



Ministero dell'Istruzione
Dipartimento per il sistema educativo di istruzione e formazione
Direzione generale per gli ordinamenti scolastici, la valutazione e
l'internazionalizzazione del sistema nazionale di istruzione



GIOCHI E CAMPIONATI INTERNAZIONALI DELLA CHIMICA 2022-23



FINALI NAZIONALI – Roma, 24-26 maggio 2023

SECONDA PROVA – CLASSE DI CONCORSO B

Problema N° 1:

Una soluzione del volume di 20 mL di un acido debole monoprotico, con formula generica HA, alla concentrazione di 0,100 M, viene titolata con una soluzione di base forte, NaOH, anch'essa alla concentrazione di 0,100 M. La K_a dell'acido debole è pari a $1,5 \times 10^{-5}$ M. Si chiede al candidato di:

- a. Tracciare la curva *pH vs Volume di titolante* relativa alla suddetta titolazione, costruendo una tabella con i valori di pH (approssimati alla prima cifra decimale) calcolati nei seguenti punti:

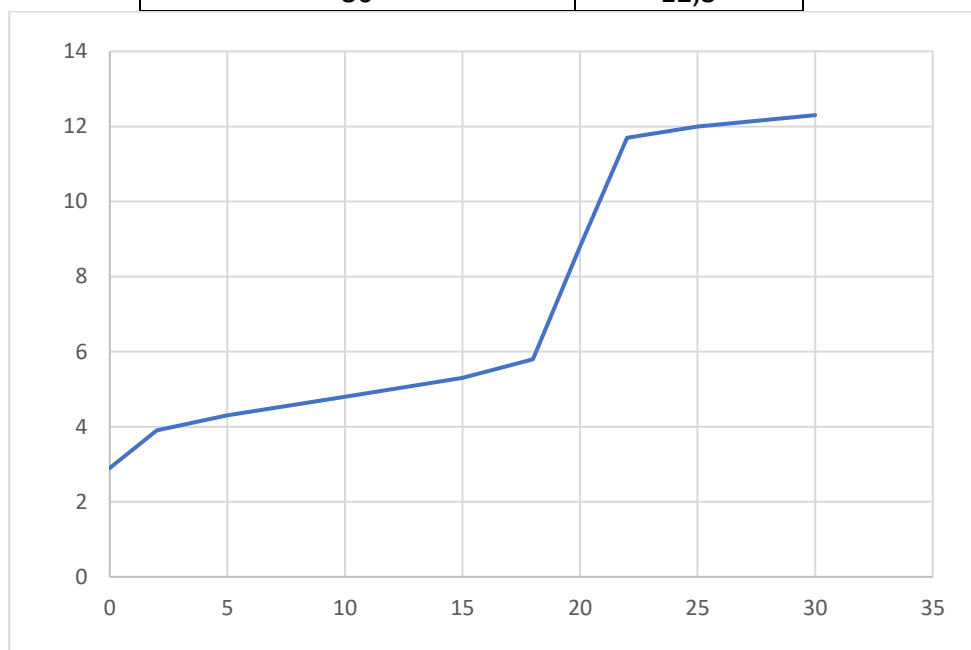
mL di titolante aggiunto	pH
0	
2	
5	
10	
15	
18	
20	
22	
25	
30	

- b. Scegliere l'indicatore acido-base più adatto tra quelli di seguito elencati, giustificando la risposta:
- blu di bromotimolo, intervallo di viraggio a pH 6,0 – 7,6;
 - fenolftaleina, intervallo di viraggio a pH 8,3 – 10;
 - timolftaleina, intervallo di viraggio a pH 9,3 – 10,5;
 - metilarancio, intervallo di viraggio a pH 3,2 – 4,4

Risposte Problema N°1:

a. La tabella ed il grafico sono riportati qui di seguito:

mL di titolante aggiunto	pH
0	2,9
2	3,9
5	4,3
10	4,8
15	5,3
18	5,8
20	8,8
22	11,7
25	12,0
30	12,3



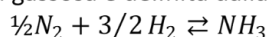
b. L'indicatore più adatto è la fenolftaleina, perché è l'unico che comprende il pH al punto equivalente nell'intervallo di viraggio.

Problema N° 2:

Una reazione all'equilibrio è spostata verso la formazione di prodotti o reagenti sulla base del valore della costante di equilibrio. Inoltre, l'equilibrio può modificarsi a secondo della temperatura di reazione. Si consideri la reazione di formazione dell'ammoniaca gassosa a partire da N_2 e H_2 gassosi: essa è caratterizzata da una energia libera standard di reazione a $25^\circ C$ pari a -16.65 kJ/mol e una entalpia standard di reazione a $25^\circ C$ pari a -46.11 kJ/mol . Discutere in quali condizioni sperimentali il processo di produzione dell'ammoniaca può aver luogo. Si tenga conto nella discussione sia degli aspetti termodinamici (effetto della temperatura) che dei possibili limiti cinetici al procedere della reazione (energia di attivazione maggiore di zero).

Risposte Problema N°2:

La reazione di formazione dell'ammoniaca gassosa è definita dalla seguente reazione chimica:



L'energia libera $\Delta_r G_{298K}^o$ e l'entalpia $\Delta_r H_{298K}^o$ standard della reazione a temperatura ambiente (25°C = 298K) coincidono rispettivamente con l'energia libera e l'entalpia di formazione dell'ammoniaca a temperatura ambiente e quindi è possibile scrivere:

$$\Delta_r G_{298K}^o = \Delta_r H_{298K}^o - T \cdot \Delta_r S_{298K}^o$$

Nella quale T=298K è la temperatura considerata (temperatura ambiente) espressa in Kelvin. Con la precedente è possibile ricavare:

$$\Delta_r S_{298K}^o = -\frac{\Delta_r G_{298K}^o - \Delta_r H_{298K}^o}{298 K} = -\frac{-16650 - (-46110)}{298} = -98.86 J/K mol$$

Poiché l'entropia standard di reazione è minore di zero così come l'entalpia standard di reazione, il valore dell'energia libera standard di reazione passerà da negativo a positivo al crescere della temperatura.

Assumendo le funzioni di stato indipendenti dalla temperatura è possibile ricavare la temperatura alla quale l'energia libera standard di reazione si annulla:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298K}^o &= \Delta_r H_{298K}^o - T \cdot \Delta_r S_{298K}^o = 0 \\ T &= \frac{\Delta_r H_{298K}^o}{\Delta_r S_{298K}^o} = 466 K\end{aligned}$$

Per temperature $T > 466K$ l'energia libera standard di reazione sarà maggiore di zero mentre per $T < 466K$ l'energia libera standard di reazione sarà minore di zero.

L'energia libera standard di reazione è correlata alla costante di equilibrio termodinamico $K_{eq,T}$ ad una data temperatura T attraverso la nota relazione:

$$K_{eq,T} = e^{-\frac{\Delta_r G_{298K}^o}{RT}}$$

Nella quale $R=8.31 J/K mol$ è la costante dei gas ideali. La costante di equilibrio termodinamico nel caso della reazione di formazione dell'ammoniaca è data da:

$$K_{eq,T} = \frac{a_{NH_3}}{a_{N_2}^{1/2} \cdot a_{H_2}^{3/2}}$$

Le attività dei reagenti e prodotti, essendo una reazione in fase gas, sono approssimabili alle pressioni parziali (rese adimensionali mediante il riferimento alla pressione standard di 1 bar):

$$K_{eq,T} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}$$

Pertanto, per $T > 466K=193^\circ C$ la costante di equilibrio $K_{eq,T} < 1$ e la reazione sarà sbilanciata a favore della formazione dei reagenti (idrogeno e azoto molecolari) mentre per $T < 466K=193^\circ C$ la costante di equilibrio $K_{eq,T} > 1$ e la reazione sarà sbilanciata a favore della formazione dell'ammoniaca gassosa.

E' da sottolineare che le considerazioni termodinamiche non tengono conto dei limiti cinetici ad un processo chimico, anche in fase gas. Infatti la formazione dell'ammoniaca gassosa è caratterizzata da una energia di attivazione cinetica positiva, $E_a > 0$, che ne governa la velocità di reazione, v , in funzione della temperatura secondo la relazione di Arrhenius:

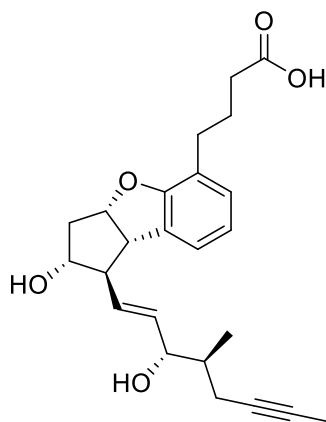
$$v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Nella precedente A è il cosiddetto fattore pre-esponenziale. Senza entrare nei dettagli cinetici è possibile considerare che una $E_a > 0$ implica inevitabilmente una velocità di reazione che cresce al crescere della temperatura (andamento esponenziale positivo). Pertanto la reazione procederà dai reagenti verso lo stato di equilibrio termodinamico più velocemente al crescere della temperatura.

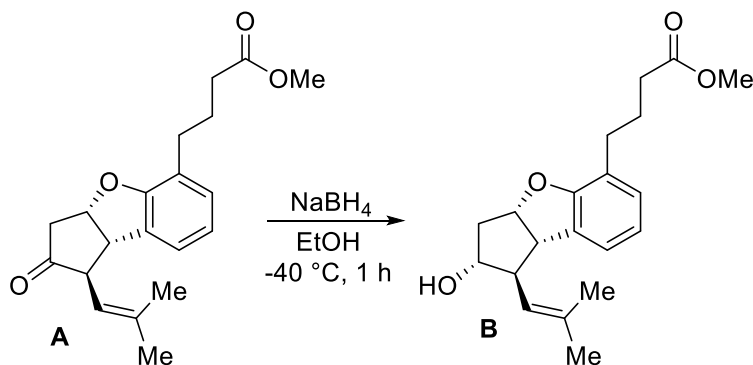
Nel complesso quindi la termodinamica del processo (equilibrio spostato a favore dei prodotti al diminuire della temperatura) e la cinetica del processo (velocità spostata a favore del procedere della reazione all'aumentare della temperatura) sono in contrasto.

Problema N° 3:

Il beraprost è un farmaco vasodilatatore con buone proprietà antitrombotiche ed antinfiammatorie, tipicamente usato per il trattamento dell'ipertensione polmonare. La sua struttura chimica è la seguente:

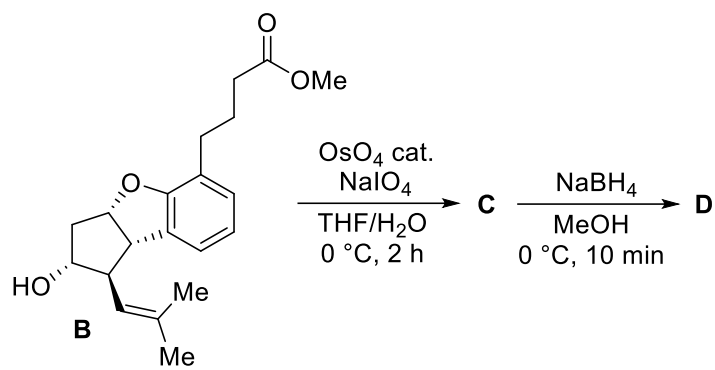


- Il beraprost è un analogo strutturale di quale classe di composti di origine naturale?
- Determinare la configurazione assoluta R/S di tutti i suoi carboni chirali.
- Data la sua struttura, indicare il numero totale di possibili stereoisomeri che può ammettere.
- Indicare quale dei suoi gruppi funzionali è quello a priorità maggiore dal punto di vista della nomenclatura IUPAC.
- Data la sua struttura, specificare qual è l'ibridazione dei suoi atomi di carbonio; indicare inoltre se esso ammette una o più strutture di risonanza.
- Uno degli step intermedi per la sintesi totale del beraprost è la seguente riduzione del chetone **A** nel corrispondente alcol **B**:



Spiegare per quale motivo la riduzione del gruppo chetonico di **A** con NaBH_4 in etanolo come solvente comporta la formazione del solo composto **B**, in cui il corrispondente alcol presenta una ben precisa configurazione assoluta, piuttosto che di una miscela equimolare di due composti in cui il corrispondente alcol presenta le due opposte configurazioni assolute.

- Dopo aver ottenuto il composto **B**, la sintesi totale del beraprost prosegue con la formazione di **C** e **D** attraverso i seguenti due steps:

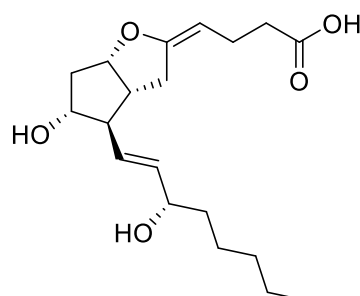


Sulla base delle sopra indicate condizioni di reazione, specificare la struttura chimica di **C** e **D**.

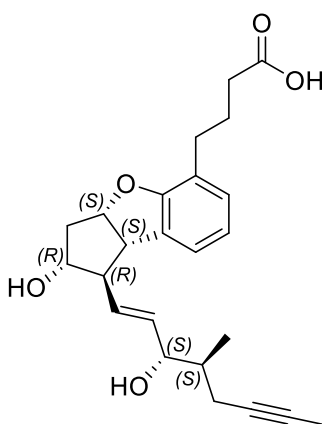
Risposte Problema N°3:

- a. Il beraprost è un analogo strutturale (di origine sintetica) delle prostaglandine, e più precisamente della prostaciclina PGI₂ raffigurata qui sotto.

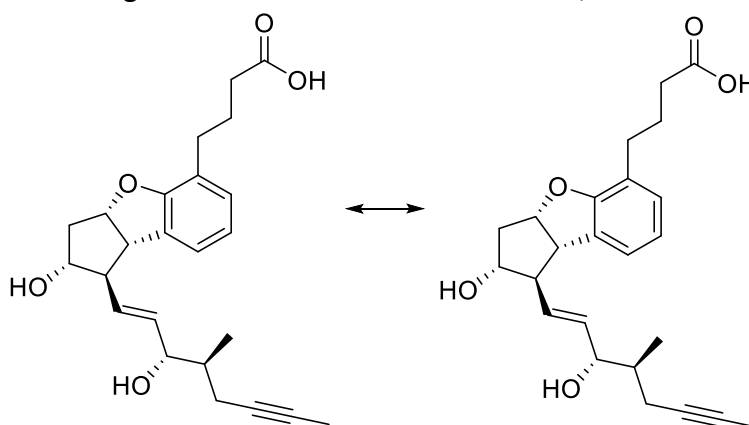
Prostaciclina PGI₂



- b. La configurazione assoluta R/S di tutti i carboni chirali del beraprost è riportata qui di seguito:



- c. Il beraprost presenta 6 carboni chirali (stereochimica R/S), a cui si aggiunge un doppio legame C=C (stereochimica E/Z). Pertanto, il numero totale di stereoisomeri che può ammettere la sua struttura è di $2^7 = 128$.
- d. Il gruppo funzionale del beraprost a priorità maggiore dal punto di vista della nomenclatura IUPAC è l'acido carbossilico.
- e. I due atomi di carbonio del gruppo alchinico presentano ibridazione sp; i due atomi di carbonio del gruppo alchenilico, i sei atomi di carbonio dell'anello benzenico e l'atomo di carbonio del gruppo carbossilico presentano ibridazione sp²; tutti gli altri atomi di carbonio presentano ibridazione sp³. Le uniche formule di risonanza ammesse dal beraprost sono quelle relative al movimento degli elettroni π dell'anello benzenico, ossia:



- f. La funzionalità chetonica del composto **A** viene qui ridotta con NaBH₄ per produrre il corrispondente alcol **B** come singolo diastereoisomero: l'induzione asimmetrica esercitata dai

centri stereogenici già presenti in **A** permette all'idruro di attaccare in maniera altamente stereoselettiva solo su una delle due facce (faccia *Si*) del piano del carbonile.

- g. Il primo dei due step è una scissione ossidativa del doppio legame C=C in condizioni debolmente ossidanti, condotta con OsO₄ catalitico ed NaIO₄: OsO₄ reagisce con l'alchene per dare un diolo, il quale successivamente reagisce con NaIO₄ che taglia e ossida la molecola tra i due OH vicinali, generando così il composto **C**. Il successivo step è rappresentato dalla riduzione dell'aldeide **C** al corrispondente alcol primario **D**.

