



Istruzioni

Procedure dell'esame

- Hai **5 ore** per completare i problemi **1, 2 e 3**. Puoi scegliere l'ordine in cui risolverli.
- Ci sono **15 minuti di tempo di lettura** prima di cominciare.
- **Non iniziare a lavorare prima che ti venga dato il comando di START**
- Quando il comando di **STOP** viene dato **alla fine delle 5 ore devi smettere di lavorare immediatamente. Un ritardo nel fare ciò porta alla tua squalifica.**
- Quando il comando di **STOP** è stato dato, **attendi nello spazio del tuo laboratorio.**

Un supervisore controllerà il tuo luogo di lavoro. Devi lasciare qui le seguenti cose:

- ✓ Il fascicolo dei problemi (questo fascicolo)
 - ✓ Il fascicolo risposte
 - ✓ Le tue lastre TLC nelle buste zippate A e B con il tuo codice studente (dal problema 1)
 - ✓ Il tuo prodotto e il tuo filtro in microfibra di vetro in un cristallizzatore con coperchio nella bustina C con il tuo codice studente (dalla prova 1)
- **Non lasciare l'aula d'esame finchè non ti viene detto dal supervisore**

Sicurezza

- **La sicurezza** è la cosa più importante nel laboratorio. Ci si aspetta che tu segua le regole apprese nelle "IChO regulations". **Gli occhiali di sicurezza e il camice devono essere indossati SEMPRE.**
- Se ti comporti in modo pericoloso sarai prima ammonito poi cacciato dal laboratorio. Se cacciato per il secondo ammonimento riceverai zero per la prova pratica.
- **Non è permesso mangiare o bere** in laboratorio.
- In caso di emergenza segui le istruzioni del supervisore.

Note sui fascicoli dei quesiti e delle risposte

- Il fascicolo dei problemi comprende 23 pagine comprese quelle della copertina.



-
- Il fascicolo delle risposte è di 7 pagine. Non tentare di separare le copertine.
 - Tu devi confermare il tuo **student code** scritto nei fascicoli e devi scrivere il **tuo nome e il tuo codice studente in ogni pagina delle risposte**.
 - Usa solo la penna in dotazione per i **fogli risposte**. Puoi usare la calcolatrice e il righello in dotazione. Usa la matita che ti è stata fornita solo per gli esperimenti nel problema 1. **Non usare la matita per le risposte nei fogli risposta. Ogni risultato deve essere scritto nell'apposito spazio nei fogli risposta.** I risultati riportati in ogni altro posto non saranno valutati. Se hai bisogno di effettuare **calcoli in brutta copia, etc**, usa il retro dei fogli.
 - Devi fare attenzione a riportare l'esatto numero di cifre significative.
 - Riponi il tuo foglio risposte nella busta relativa. Tira fuori il fascicolo solo quando devi scrivere le risposte. Non sigillarle la busta.

Note sulla prova d'esame

- Durante la prova potresti aver bisogno di riusare qualche pezzo di vetreria. In tal caso, lavalo attentamente nel lavandino a te più vicino.
- Per ogni questione riguardante le prove o se hai bisogno di rinfrescarti o di andare in bagno, contatta il supervisore.
- Usa il recipiente indicato come **waste container** sotto cappa o vicino alla finestra per buttare rifiuti liquidi e solidi. Un beaker di plastica indicato come waste container è anche disponibile su ogni banco per i rifiuti acquosi. Riponi i capillari usati nel tubo di plastica con l'etichetta "used capillary".
- **E' possibile la sostituzione di sostanze chimiche e di vetreria se necessario. A parte la prima volta, per la quale sarai perdonato, ogni ulteriore richiesta comporta la perdita di 1 punto, dai tuoi 40 della prova pratica.** Il rabbocco dell'acqua è permesso senza penalità.
- Una versione originale in Inglese è disponibile su richiesta se ne hai bisogno per chiarimenti.



42nd International Chemistry Olympiad
Tokyo, July 19-28, 2010

Chemistry: the key to our future

Periodic table with relative atomic masses

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Apparecchiature

Apparecchiature	Numero
Per tutte le prove (sul bancone o nella vaschetta 1):	
Un 20-mL beaker per prelevare piccole porzioni di liquidi	1
Carta	3
tettarellona di gomma per pipette da 2-mL	1
tettarellona di gomma per pipette da 5-mL	1
Porta Pipette	1
200-mL beaker di plastica per rifiuti (waste)	1
Propietette a palle	1
Spatola	1
sostegno	1
100-mL spruzzetta	1
500-mL spruzzetta	1
Per la prova 1 (nella vaschetta 1, sul banco o nel porta pipette):	
Büchner con adattatore di gomma	1
Morsetto con pinza	1
200-mL beaker conico	1
300-mL beaker conico	1
Pompa da vuoto con tubo in gomma	1
Tubi capillari (in un tubo di plastica)	8
Filtri di microfibra di vetro in un cristallizzatore con coperchio	1
2-mL pipetta graduata	3
5-mL pipetta graduata	1
Piastra agitante	1
10-mm barretta magnetica	1
22-mm barretta magnetica	1
10-mL cilindro di misura di vetro	1
cartine x la misura del pH (in una busta zippata)	3
10-mL cilindro di plastica	1
Tubo di plastica per capillari usati	1
Beuta da vuoto	1
10-mL provetta	1



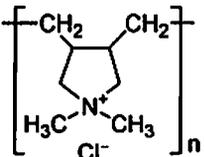
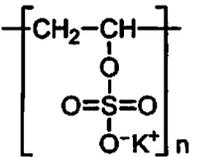
100-mL provettone	1
Camera con coperchio per le TLC	1
lastrine TLC (in bustina di palstica zippata)	4
Pinze	1
Bustine zippate A e B per consegna delle lastrine TLC	1 per ciascuna
Busta zippata C per la consegna del filtro di microfibra nel cristallizzatore	1
Per la prova 2 (nella vaschetta 2, sul banco o nel porta pipette):	
2-mL pipetta graduata	1
5-mL pipetta graduata	1
Etichette (in bustina zippata)	4
Luce Led (in busta zippata: non rimuoverla mai dalla busta)	1
Provette a scala graduata "Nessler tube"	5
Porta provette	1
50-mL matracci tarati	2
5-mL pipette volumetriche	1
10-mL pipette volumetrica	1
Per la prova 3.1 (nella vaschetta 2 o nel porta pipette):	
Burette	1
Pinza per Burette	1
100-mL beaker conico	6
Imbutto di vetro (per il trasferimento di sostanze nella buretta)	1
1-mL pipette graduata	2
5-mL pipetta volumetrica	1
20-mL pipetta volumetrica	1
Per la prova 3.2 (nella vaschetta 2):	
10-mL contenitori (in una busta zippata)	10
Pipette di Plastica Pasteur	1
Oggetti in comune:	
Guanti di varie taglie	
lampada UV	
Strofinacci	



Sostanze chimiche su ogni banco

Sostanze chimiche	Quantità	Contenitore	R phrases	S phrases
Per tutti le prove (in vaschetta 1):				
0.5 mol L ⁻¹ hydrochloric acid (0.5 mol L ⁻¹ HCl)	50 mL	Plastic bottle	None listed	None listed
Per la prima prova 1 (nella vaschetta 1):				
1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine-3,5 -dicarboxylic acid diethyl ester (C ₁₃ H ₁₉ NO ₄ ; 1,4-DHP powder)	1 g	Vial	36/37/38	26
1,4-DHP for TLC (1,4-DHP_TLC)	3 mg	Vial	36/37/38	26
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	10 mL	Glass bottle	11	7-16
Ethyl acetate (CH ₃ COOC ₂ H ₅)	25 mL	Glass bottle	11-36-66-67	16-26-33
Heptane (C ₇ H ₁₆)	20 mL	Glass bottle	11-38-50/53-65- 67	9-16-29-33- 60-61-62
Potassium iodide (KI)	150 mg	Glass bottle	None listed	None listed
Sodium metabisulfite (Na ₂ S ₂ O ₅)	1 g	Glass bottle	22-31-41	26-39-46
Saturated sodium hydrogencarbonate solution (Sat. NaHCO ₃ solution)	25 mL	Glass bottle	None listed	None listed
Urea hydrogen peroxide (CH ₄ N ₂ O•H ₂ O ₂ ; UHP)	1 g	Vial	8-34	17-26- 36/37/39-45
Per la prova 2 (nella vaschetta 2):				
Soluzione del campione (etichettata come "Sample solution")	30 mL	Plastic bottle	None listed	None listed
Standard Fe(bpy) ₃ ²⁺ solution 1 (containing 2.0 mg of iron in 1 L solution) (labeled as "Standard Fe(bpy) ₃ ²⁺ solution 1")	50 mL	Plastic bottle	None listed	None listed
Standard Fe(bpy) ₃ ²⁺ solution 2 (containing 3.0 mg of iron in 1 L solution) (etichettata come "Standard Fe(bpy) ₃ ²⁺ solution 2")	50 mL	Plastic bottle	None listed	None listed
Tampone: Acetate buffer solution (pH 4.6, 1:1 mixture of acetic acid and sodium acetate; CH ₃ COOH-CH ₃ COONa solution)	50 mL	Plastic bottle	None listed	None listed



0.1 mol L ⁻¹ disodium hydrogenphosphate solution (0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄)	25 mL	Plastic bottle	None listed	None listed
0.2 % (w/v) 2,2'-bipyridine aqueous solution (0.2 % (w/v) C ₁₀ N ₂ H ₈)	25 mL	Plastic bottle	None listed	None listed
Sodium thioglycolate (C ₂ H ₃ NaO ₂ S)	20 mg	Vial	22-38	36
x prova 3.1 (nella vaschetta 2 o sul banco):				
Soluzione di polisaccaride (labeled as "Polysaccharide solution")	50 mL	Plastic bottle	None listed	None listed
Poly(diallyldimethylammonium chloride) aqueous solution (PDAC) 	240 mL	Glass bottle	None listed	None listed
Potassium poly(vinyl sulfate) aqueous solution (0.0025 mol L ⁻¹ ; monomer unit concentration) (0.0025 mol L ⁻¹ PVSK) 	240 mL	Glass bottle	36/37/38	26-36
0.5 mol L ⁻¹ sodium hydroxide aqueous solution (0.5 mol L ⁻¹ NaOH)	50 mL	Plastic bottle	34	26-37/39-45
1 g L ⁻¹ toluidine blue (TB) aqueous solution (1 g L ⁻¹ C ₁₅ H ₁₆ N ₃ SCI)	6 mL	Dropper bottle	None listed	None listed



Per la prova 3.2 (nella vaschetta 2):				
Soluzione X-1 (X: A-H)	10 mL	bottiglia tappata	36/37/38	26-36
Soluzione X-2 (X: A-H)	10 mL	bottiglia tappata		
Soluzione X-3 (X: A-H)	10 mL	bottiglia tappata		
Soluzione X-4 (X: A-H)	10 mL	bottiglia tappata		
Soluzione X-5 (X: A-H)	10 mL	bottiglia tappata		



Frase di Rischio

Number	Special Risks
8	Contact with combustible material may cause fire.
11	Highly flammable
22	Harmful if swallowed
31	Contact with acids liberates toxic gas.
34	Causes burns
36	Irritating to eyes
38	Irritating to skin
41	Risk of serious damage to eyes
65	Harmful: may cause lung damage if swallowed.
66	Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.
67	Vapors may cause drowsiness and dizziness.
36/37/38	Irritating to eyes, respiratory system and skin
50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long term adverse effects in the aquatic environment.



Frase di sicurezza

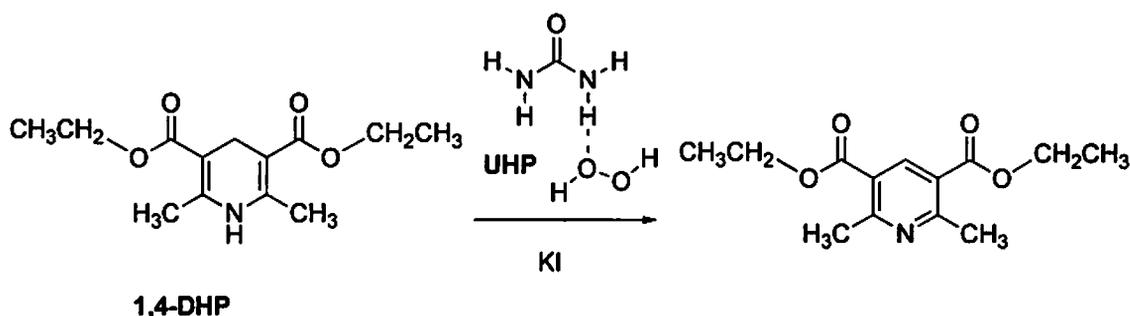
Number	Safety Recommendations
7	Keep container tightly closed.
9	Keep container in a well ventilated place.
16	Keep away from sources of ignition - No Smoking.
17	Keep away from combustible material.
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
29	Do not empty into drains.
33	Take precautionary measures against static discharges.
36	Wear suitable protective clothing.
37	Wear suitable gloves.
39	Wear eye/face protection.
45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately. (Show the label where possible.)
46	If swallowed, seek medical advice immediately and show the container or label.
60	This material and its container must be disposed of as hazardous waste.
61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions/ material safety data sheet.
62	If swallowed, do not induce vomiting: seek medical advice immediately and show the container or label
24/25	Avoid contact with skin and eyes.
36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection.
37/39	Wear suitable gloves and eye/face protection



Prova 1

Reazione dell'Estere di Hantzsch con idroperossido di Urea

In questa prova, devi sintetizzare un diestere piridinico ottenendolo dal dimetil estere dell'acido 1,4-diidro-2,6-dimetilpiridin-3,5-dicarbossilico (1,4-DHP o estere di Hantzsch) per ossidazione con idroperossido di urea (UHP), un ossidante ecologico.



Procedura

- (1) In un provettone da 100-mL metti la barretta magnetica grossa da 22-mm. Fissa il provettone con pinza e morsetto sulla piastra magnetica. Quindi aggiungi al provettone nell'ordine l'1,4-DHP (1 g) (etichettato come 1,4-DHP_powder), lo ioduro di potassio (150 mg) e infine l'acool etilico (5 mL, ethanol), usando una pipetta graduata da 5-mL.
- (2) (Mettiti i guanti) e aggiungi cautamente 1 g di UHP sotto agitazione (Fai **Attenzione: questa reazione è esotermica!**).
- (3) Per l'analisi per cromatografia su strato sottile (TLC), prepara una miscela eluente di ethyl acetate:heptane (1:2 in volume) con un cilindro di vetro graduato e mettine una giusta quantità nel recipiente per la TLC, detto "TLC developing chambre". Aggiungi 1 mL di acetato di etile al contenitore (etichettato come 1,4-DHP_TLC) per sciogliere l'1,4-DHP (3 mg).
- (4) Controlla l'integrità delle tue lastrine per TLC prima di usarle. Se sono danneggiate, esse possono esserti sostituite senza alcuna penalità. Con la matita, traccia con attenzione la linea di partenza sulla parte bassa della lastrina per TLC (vedi Fig. 1.1).
- (5) Nel corso della reazione, la miscela di reazione diventa limpida (solitamente in 20 min). Quando diventa limpida (con il raffreddamento, si può formare un precipitato, ma questo non influenzerà l'analisi TLC), con un capillare preleva la soluzione e semina due

macchie: una al centro della lastrina per TLC e l'altra sulla destra. Adesso, preleva con un altro capillare un'adeguata quantità della soluzione di 1,4-DHP, preparata secondo il punto (3), deponi una macchia al centro sovrapponendola alla precedente e semina una alla sua sinistra, così che si abbiano sulla lastrina 3 macchie: la macchia centrale contiene sia la miscela di reazione sia l' 1,4-DHP di partenza (vedi la Fig. 1.1). Eluisci la lastrina nella camera per TLC (vedi Figg. 1.1 e 1.2). Segna il fronte del solvente con una matita. Osserva la lastrina alla lampada UV (a 254 nm) e traccia chiaramente un contorno delle macchie che assorbono all'UV. Valuta il grado di avanzamento della reazione sulla base del risultato dell'analisi per TLC. Se trovi quantità di 1,4-DHP ancora apprezzabili, ripeti l'analisi TLC dopo 10 min. [Attento che tu dovrai effettuare ancora un'analisi TLC nella procedura descritta al punto (8).] Poni l'ultima lastrina TLC nella bustina di zippata etichettata con "A."



Fig. 1.1 Macchie su lastra TLC prima dello sviluppo;
X: 1,4-DHP, Y: miscela di reazione.

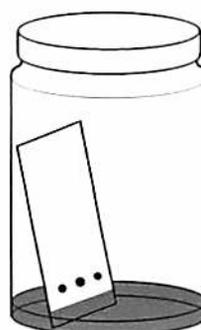


Fig. 1.2 Lastra TLC nella camera di sviluppo.



- (6) Monta il sistema di filtrazione sotto vuoto (vedi Fig. 1.3). Connetti la beuta da vuoto alla pompa a diaframma. Poni l'imbuto Büchner con l'adattatore di gomma sulla beuta da vuoto. Poni un filtro in microfibra di vetro in tale imbuto.
- (7) Aggiungì acqua (5 mL) alla miscela di reazione, usando un cilindro graduato di plastica da 10-mL. Aggiungì quindi metabisolfito di sodio (1 g) e poco dopo trasferisci il contenuto del provettone (compresa la barretta magnetica) in un beaker conico da 200-mL lavando accuratamente il provettone con acqua (30 mL). Poni il beaker conico da 200-mL sulla piastra magnetica e agita la miscela. Aggiungì la soluzione satura di bicarbonato di sodio in piccole porzioni, usando una pipetta graduata da 2 mL, finché il pH della soluzione acquosa non raggiunge un valore superiore a 7 (controlla il pH con le cartine pHmetriche). Filtra sul Büchner il precipitato che si forma, attivando la pompa da vuoto; lava quindi il precipitato con una piccola porzione d'acqua. Fai passare aria attraverso il prodotto filtrato per un minuto per asciugarlo.
- (8) Trasferisci le acque madri dalla beuta da vuoto in un beaker conico da 300-mL. Trasferisci un'aliquota del liquido acquoso filtrato (2 mL) in un provetta da 10-mL usando una pipetta da graduata da 2-mL. Poni la barretta magnetica da 10-mm nella provetta e aggiungi etile acetato (1 mL) con una pipetta graduata da 2-mL. Fissa la provetta con pinza e morsetto al sostegno sulla piastra magnetica. Agita vigorosamente con la piastra agitante per 30 secondi. Interrompi l'agitazione e attendi che la miscela si separi in due fasi. Analizza la fase superiore in TLC per vedere se era rimasto qualche residuo del prodotto nelle acque del filtrato. Procedi deponendo l'estratto del filtrato sulla lastrina così come hai fatto al punto (5). Segna, alla fine, il fronte del solvente e le macchie, se presenti. Poni la lastrina TLC nella busta etichettata con "B." Se dovessi osservare su questa TLC, che c'è prodotto, aggiungi altro bicarbonato alla soluzione madre.
- (9) Se a questo punto dovessi trovare un precipitato, filtralo e lavalo. Se non ne trovi, evita tale processo di filtrazione e torna al solido filtrato.

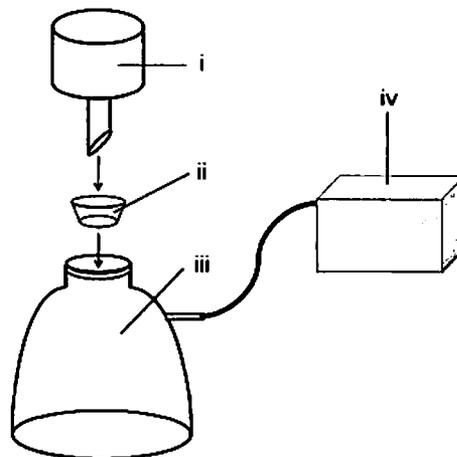


Fig. 1.3 schema per la filtrazione sotto vuoto: i, Büchner; ii, giunto di gomma; iii, beuta da vuoto; iv, pompa a diaframma.



-
- (10) Fai passare aria attraverso il prodotto precipitato per altri 10 min per seccare bene il prodotto. Poni il tuo prodotto e il filtro di microfibre di vetro nel cristallizzatore. Coprilo con il coperchio etichettato con il tuo codice. Evita di mettere la barretta magnetica nel cristallizzatore. Poni il cristallizzatore con il coperchio nella busta zippata etichettata come "C."
- a) Riporta (disegna) la lastrina TLC nella busta "A" sul tuo foglio risposte.
- b) Determina e annota gli R_f (alla seconda cifra decimale) delle macchie della lastrina TLC nella busta "A."
- c) disegna la formula di struttura del catione organico prima dell'aggiunta di bicarbonato di sodio.
- d) Qual è (o sono) il prodotto (o i prodotti) finale(i) derivato(i) da UHP? Scrivi la(e) formula(e) del prodotto(i).
- e) Sottoponi i seguenti oggetti:
- piastra TLC nella busta "A"
 - piastra TLC in busta "B"
 - Il tuo prodotto e il filtro nel cristallizzatore con coperchio posto nella busta "C"



Prova 2

Determinazione colorimetrica del Fe(II) e del Fe(III)

In questo problema devi determinare il Fe(II) e il Fe(III) contenuti in una soluzione del campione ("sample solution") mediante analisi colorimetrica visiva. Il Fe(II) contenuto nel campione reagendo con la 2,2'-bipyridine (bpy) forma il complesso $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ di colore rosso intenso.

La concentrazione del complesso $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ in soluzione può essere quantificata mediante misurazioni colorimetriche visive usando le provette a scala graduata ("Nessler Tubes"). Questa tecnica, ampiamente utilizzata prima dell'invenzione di strumenti fotoelettronici, è abbastanza semplice e permette di ottenere risultati con una precisione del $\pm 5\%$.

In questa tecnica si utilizzano una coppia di provette Nessler: la prima provetta si riempie con la soluzione di riferimento e l'altra con la soluzione da determinare. L'intensità di colore nelle due provette deve esser bilanciata modificando l'altezza delle soluzioni.

Quando i colori nelle due provette sembrano essere identici, si può calcolare la concentrazione della soluzione incognita partendo dalla concentrazione della soluzione di riferimento, considerando l'altezza di ciascuna soluzione e basandosi sulla legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon c l$$

dove A è l'assorbanza, c è la concentrazione, l è la lunghezza del cammino ottico e ε è il coefficiente di estinzione molare.

Inizialmente imparerai ad utilizzare questa tecnica con le misurazioni **A** e **B**, successivamente determinerai la concentrazione di Fe(II) e di Fe(III) con le misurazioni **C** e **D**.

Procedimento

(1) Aggiungi 5 mL della soluzione tampone di acetato ("*acetate buffer solution*"), 5 mL della soluzione di idrogenofosfato di disodio ("*disodium hydrogenphosphate solution*") per mascherare il Fe(III) presente, 5 mL della soluzione di 2,2'-bipyridina ("*2,2'-bipyridine solution*") e 10.00 mL della soluzione del campione ("*sample solution*") in un matraccio tarato da 50 mL usando la pipetta appropriata per ciascuna soluzione e porta a volume con acqua fino alla tacca dei 50 mL. Chiudi il matraccio e agita bene la soluzione.

Lascia riposare la soluzione per almeno **20 min** affinché si sviluppi completamente il colore. Questa soluzione si chiama "**campione 1**".

- (2) Aggiungi 5 mL della soluzione tampone di acetato ("*acetate buffer solution*"), 5 mL della soluzione di 2,2'-bipiridina ("*2,2'-bipyridine solution*") e 5.00 mL della soluzione del campione ("*sample solution*") in un matraccio tarato da 50 mL. Aggiungi poi 20 mg di sodio tioglicolato ("*sodium thioglycolate*") in polvere (è in eccesso!) per ridurre il Fe(III) a Fe(II). Porta a volume con acqua. Chiudi il matraccio e agita bene la soluzione. Lascia riposare la soluzione per almeno **20 min**. Questa soluzione si chiama "**campione 2**".
- (3) Esegui le misurazioni colorimetriche visive A-D basandoti sulle "istruzioni per le misurazione colorimetriche visive" riportate qui sotto:

Istruzioni per le misurazioni colorimetriche visive

Metti una coppia di provette Nessler nel portaprovette. Metti il portaprovette sopra la luce LED (non toglierla mai dal sacchetto di plastica!) e accendi la luce (vedi figura 2.1). Versa la soluzione standard fornita "**standard Fe(bpy)₃²⁺ solution 1**" in una delle due provette fino ad una altezza adeguata (circa 70-90 mm dal fondo della provetta, ciascuna tacca sulla provetta indica l'altezza dal fondo in mm) e usala come riferimento per le misurazioni A-D.

Versa la soluzione che deve essere misurata nell'altra provetta e compara l'intensità del colore con quella della soluzione di riferimento guardando attraverso la provetta dall'alto verso la luce LED in basso.

Modifica l'altezza del liquido della soluzione che deve esser misurata, aggiungendo o rimuovendo la soluzione con una pipetta graduata fino a che l'intensità di colore nelle due provette risulta essere identica. Leggi i valori delle altezze con una approssimazione di 1 mm.

L'intensità di colore in un certo range può sembrare identico all'occhio umano. Il valore

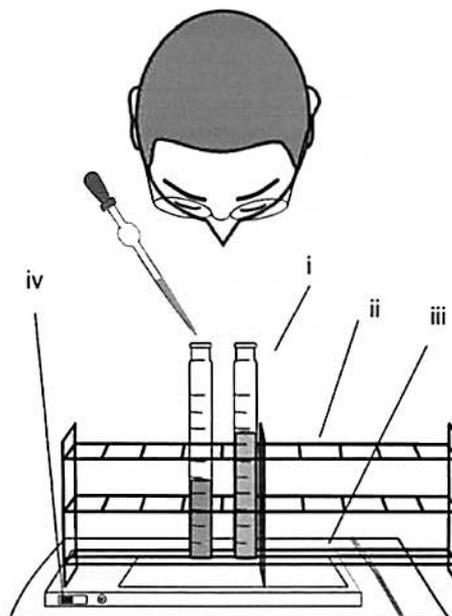


Fig. 2.1 Misurazione colorimetrica visiva: i, provetta Nessler; ii, Portaprovette; iii, Luce LED nel sacchetto; iv, interruttore di accensione.



corretto dell'altezza, h , della soluzione da misurare dovrebbe essere determinata tenendo conto del range in cui il colore appare identico. Per esempio, se modifichi l'altezza del liquido della soluzione da misurare solo aumentando (o solo diminuendo) il volume, potresti raggiungere un valore minore (o maggiore) rispetto a quello reale. Un modo per determinare il valore reale è quello di prendere il valore medio tra il limite superiore e inferiore del range in cui i colori appaiono identici.

Misura A: Esegui la misurazione usando la soluzione standar 1 "**standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 1**" sia come soluzione di riferimento che come soluzione da misurare. In questa misurazione versa la soluzione di riferimento nella provetta Nessler fino ad una altezza adeguata e poi versa la soluzione da misurare nell'altra provetta fino a che i colori delle due soluzioni coincidono (in questo caso, quando i colori coincidono, l'altezza dovrebbe essere IDEALMENTE la stessa). Poi aggiungi dell'altra soluzione da misurare fino a quando vedi che i colori diventano diversi. Riporta il limite inferiore e superiore del range in cui il colore della soluzione da misurare sembra essere identico a quello della soluzione di riferimento.

a) Riporta i risultati della **misura A** usando la tabella fornita nel foglio risposte.

Misura B: Esegui la misura della "**standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 2**" come soluzione da misurare usando la "**standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 1**" come soluzione di riferimento.

b) Riporta i risultati della **misura B** usando la tabella fornita nel foglio risposte.

Misura C: Esegui la misura della tua soluzione "**campione 1**"

c) Riporta i risultati della **misura C** usando la tabella fornita nel foglio risposte.

Misura D: Esegui la misura della tua soluzione "**campione 2**"

d) Riporta i risultati della **misura D** usando la tabella fornita nel foglio risposte.

e) Ricava l'espressione per calcolare la concentrazione della soluzione da misurare, c , in funzione della concentrazione della soluzione di riferimento, c' , e delle altezze di



42nd International Chemistry Olympiad
Tokyo, July 19-28, 2010

Chemistry: the key to our future

ciascun liquido, h e h' .

- f) Calcola le concentrazioni del Fe(II) e del Fe(III) nelle soluzioni del campione originale in mg L^{-1}



Prova 3

Analisi di Polimeri

I polimeri possono essere usati in diversi tipi di analisi. In questo problema, devi prima analizzare un polisaccaride usando le interazioni polimero-polimero e nella seconda parte utilizzare queste interazioni per identificare alcuni polimeri.

3.1 Analisi di un polisaccaride mediante titolazione colloidale

Hai a disposizione una soluzione di un polisaccaride contenente gruppi solfonati ($-\text{SO}_3^-$) e carbossilati ($-\text{COO}^-$). Devi determinare la concentrazione di questi due gruppi mediante titolazione colloidale in condizioni basiche e acide, sulla base della diversa protonazione di questi due gruppi aventi diversa acidità. Si utilizza la tecnica della retro titolazione.

Quando i gruppi acidi vengono ionizzati, il polisaccaride diventa un polianione. Aggiungendo un policatione quale il "poly(diallyldimethylammonium)" (fornito come cloridrato, PDAC) si forma un complesso poliionico. La soluzione di PDAC deve essere standardizzata utilizzando la soluzione standard di "potassium poly(vinyl sulfate)" (PVSK). Al punto di equivalenza della titolazione colloidale il numero di gruppi anionici risulta essere uguale al numero di gruppi cationici.

Procedura:

(1) Prendi esattamente 20 mL della soluzione di PDAC con la pipetta tarata e mettili in un becker conico da 100 mL. Aggiungi 2 gocce dell'indicatore "toluidine blue" (TB). La soluzione diventa blue. Titola la soluzione blue con la soluzione standard $0.0025 \text{ mol L}^{-1}$ di PVSK (concentrazione dell'unità monomerica). Al punto di equivalenza il colore vira da blue a viola. Nota che la soluzione diventa gradualmente torbida mentre ti avvicini al punto di equivalenza. Hai raggiunto il punto di equivalenza quando il colore rimane viola per 15-20 secondi.

Ripeti la titolazione, se necessario.

1a) Riporta il volume della soluzione di PVSK (in mL) usato per standardizzare il PDAC, con una approssimazione di 0.05 mL

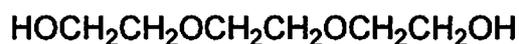


-
- (2) Prendi esattamente 5 mL della soluzione del polisaccaride ("polysaccharide solution") e 20 mL di PDAC usando le pipette tarate e mettili in un nuovo beaker conico. Aggiungi 0.4 mL di una soluzione di NaOH 0.5 mol L^{-1} e 2 gocce di indicatore TB alla soluzione. Titola la soluzione blue con la soluzione standard di PVSK in modo analogo alla titolazione precedente. Ripeti la titolazione se necessario. (La coagulazione della soluzione può essere diversa, a seconda del pH della soluzione).
- 1b) Riporta il volume della soluzione di PVSK (in mL) usato nella titolazione in condizioni basiche, con una approssimazione di 0.05 mL.
- 1c) Segna sul foglio risposte, quale(i) gruppi acidi vengono ionizzati in condizioni basiche.
- (3) Ripeti la procedura descritta al punto 2 usando 0.5 mL di una soluzione di HCl 0.5 mol L^{-1} al posto della soluzione di NaOH 0.5 mol L^{-1} .
- 1d) Riporta il volume della soluzione di PVSK (in mL) usato nella titolazione in condizioni acide, con una approssimazione di 0.05 mL.
- 1e) Segna sul foglio risposte, quale(i) gruppo acido viene ionizzato completamente in condizioni acide
- 1f) Calcola la concentrazione dei gruppi $-\text{SO}_3^-$ (o $-\text{SO}_3\text{H}$) e $-\text{COO}^-$ (o $-\text{COOH}$) in mol L^{-1} nella soluzione di polisaccaride iniziale.

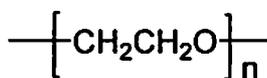


3.2 Identificazione di composti

Ti sono state date cinque soluzioni (X-1~5, dove "X" rappresenta il tuo codice, ovvero una lettera in alfabeto Romano dalla A alla H). Ciascuna soluzione contiene uno e uno solo dei 5 composti riportati qui sotto (li hai tutti e cinque). La concentrazione di ciascun polimero è di 0.05 mol L⁻¹ (concentrazione delle unità monometriche). In questo problema devi identificare tutti i composti eseguendo le seguenti procedure.

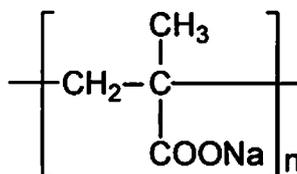


(TEG)



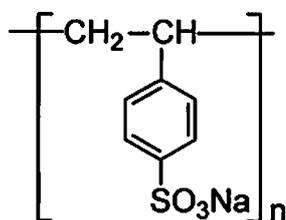
(PEO)

MW=100000



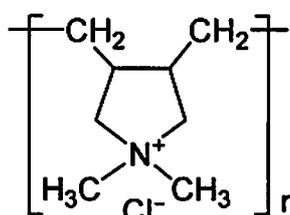
(PMANa)

MW=9500



(PSSNa)

MW=70000



(PDAC)

MW=200000-350000

[Abbreviazioni: TEG, triethylene glycol; PEO, poly(ethylene oxide);
PMANa, poly(sodium methacrylate); PSSNa, poly(sodium 4-styrenesulfonate);
PDAC, poly(diallyldimethylammonium chloride) MW. è la massa molecolare.]

Commenti utili:

- 1) Le aggregazioni osservate nella parte 3.1 possono verificarsi quando si mischiano due polimeri se la combinazione è appropriata, ovvero se si forma un'interazione tra i due polimeri. Queste aggregazioni possono essere utilizzate per identificare i diversi polimeri
- 2) Il volume di una soluzione misurando 5 mm dal fondo del contenitore ("vial", le dieci



provette fondo piatto) è circa 1 mL. Ricordati che hai solo 10 mL di soluzione per ciascun polimero.

Procedura

- (1) Miscela uguali volumi di due soluzioni diverse in uno stesso contenitore ("vial")
- (2) Se necessario, puoi acidificare la miscela risultante, aggiungendo 10 gocce di acido cloridrico ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$) con una pipetta Pasteur di plastica.

Identifica il composto in ciascuna soluzione basandoti sui risultati sperimentali. Per ogni soluzione segna uno dei cinque quadratini per indicare l'identificazione del composto. Riempi la parte riguardante il "codice del campione" sul foglio risposte mettendo la lettera corrispondente a quella dei tuoi campioni, in alfabeto romano (A-H).

=====

(23,928 characters without spaces)