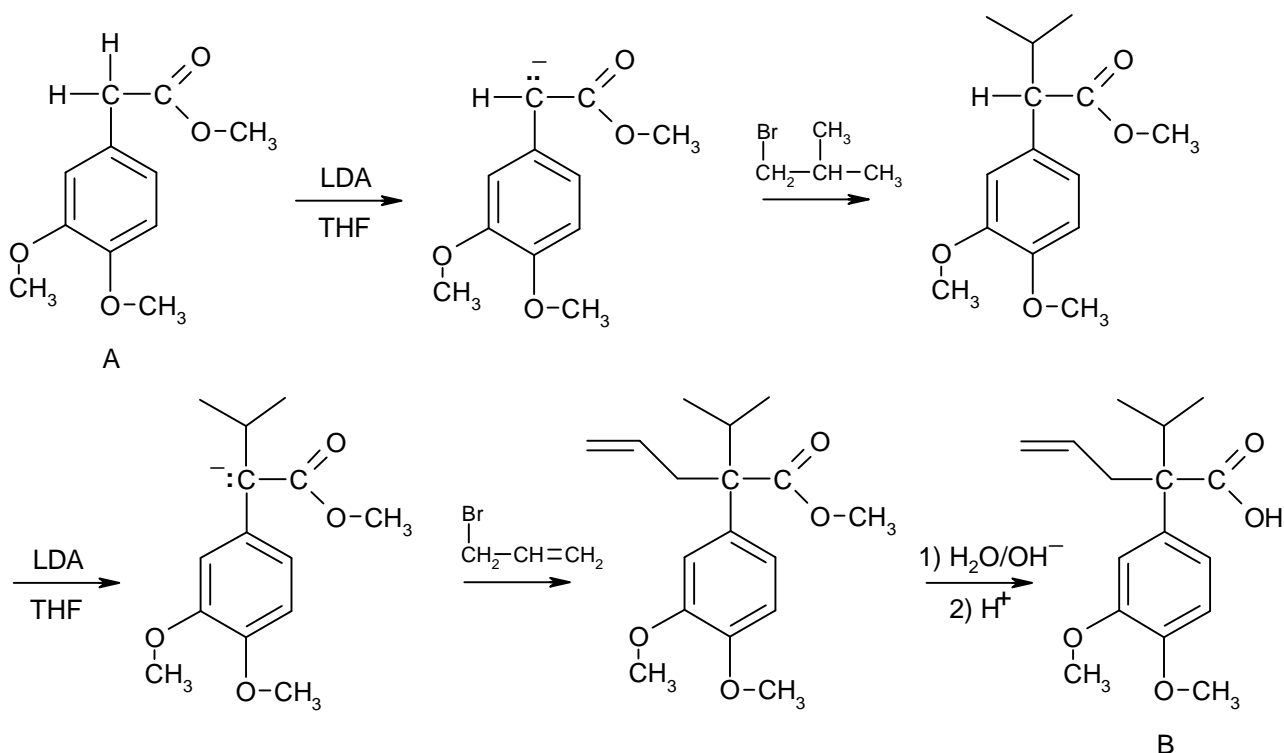
Domanda e) Disegnare la struttura dell'enantiomero (R) biologicamente attivo del metadone.



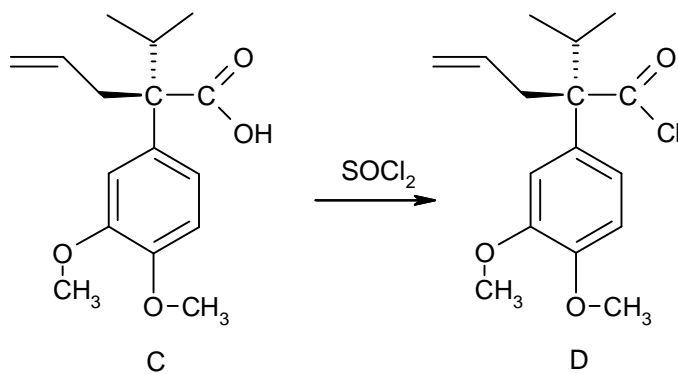
Soluzione proposta da Mauro Tonellato  
ITIS Natta di Padova

**Problema 26) Sintesi di Verapamil**

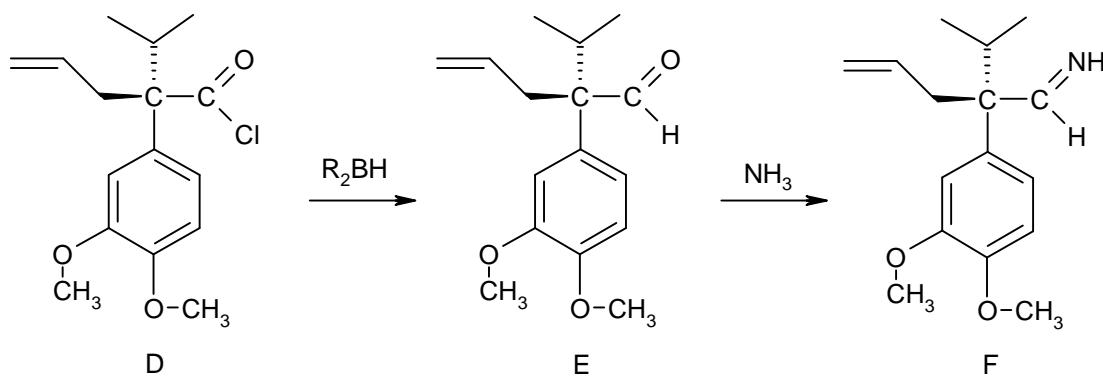
**Domanda a)** Suggestire i reagenti necessari per la sintesi multistadio che trasforma la molecola A nella miscela racemica B. (LDA = litio diisopropilamide, molecola molto basica)

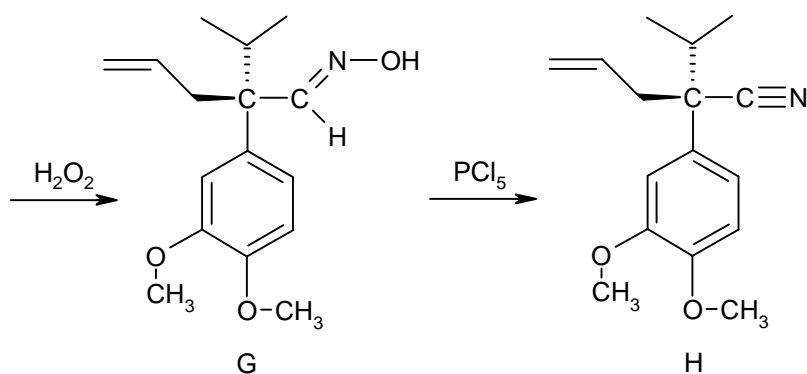


**Domanda b)** Suggestire il reagente necessario per trasformare C in D

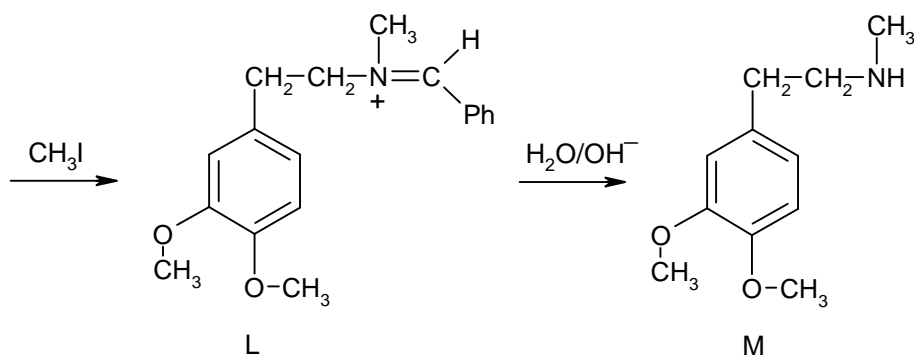
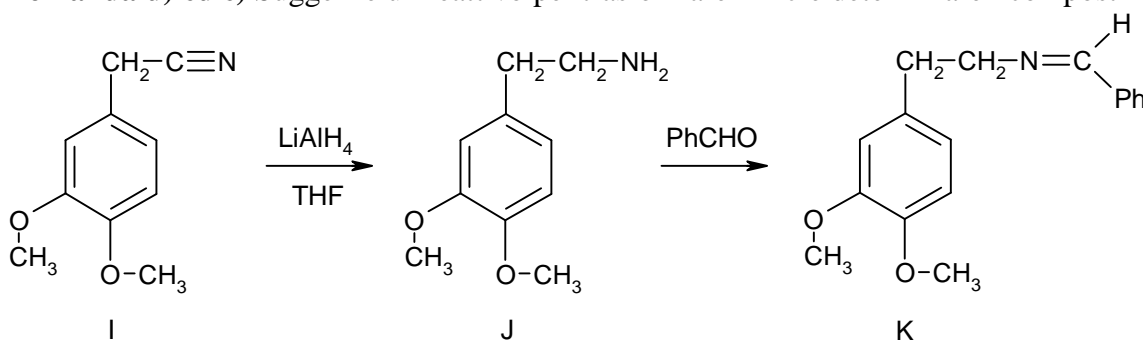


**Domanda c)** Suggestire le strutture degli intermedi E, F, G, H.

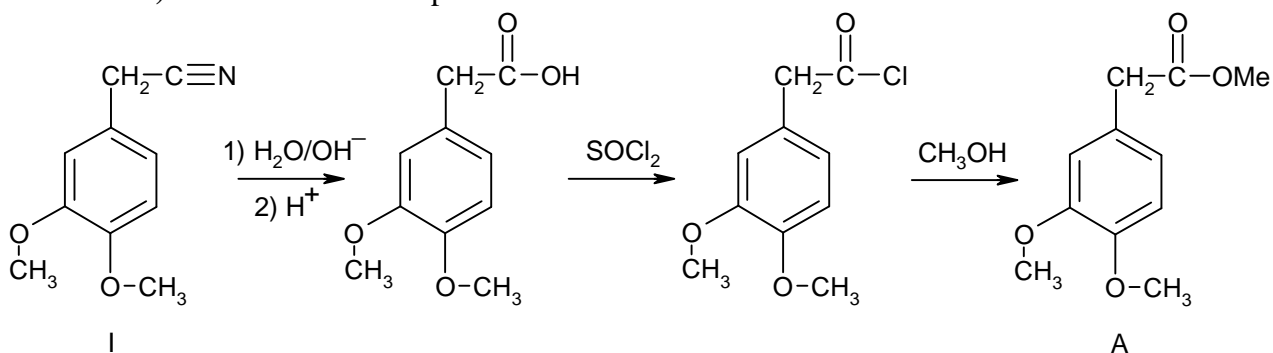




**Domanda d) ed e)** Suggestire un reattivo per trasformare I in J e determinare i composti K e L.



**Domanda f)** Scrivere le reazioni per trasformare il nitrile I nell'estere A.



Soluzione proposta da Mauro Tonellato  
ITIS Natta di Padova

### Problema 27) Spettrometria di massa di un peptide

**Domanda a)** Quanti decapeptidi di sequenza diversa si possono formare con i seguenti dieci amminoacidi?  $1 \times \text{Asx}$ ,  $2 \times \text{Glx}$ ,  $1 \times \text{His}$ ,  $1 \times \text{Ile}$ ,  $4 \times \text{Pro}$ ,  $1 \times \text{Trp}$ .

A1) Se i due Glx sono uguali ( $2 \times \text{Glu}$  o  $2 \times \text{Gln}$ ).

Le possibili permutazioni di  $n$  AA in  $n$  posizioni sono  $n!$  In questo caso  $10!$

Se ci sono  $r$  amminoacidi ripetuti e quindi indistinguibili, questo valore va diviso per  $r!$

Il decapeptide del problema ha quindi  $N$  sequenze diverse date dalla formula:

$$N = \frac{10!}{2!4!} \quad \text{quindi} \quad N = \frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2}{2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2} \quad \text{si ottiene} \quad N = 75600$$

A2) Se i due Glx sono uno Glu e l'altro Gln, si ottengono le seguenti sequenze distinte:

$$N = \frac{10!}{4!} \quad \text{da cui} \quad N = 75600 \cdot 2 \quad \text{quindi si ottiene} \quad N = 151200$$

**Domanda b)** Calcolare le possibili masse del polipeptide X.

La semplice somma dei 10 AA (nel caso di presenza di Asp, Glu, Glu) è  $M = 1377,9$ .

A questo valore bisogna sottrarre 9 molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  che vengono perse quando gli AA condensano per formare il legame peptidico e che hanno massa  $9 \cdot 18 = 162$ .

$$M(X) = 1377,9 - 162 = 1215,9$$

Questo polipeptide non ha amminoacidi in forma di ammidi in catena laterale. Lo chiamo  $M(X_0)$ .

Se uno dei 3 AA acidi è in forma di ammidi la massa scende di una unità ( $\text{NH}_2$  al posto di OH cioè 16 al posto di 17) e chiamo  $M(X_1)$  questo polipeptide.

Posso avere 0, 1, 2 o 3 AA in forma di ammidi quindi le masse sono:

$$M(X_0) = 1215,9 \text{ con Asp, Glu, Glu}$$

$$M(X_1) = 1214,9 \text{ con Asn, Glu, Glu, oppure Asp, Gln, Glu}$$

$$M(X_2) = 1213,9 \text{ con Asn, Gln, Glu, oppure Asp, Gln, Gln}$$

$$M(X_3) = 1212,9 \text{ con Asn, Gln, Gln}$$

Considerando  $M(\text{Asp}) = M(\text{Asn}) - 1 = 132,1 - 1 = 130,1$  (nella tabella il valore è 130,0)

**Domanda c)** Determinare la sequenza del polipeptide X.

Si deve calcolare la differenza tra ogni ione e il precedente per ottenere la massa dello ione in quella posizione. La massa dell'amminoacido si ottiene aggiungendo 18 (H + OH). Per l'amminoacido numero 1 va aggiunto 17 (OH).

Si ottiene:

$$\text{AA1} \quad 112,2 + 17 = 129,2 \quad \text{AA?} \Rightarrow \text{Mod}$$

$$\text{AA2} \quad 114,2 + 18 = 132,2 \quad \text{Asn}$$

$$\text{AA3} \quad 186,1 + 18 = 204,1 \quad \text{Trp}$$

$$\text{AA4} \quad 97,2 + 18 = 115,2 \quad \text{Pro}$$

$$\text{AA5} \quad 137,0 + 18 = 155,0 \quad \text{His}$$

$$\text{AA6} \quad 97,1 + 18 = 115,1 \quad \text{Pro}$$

$$\text{AA7} \quad 128,2 + 18 = 146,2 \quad \text{Gln}$$

$$\text{AA8} \quad 113,0 + 18 = 131,0 \quad \text{Ile}$$

$$\text{AA9} \quad 97,2 + 18 = 115,2 \quad \text{Pro}$$

L'AA10 viene determinato per differenza con la composizione nota dall'analisi di AA: Pro

Il polipeptide X ha quindi la sequenza:



**Domanda d)** Dedurre la massa di Mod. Questa risulta  $M(\text{Mod}) = 129,2$ , diversa da ogni AA noto.

**Domanda e)** Dedurre la struttura di Mod e interpretare gli spettri NMR.

Dallo spettro  $^{13}\text{C}$ NMR si deduce la presenza di due carboni carbonilici con delta di circa 180 ppm.

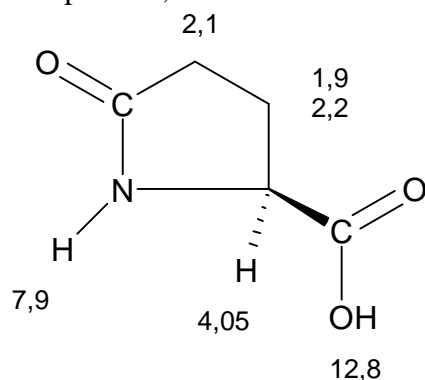
Si notano poi altri tre carboni ( $\text{C}\alpha$  ha  $\delta = 65$ ) per un totale di 5 carboni.

Dallo spettro  $^1\text{H}$ NMR si nota la presenza a  $\delta = 12,8$  di un H acido ( $\text{COOH}$ ), a  $\delta = 7,9$  di un H ammidico. Questi sono confermati dal fatto che il loro segnale scompare nello spettro fatto in  $\text{D}_2\text{O}$  dove vengono facilmente scambiati con deuterio  $\text{D}^+$ .

A  $\delta = 4,05$  si nota il segnale dell'H sul  $\text{C}\alpha$ . Dato che questo H è vicino sia al carbonile che ad un azoto, il suo segnale è spostato a  $\delta$  maggiori.

I segnali intorno a  $\delta = 2$  sono dovuti agli idrogeni della catena alchilica, si tratta di due gruppi  $\text{CH}_2$ , ma i due H vicini al  $\text{C}\alpha$  non sono equivalenti perchè vedono lati opposti del carbonio (S)  $\text{C}\alpha$ .

Dal fatto che sono presenti due carbonili, un solo C acido, un solo C ammidico e 5 carboni complessivi, deduco che la struttura di Mod è la seguente:



Si tratta quindi di acido glutammico che si è disidratato formando una ammido ciclica.

Infatti  $M(\text{Mod}) + \text{H}_2\text{O} = 129,2 + 18 = 147,2$  (Glu)

Soluzione proposta da Mauro Tonellato

ITIS Natta di Padova

e

Luca Zucchini

medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008

### Problema 28) Un peptide fossile

**Domanda a)** Determinare la sequenza del polipeptide fossile di 19 amminoacidi.

Sono fornite le masse di ioni (ottenuti da spettrometria MS-MS) che partono dall'amminoacido N-terminale e hanno subito frammentazione prima del carbonile dell'amminoacido numero n (ioni an) oppure dopo il carbonile dell'amminoacido numero n (ioni bn).

Inoltre sono fornite masse di ioni che partono dall'amminoacido C-terminale e hanno subito frammentazione dopo il gruppo amminico dell'amminoacido in posizione n (ioni yn).

Per ottenere la massa del frammento di amminoacido in posizione n, si deve calcolare la differenza di massa tra lo ione n e quello n-1. La massa dell'amminoacido si ottiene aggiungendo 18 (H + OH) a questo valore. Per l'amminoacido numero 1: va aggiunto 45 (COOH) per lo ione a1; va aggiunto 17 (OH) per lo ione b1; va tolto 1 (H) per lo ione y1.

Si ottiene:

AA1	(y19)	(data dal problema)		Tyr
AA2	(y18)	(data dal problema)		Leu
AA3	(y17)	$y_{17} - y_{16} = 115,0$	$115,0 + 18 = 133,0$	Asp
AA4	(y16)	$y_{16} - y_{15} = 137,0$	$137,0 + 18 = 155,0$	His
AA5	(y15)	$a_5 - a_4 = 186,1$	$186,1 + 18 = 204,1$	Trp
AA6	(y14)	$a_6 - a_5 = 113,1$	$113,1 + 18 = 131,1$	Ile, Leu, Hyp
AA7	(y13)	$b_7 - b_6 = 57,0$	$57,0 + 18 = 75,0$	Gly
AA8	(y12)	$b_8 - b_7 = 71,1$	$71,1 + 18 = 89,1$	Ala
AA9	(y11)	$b_9 - b_8 = 113,0$	$113,0 + 18 = 131,0$	Ile, Leu, Hyp
AA10	(y10)	$b_{10} - b_9 = 71$	$71,0 + 18 = 89,0$	Ala
AA11	(y9)	$(a_{11} + 28) - b_{10} = 97,1$	$97,1 + 18 = 115,1$	Pro
AA12	(y8)	$b_{12} - (a_{11} + 28) = 163,1$	$163,1 + 18 = 181,1$	Tyr
AA13	(y7)	$y_7 - y_6 = 97$	$97,0 + 18 = 115,0$	Pro
AA14	(y6)	$y_6 - y_5 = 115$	$115,0 + 18 = 133,0$	Asp
AA15	(y5)	$(a_{15} + 28) - b_{14} = 97,1$	$97,1 + 18 = 115,1$	Pro
AA16	(y4)	$b_{17} - b_{15} = 242,1$	$242,1 + 36 = 278,1 - 147(\text{Glu}) = 131,1$	Ile, Leu, Hyp
AA17	(y3)	$y_3 - y_2 = 129,0$	$129,0 + 18 = 147,0$	Glu
AA18	(y2)	$y_2 - y_1 = 97,1$	$97,1 + 18 = 115,1$	Pro
AA19	(y1)	$y_1 = 175,1$	$175,1 - 1 = 174,1$	Arg

Il peptide fossile ha dunque la sequenza di amminoacidi mostrata sopra, dove l'AA N-terminale è Tyr, mentre quello C-terminale è Arg. Gli amminoacidi Ile, Leu e Hyp sono indistinguibili, perchè hanno massa identica. Dove è scritto Ile\* potrebbe esserci Ile, Leu o Hyp.

NH<sub>2</sub>-Tyr-Leu-Asp-His-Trp-Ile\*-Gly-Ala-Ile\*-Ala-Pro-Tyr-Pro-Asp-Pro-Ile\*-Glu-Pro-Arg-COOH

**Domanda b)** Individuare la proteina moderna a cui quella fossile può essere correlata.

La sequenza del peptide fossile può essere scritta in forma più compatta con i codici ad una lettera:

YLDHWI\*GAI\*APYPDPI\*EPR

Considerando che I, L e P sono indistinguibili, questa sequenza è identica alla proteina di cavallo:

YLDHWL~~G~~AP~~P~~APYPD~~P~~LEPR

Soluzione proposta da Mauro Tonellato

ITIS Natta di Padova

e Luca Zucchini

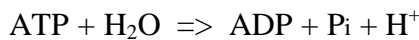
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008



### Problema 29) Creatina chinasi

**Domanda a)** Data una soluzione di ATP 10 mM con  $T = 37\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 7$  (tamponato), calcolare le concentrazioni di ATP, ADP e  $\text{P}_i$  presenti all'equilibrio.

Avviene la reazione:



$$K'(pH7) = \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} \quad \text{con } K' = 138000$$

All'equilibrio avremo  $[\text{ADP}] = x$  ;  $[\text{P}_i] = x$  ;  $[\text{ATP}] = 10 - x$  quindi:

$$K' = \frac{x^2}{10 - x} \quad x^2 + Kx - 10K = 0 \quad x = 9,999275$$

$$[\text{ADP}] = [\text{P}_i] = 9,99 \text{ mM} \quad [\text{ATP}] = 7,24 \cdot 10^{-4} \text{ mM}$$

**Domanda b)** Trovare  $DG^{\circ\prime}$  per la reazione precedente ( $DG^{\circ}$  a  $\text{pH} 7$ ).

$$\text{Applicando la relazione } \Delta G^{\circ\prime} = -RT \ln K' \quad DG^{\circ\prime} = -8,31 \cdot 310 \ln 138000$$

$$\text{Si ottiene } DG^{\circ\prime} = -30500 \text{ J/mol} \quad \text{o} \quad -7,29 \text{ kcal/mol}$$

**Domanda c)** Calcolare  $[\text{ADP}]$  nelle tre situazioni proposte R(riposo), L(sforzo leggero) H(sforzo pesante).

Utilizzando i dati  $^{31}\text{P}$  NMR per la reazione:



$$\text{Con } K' = \frac{[\text{ADP}][\text{CRP}]}{[\text{ATP}][\text{CR}]} = 6 \cdot 10^{-3} \quad \text{e con } [\text{CR}] + [\text{CRP}] = 42,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{ADP}] = K'[\text{ATP}] \frac{[\text{CR}]}{[\text{CRP}]}$$

Si ottiene:

$$[\text{ADP}]_R = 5,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{ADP}]_L = 57,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{ADP}]_H = 150 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

**Domanda d)** Calcolare  $DG'$  nelle tre situazioni R, L, H.

$$\text{Applicando la relazione } \Delta G' = \Delta G^{\circ\prime} + RT \ln \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]}$$

e utilizzando i dati  $^{31}\text{P}$  NMR per  $[\text{ATP}]$  e  $[\text{P}_i]$

Si ottiene:

$$DG'_{(R)} = -63500 \text{ J/mol} \quad DG'_{(L)} = -59100 \text{ J/mol} \quad DG'_{(H)} = -49300 \text{ J/mol}$$

**Domanda e)** Dire se l'affaticamento dopo l'esercizio fisico può essere dovuto ad un aumento del valore di  $DG'$  della reazione di idrolisi di ATP.

Anche se i valori di  $DG'$  per l'idrolisi di ATP aumentano di 14200 J/mol questo è solo un aumento del 22 % infatti i valori restano molto favorevoli anche dopo uno sforzo intenso. Questo fa pensare che ci siano altri fattori responsabili del senso di affaticamento muscolare molto più importanti del modesto aumento del  $DG'$  della reazione di idrolisi di ATP.

Soluzione proposta da Mauro Tonellato  
ITIS Natta di Padova