

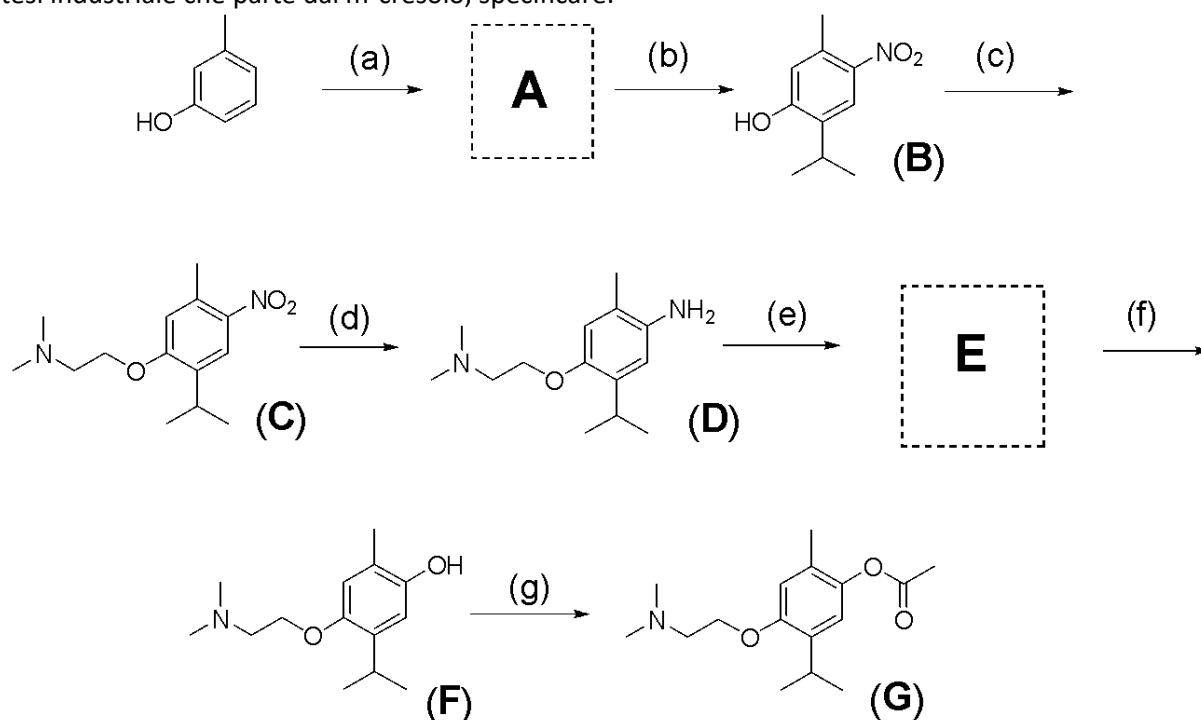
Giochi e Campionati Internazionali della Chimica 2026

Competizione SQUADRE – Finale nazionale

07 maggio 2026 ore 16:00

DOMANDA 1

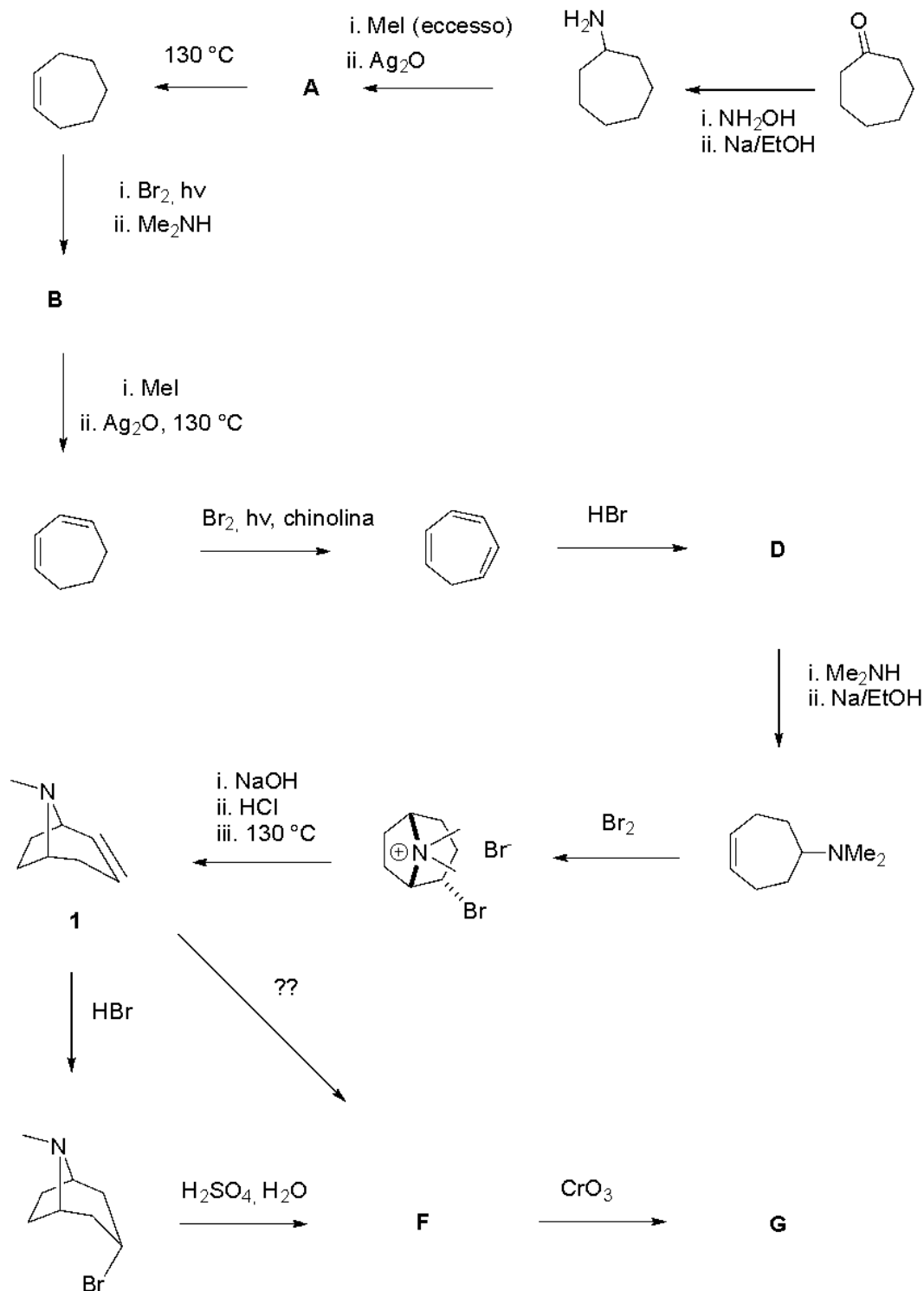
La Moxisilite (**G**), un α -adrenergico, viene usato come vasodilatatore periferico. Relativamente alla seguente sintesi industriale che parte dal m-cresolo, specificare:



- (1) Il corretto ordine di reazione (alchilazione + nitratura oppure nitratura + alchilazione) per passare da m-cresolo al composto B. Spiegare il motivo della scelta **2 punti**
- (2) Le condizioni di reazione migliori e più sostenibili per ottenere **A** **1 punto**
- (3) Reagenti e condizioni di reazione per il passaggio (c) **1 punto**
- (4) Reagenti e condizioni di reazione per condurre il passaggio (d) in modo più sostenibile **1 punto**
- (5) Reagenti e condizioni di reazione per il passaggio (e) **1 punto**
- (6) Struttura del composto **E** **1 punto**
- (7) Reagenti e condizioni di reazione per il passaggio (g) **1 punto**
- (8) Come si può seguire l'andamento della reazione $F \rightarrow G$, mediante spettroscopia IR **2 punti**

DOMANDA 2

Il seguente schema illustra la prima sintesi totale di un composto chiave per la preparazione di una vasta famiglia di alcaloidi bioattivi; nonostante la sequenza porti alla formazione del prodotto desiderato con una resa complessiva inferiore all'1%, questa strategia rimane interessante anche oggi, oltre un secolo dopo la sua scoperta da parte di uno studioso successivamente insignito del premio Nobel per la chimica.



- (1) Indicare la struttura del composto **A** **1 punto**
- (2) Indicare la struttura del composto **B** e discutere il meccanismo della reazione che lo forma **1 punto**
- (3) Indicare la struttura del composto **D** e giustificare la chemo- e regio-selettività del processo **1 punto**
- (4) Indicare la struttura del composto **F** **1 punto**
- (5) Indicare la struttura del composto **G** e presentare le principali problematiche dell'ossido di cromo rispetto ai principi della chimica verde **1 punto**
- (6) Oltre all'ossido di cromo e alla chinolina, indicare quali sono le tre specie più problematiche, rispetto ai principi della chimica verde, utilizzate nell'intera sequenza; indicare il motivo principale per ciascuna di esse **2 punti**
- (7) Alcuni decenni dopo la scoperta della sequenza qui riportata, è stata scoperta una via più sostenibile per l'ottenimento del prodotto **F** a partire dal composto **1**; indicare i reattivi necessari **1 punto**
- (8) Tanto la sequenza originale quanto quella ipotizzata nel punto precedente rappresentano formalmente due diversi step dal punto di vista sperimentale; laddove entrambe le vie sintetiche avvenissero con la medesima efficienza chimica, indicare quale dei due processi sarebbe preferibile rispetto ai criteri della chimica verde e perché **2 punti**

DOMANDA 3

Uno standard primario per la standardizzazione dell'acido cloridrico è il Na_2CO_3 (MM $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106,0$ g/mol). 20,0 mL di una soluzione acquosa di carbonato di sodio ($pK_1 = 6,38$; $pK_2 = 10,32$) di concentrazione 0,100 mol/L vengono titolati con una soluzione di HCl 0,100 mol/L.

(1) Calcolare il pH durante la titolazione secondo le aggiunte della soluzione di HCl indicate nella tabella, esplicitando le condizioni in cui ci si trova, le formule usate e lo svolgimento dei calcoli: **6 punti**

Volume (mL) HCl 0,100 mol/L	pH
0,0	
7,0	
10,0	
15,0	
19,0	
19,5	
20,0	
20,5	
21,0	
25,0	
30,0	
35,0	
39,0	
39,5	
40,0	
40,5	
41,0	
45,0	

(2) Disegnare la corrispondente curva di titolazione, evidenziando i punti di equivalenza e le zone a pH tamponato **2 punti**

(3) Indicare quali dei seguenti indicatori può essere utilizzato per la rilevazione del primo punto equivalente: fenolftaleina, $pK_a = 9,4$; giallo alizarina R, $pK_a = 10,0$. **1 punto**

(4) Indicare quale dei seguenti indicatori può essere utilizzato per la rilevazione del secondo punto equivalente: rosso metile, $pK_a = 5,1$; blu di bromo timolo, $pK_a = 7,0$. **1 punto**

DOMANDA 4

Una soluzione di acido perbromico viene elettrolizzata per un tempo $t = 1$ h con elettrodi aventi area di 50 cm^2 . La densità di corrente j fornita è di 200 mA cm^{-2} . La temperatura T è di 298 K , la pressione P è di 730 mmHg .

Formulario:

- pressione atmosferica = $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa}$
- quantità di carica elettrica $Q = I t$
- costante di Faraday $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

(se non riesci a scrivere la formula dell'acido perbromico, puoi chiederla, verrà assegnata una penalità di 1 punto)

(1) Sapendo che il materiale di elettrodo è tale che la produzione di idrogeno è minimizzata, quale gas si forma al catodo? **1 punto**

(2) Scrivere la reazione bilanciata che avviene al catodo **2 punti**

(3) Quanto è il volume di gas, in dm^3 , che si forma al catodo alla fine del processo, considerando un comportamento ideale del gas formato **4 punti**

(4) Se invece dell'acido perbromico venisse elettrolizzata una soluzione di acido ipocloroso il volume del gas finale sarebbe minore o maggiore? **1 punto**

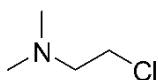
Spiegare il perché **2 punti**

SOLUZIONE QUESITO 1

(1) L'alchilazione precede la nitrazione. Le alchilazioni sui nitroderivati sono talmente disattivate che spesso non avvengono. Nel caso specifico c'è un gruppo OH attivante ma è certamente preferibile non introdurre prima il gruppo nitro, disattivante.

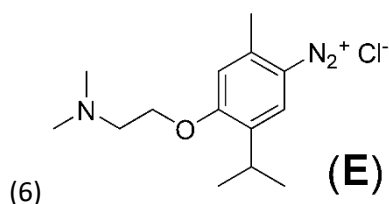
(2) Propene, oppure, propanolo entrambi con un acido forte (es. H_3PO_4) eventualmente supportato su polimero o una zeolite o argilla in forma acida (1 punto). 0,5 punti con 2-cloropropano e $AlCl_3$ (meno sostenibile).

(3) 2-Cloro-*N,N*-dimetil-etil-1-ammina (accettabile anche bromuro o tosilato o semplicemente le relative formule molecolari), un carbonato o idrogenocarbonato di un metallo alcalino, acetone o acetonitrile. Accettabile anche NaH in DMF o DMSO, o semplicemente base in solvente dipolare aprotico.



(4) H_2 - Pd/C, oppure Pt. Non vanno bene N_2H_4/Pd o $LiAlH_4$ (più costosi, idrazina tossica e poco sostenibile). Fe, Zn o Sn con HCl meno sostenibili.

(5) $NaNO_2$, HCl a freddo



(7) Anidride acetica e riscaldamento, oppure cloruro di acetile, piridina o trietilammina. No acido acetico e H^+ .

(8) Osservando la scomparsa dell'assorbimento di stretching del gruppo O-H del fenolo (segnale largo 3200-3600 cm^{-1}) e la comparsa dell'assorbimento del C=O dell'estere a ca. 1770-1750 cm^{-1} .

SOLUZIONE QUESITO 2

(1) Vedi schema sotto, composto **A**

(2) Vedi schema sotto, composto **B**

L'alogeno serve per una bromurazione radicalica che avviene in condizioni blande a causa della labilità del legame C(sp³)-H in posizione allilica. Successivamente Me₂NH sostituisce il bromo.

(3) Vedi schema sotto, composto **D**

La reazione di idrobromurazione dell'alchene tende a formare un carbocatione secondario allilico; tra i diversi possibili, risulta favorito quello che possiede il maggior numero di forme limite di risonanza. In dettaglio, tra i diversi doppi legami che possono reagire, i due laterali sono equivalenti, e la protonazione di uno di loro porta ad un carbocatione allilico con 3 forme limite di risonanza; mentre l'addizione di H⁺ sul doppio legame centrale porterebbe a risonanza con uno solo dei due doppi legami rimanenti (solo 2 forme limite di risonanza).

(4) Vedi schema sotto, composto **F**

(5) Vedi schema sotto, composto **G**

Il reattivo è un forte ossidante e risulta pertanto fortemente tossico per qualsiasi organismo vivente. Inoltre, il Cr(VI) è noto essere un potente agente mutageno (cancerogeno di classe 1).

(6) Br₂, sodio, Mel

Perché:

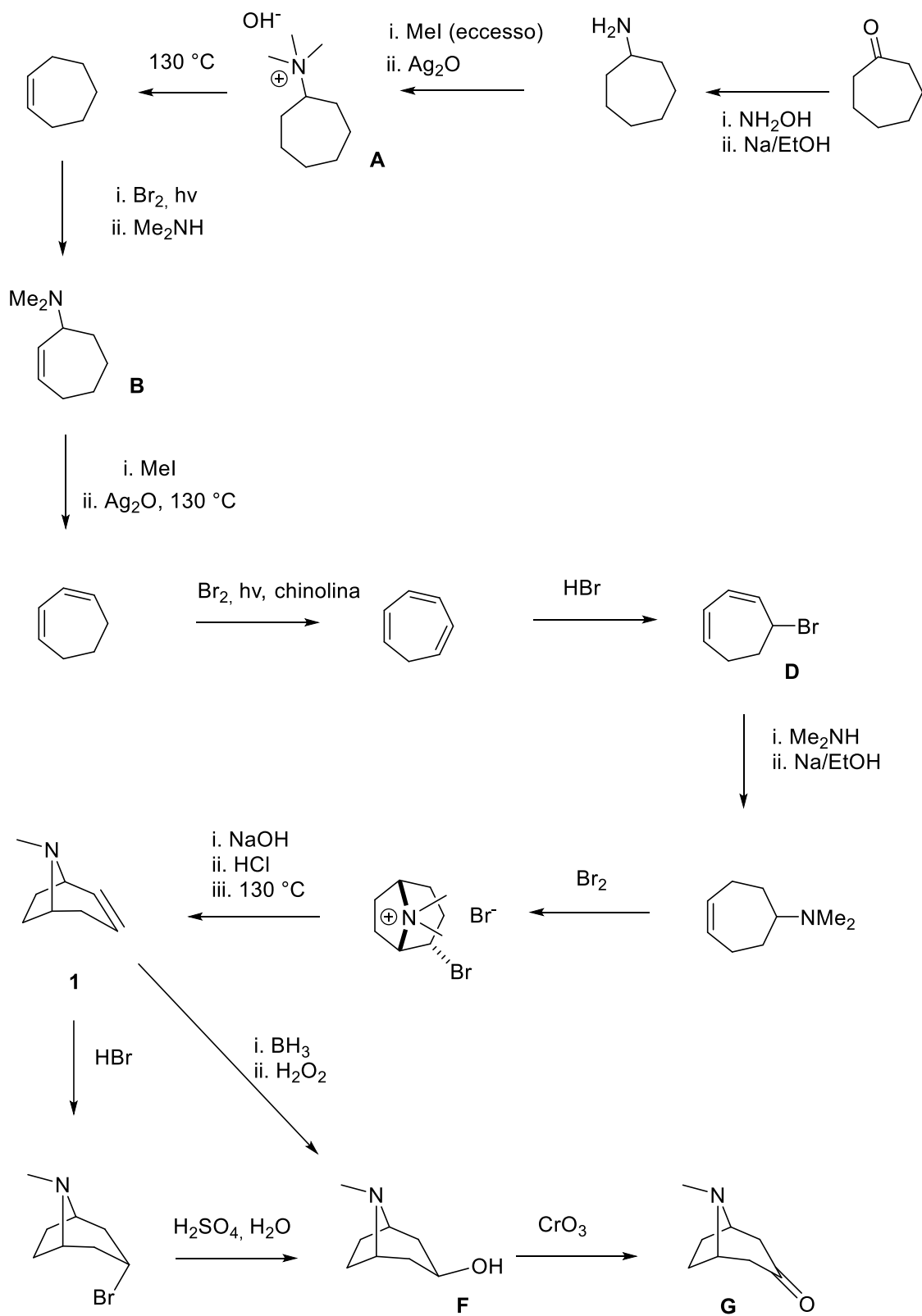
- il bromo, molto tossico, (risposta alternativa: pericoloso a causa della limitata volatilità che non ne permette una facile aspirazione da parte delle cappe chimiche in caso di sversamento);
- lo iodometano, a causa del suo potere alchilante che, accoppiato all'elevata elettrofilia, lo fa essere pericoloso per la potenziale metilazione delle basi azotate degli acidi nucleici (risposta alternativa: mutagenesi/cancerogenicità).
- Il sodio metallico: riducente molto forte, rischio esplosività, e/o sviluppo di idrogeno con formazione di miscele esplosive in aria (risposta alternativa: fortemente energivoro, occorre molta energia per la sua produzione via elettrolisi di sali fusi).

(7) BH₃ seguito da H₂O₂ e NaOH. L'idroborazione procede in modo regioselettivo sfruttando il minore ingombro sterico di cui risente in carbonio dell'alchene adiacente al gruppo metilenico rispetto a quello in alfa alla posizione a testa di ponte.

(8) Idroborazione/ossidazione

Perché: risulterebbe preferibile perché permette di ottenere il prodotto desiderato con una maggiore economia atomica, principalmente a causa della molto minore massa molecolare del borano rispetto a quella dell'acido bromidrico.

SOLUZIONI



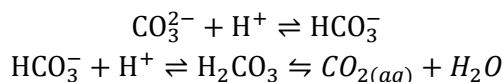
SOLUZIONE QUESITO 3

(1)

Moli iniziali di Na₂CO₃

$$n_0(\text{CO}_3^{2-}) = C V = 0,100 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \cdot 0,0200(\text{L}) = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2,00 \text{ mmol}$$

La titolazione avviene in due stadi secondo le seguenti reazioni:



V = 0 mL di HCl 0,100 mol/L

Prima dell'aggiunta dell'acido, il pH si calcola considerando l'idrolisi alcalina della base debole CO₃²⁻

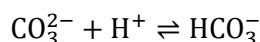
$$\begin{aligned}\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \\ K_b &= \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,32}} = 10^{-3,68} = 2,09 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

$$C = 0,100 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{2,09 \times 10^{-4} \cdot 0,100} = 4,6 \times 10^{-3}$$

$$p\text{OH} = 2,34 \Rightarrow p\text{H} = 11,66$$

Per successive aggiunte di volumi di HCl < 20 mL si forma un sistema tampone CO₃²⁻/HCO₃⁻



Calcolo del pH nella zona tampone

Aggiungendo un volume V (mL) di HCl C₀ = 0,100 mol/L:

$$\begin{aligned}n(\text{H}^+) &= C_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \cdot V(\text{mL}) = n(\text{mmol}) = n(\text{HCO}_3^-) \\ n(\text{CO}_3^{2-}) &= 2,00(\text{mmol}) - n(\text{H}^+)\end{aligned}$$

e applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$p\text{H} = pK_2 + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = pK_2 + \log \frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{n(\text{HCO}_3^-)}$$

V_{HCl} = 7,0 mL:

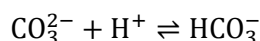
$$n(\text{H}^+) = 0,700 \text{ mmol} \Rightarrow n(\text{CO}_3^{2-}) = 1,300 \text{ mmol}, \quad n(\text{HCO}_3^-) = 0,700 \text{ mmol}$$

$$p\text{H} = 10,32 + \log \left(\frac{1,300}{0,700}\right) = 10,59$$

V_{HCl} = 10,0 mL

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{HCO}_3^-) \Rightarrow p\text{H} = pK_2 = 10,32$$

(1° punto di equivalenza) V_{HCl} = 20,0 mL



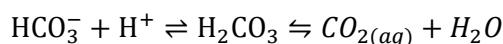
In soluzione la specie principale è HCO₃⁻ (l'anione è un anfolita e pertanto può sia protonarsi che deprotonarsi).

Per calcolare quindi il pH di un anfolita:

$$p\text{H} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,38 + 10,32}{2} = 8,35$$

Dopo l'aggiunta di 20 mL di HCl si otterranno 2,0 mmol di HCO₃⁻.

Dopo il primo punto di equivalenza, continuando le aggiunte di HCl avremo la formazione del secondo sistema tampone H₂CO₃/HCO₃⁻ pK₁



Applicando l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$p\text{H} = pK_1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = pK_1 + \log \frac{n(\text{HCO}_3^-)}{n(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

$V_{HCl} = 30,0 \text{ mL}$:

$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{H}_2\text{CO}_3)$$
$$pH = pK_1 = 6,38$$

2° P.E. $V_{HCl} = 40,0 \text{ mL}$

$$C = \frac{n(\text{H}_2\text{CO}_3)}{V_{tot}} = \frac{2,00 \text{ mmol}}{(20,0 + 40,0) \text{ mL}} = \frac{2,00 \times 10^{-3}}{0,0600} = 0,0333 \text{ mol/L}$$

$$K_{a1} = 10^{-6,38}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{10^{-6,38} \cdot 0,0333} \Rightarrow pH = 3,93$$

$V_{HCl} > 40 \text{ mL}$ eccesso di HCl

$$[H^+] \approx \frac{n(H^+) - 4,00 \text{ mmol}}{V_{tot}} = \frac{0,100V - 4,00}{(20,0 + V_{HCl}) \text{ mL}}$$

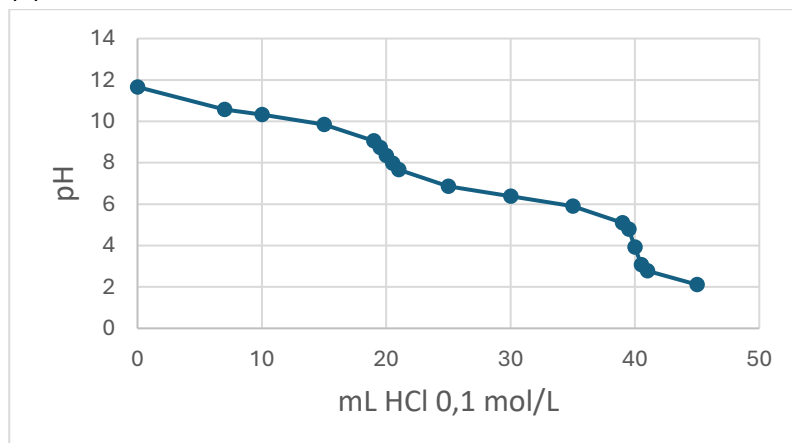
$V_{HCl} = 45,0 \text{ mL}$:

$$n_{exc} = 4,50 - 4,00 = 0,50 \text{ mmol} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$V_{tot} = 65,0 \text{ mL} = 0,0650 \text{ L} \Rightarrow [H^+] = 7,69 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 2,11$$

Volume (mL) HCl 0,100 mol/L	pH
0	11,66
7,0	10,58
10,0	10,32
15,0	9,84
19,0	9,06
19,5	8,74
20,0	8,35
20,5	7,97
21,0	7,66
25,0	6,86
30,0	6,38
35,0	5,90
39,0	5,10
39,5	4,79
40,0	3,93
40,5	3,07
41,0	2,78
45,0	2,11

(2)



V(HCl) / mL	pH	Regione
0,0	11,66	Idrolisi (CO_3^{2-})
10,0	10,32	Tampone ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) $\text{pH} = \text{pKa}_2$
20,0	8,35	1° P.E. HCO_3^- (anfolita)
30,0	6,38	Tampone ($\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$) $\text{pH} = \text{pKa}_1$
40,0	3,93	2° P.E. ($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}$)
45,0	2,11	Eccesso di HCl

Nella titolazione di un sale di un acido debole diprotico (Na_2CO_3) con un acido forte (HCl) la curva di titolazione mostra 2 punti di equivalenza.

Si osserva una zona tampone $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ prima del primo punto equivalente. In questa zona della titolazione in corrispondenza del punto a $V_{1\text{eq}}/2$ (10 mL) si avrà che $\text{pH} = \text{pKa}_2$.

Il primo punto di flesso coincide con il primo punto di equivalenza, dove si ha la formazione di un anfolita HCO_3^- .

Le successive aggiunte di HCl determinano la formazione di una seconda zona tampone $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$. In questa zona della titolazione in corrispondenza del punto a metà del secondo stadio (30 mL) si avrà che $\text{pH} = \text{pKa}_1$.

Infine, al 2° punto equivalente, il pH è dovuto alla formazione di $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}$.

Dopo il 2° P.E, la diminuzione del pH è dovuta all'eccesso di HCl.

(3)

In questo caso, tra gli indicatori proposti, il più appropriato è la fenolftaleina ($\text{pKa} = 9.4$), poiché il pH al primo punto equivalente della titolazione è 8,35. Considerando la teoria degli indicatori, la scelta viene fatta considerando $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} \pm 1$. Il salto di pH in prossimità del punto equivalente cade quindi vicino all'intervallo di viraggio della fenolftaleina (8,4–10,4) mentre è troppo esterno rispetto all'intervallo del giallo alizarina R (9,0–11,0).

(4)

In questo caso, l'indicatore che può essere utilizzato è il rosso metile ($\text{pKa} = 5.1$), poiché il pH al secondo punto equivalente è 3,93. Considerando la teoria degli indicatori, la scelta viene fatta considerando che $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} \pm 1$. Il salto di pH in prossimità del punto equivalente cade quindi vicino all'intervallo di viraggio del rosso metile (4,2–6,2) mentre è troppo esterno rispetto all'intervallo del blu di bromo timolo (6,0–8,0).

SOLUZIONE QUESITO 4

$$2\text{HBrO}_2 + 14\text{e}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$

$$t = 1\text{h} = 3600\text{s}$$

$$P = 730\text{mmHg} = \frac{730}{760}\text{atm} = \frac{730}{760} \cdot 101325\frac{\text{Pa}}{\text{atm}} = 97325\text{Pa}$$

$$j = \frac{200\text{mA}}{\text{cm}^2} \rightarrow i = \frac{200\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot 50\text{cm}^2 \cdot \frac{1\text{A}}{10^3\text{mA}} = 10\text{A}$$

$$i = \frac{Q}{t} \quad Q = i \cdot t = 10 \cdot 3600 = 3.6 \cdot 10^4\text{C}$$

$$n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{F} = \frac{3.6 \cdot 10^4\text{C}}{96485\frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}} = 0.37\text{mol e}^-$$

$$n_{\text{Br}_2} = 0.37\text{mol e}^- \cdot \frac{1\text{mol Br}_2}{14\text{mol e}^-} = 2.6 \cdot 10^{-2}\text{mol Br}_2$$

$$PV = nRT \quad V = \frac{nRT}{P} = \frac{2.6 \cdot 10^{-2} \cdot 8.314 \cdot 298}{97325} = 6.6 \cdot 10^{-4}\text{m}^3 = 6.6 \cdot 10^{-4}\text{dm}^3$$

Con HOCl il volume sarà maggiore poichè il numero di elettroni coinvolti è minore:

