



Washington, D.C. • USA



# Practical Examination

44th International  
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States  
of America

# Istruzioni (Prova 1)

- Il testo per la prova 1 consiste di 10 pagine, comprensive di fogli per le risposte.
- Hai 15 minuti per leggere questo fascicolo prima di cominciare il lavoro sperimentale.
- Hai **2 ore e 15 minuti** per completare la **prova pratica 1**.
- Comincia a lavorare solo quando il comando **START** viene impartito. Quando viene dato il comando **STOP** devi smettere di lavorare immediatamente. Un ritardo di 5 minuti rispetto al comando di STOP comporterà la cancellazione del tuo esame pratico. Dopo che il comando STOP è stato dato, **attendi nel tuo spazio di lavoro**. Un supervisore controllerà il tuo spazio di lavoro. **Lascia sul tuo banco** il seguente oggetto:
  - Il fascicolo con i problemi e le risposte (questo fascicolo)
- Sei tenuto a seguire le **norme di sicurezza** del regolamento IChO. Mentre sei in laboratorio, devi indossare un paio di **occhiali di sicurezza** o i tuoi occhiali da vista di sicurezza, se sono stati preventivamente approvati. Utilizza **guanti** mentre lavori con i reagenti.
- Riceverai solo **UN AVVERTIMENTO** dal supervisore del laboratorio nel caso tu violi una norma di sicurezza. Alla seconda violazione, sarai espulso dal laboratorio con un punteggio di zero punti per l'intero esame pratico.
- Non esitare a chiedere all'assistente qualsiasi dubbio inerente le questioni di sicurezza o se necessiti di lasciare la stanza.
- Ti è consentito di lavorare solo nello spazio che ti è riservato.
- Usa soltanto la penna che ti è stata fornita, non una matita, per scrivere le risposte.
- Usa la calcolatrice che ti è stata fornita.
- Tutti i risultati devono essere scritti nelle apposite aree sui fogli delle risposte. Qualsiasi cosa scritta altrove non sarà valutata. Usa il retro dei fogli se necessiti di fogli di brutta.
- Usa il contenitore etichettato "**Used Vials**" per gettare le provette chiuse con le miscele di reazione.
- Usa il contenitore etichettato "**Waste**" per gettare le soluzioni di scarto.
- Usa il contenitore etichettato "**Broken Glass Disposal**" per gettare i frammenti dell'ampolla.
- Reagenti e materiale di laboratorio possono essere **riempiti o sostituiti** senza penalità solo al primo incidente. Ogni ulteriore incidente risulterà nella **perdita di 1 punto** dei 40 punti ottenibili nell'esame pratico.
- La versione ufficiale inglese di questo esame è disponibile su richiesta solo per chiarimenti.

## Reagenti e materiale d'uso (Prova 1)

Reagenti (la dicitura che compare sulle bottiglie viene riportata in grassetto)

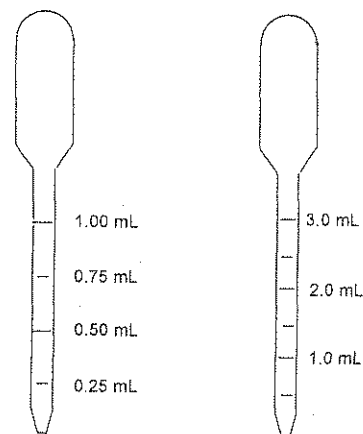
	Frasi di rischio <sup>+</sup>	Frasi di sicurezza <sup>+</sup>
<b>~2 M HCl</b> , * soluzione acquosa, 50 mL in una bottiglia	R34,R37	S26,S45
<b>~0.01 M KI<sub>3</sub></b> , * soluzione acquosa, 10 mL in una bottiglia, etichettata "I <sub>2</sub> ".		
Acetone, <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , M = 58.08 g mol <sup>-1</sup> , densità = 0.791 g mL <sup>-1</sup> , 10.0 mL in una provetta	R11,R36,R66,R67	S9, S16, S26
<b>Acetone-d<sub>6</sub></b> , (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 64.12 g mol <sup>-1</sup> , densità = 0.872 g mL <sup>-1</sup> , 3.0 mL in un'ampolla predisposta	R11,R36,R66,R67	S9, S16, S26

<sup>+</sup> vedi pagina 3 per le definizioni delle frasi di rischio e di sicurezza.

\* La molarità esatta è indicata sull'etichetta, con la concentrazione indicata prima del nome della sostanza.

### Materiale - Kit #1

- Una bottiglia di vetro riempita con acqua distillata
- Quindici provette di vetro da 20 mL con tappo a vite rivestito in Teflon
- Dieci pipette graduate in polietilene da 1 mL con incrementi ogni 0.25 mL (vedi disegno sulla destra).
- Dieci pipette graduate in polietilene da 3 mL con incrementi ogni 0.50 mL (vedi disegno sulla destra).
- Un timer digitale (cronometro)



## **Frasi di rischio e di sicurezza (Prova 1)**

R11 Altamente infiammabile

R34 Causa ustioni

R36 Irritante per gli occhi

R37 Irritante per il sistema respiratorio

R66 L'esposizione ripetuta può causare secchezza e screpolatura della pelle

R67 I vapori possono causare sonnolenza e vertigini

S9 Mantenere il contenitore in un luogo ben ventilato

S16 Mantenere lontano da fonti di accensione

S26 In caso di contatto con gli occhi, sciacquare immediatamente con molta acqua e rivolgersi ad un medico

S45 In caso di incidente o di malore, rivolgersi immediatamente ad un medico

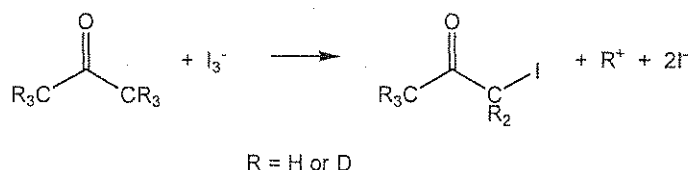
**Prova 1****18% del totale**

a	b	c	d	e	f	g	Prova 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

## Cinetica, Effetto Isotopico e Meccanismo della Iodurazione dell'Acetone

La conoscenza dei meccanismi delle reazioni chimiche è fondamentale per il progresso nella catalisi e sintesi chimiche. Uno degli strumenti più potenti per indagare i meccanismi di reazione è lo studio della loro cinetica; infatti, i modi in cui la velocità di reazione varia al variare delle condizioni di reazione sono conseguenza diretta del meccanismo di reazione stesso. Un secondo potente strumento è lo studio comparato di molecole sostituite con differenti isotopi. Mentre differenti isotopi impartiscono una simile reattività, si osservano piccole differenze nelle velocità di reazione in funzione della massa nucleare.

In questa prova, utilizzerete sia la cinetica che l'effetto isotopico per ricavare informazioni sulla reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acquoso acido:



La reazione avviene con equazione cinetica

$$\text{velocità} = k[\text{acetone}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

dove la costante cinetica  $k$  e gli ordini di reazione interi  $m$ ,  $n$ , e  $p$  sono da determinare. Devi inoltre confrontare la reattività dell'acetone con quella dell'acetone- $d_6$ , in cui sei atomi di prozio ( $^1\text{H}$ ) sono sostituiti da deuterio ( $^2\text{H}$ , D), al fine di determinare l'effetto isotopico ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) della reazione. Da questi dati dovrai trarre delle deduzioni circa il meccanismo di questa reazione.

*Per favore, prima di cominciare leggi l'intera descrizione di questa prova e pianifica il tuo lavoro.*

## Procedura

Le velocità di reazione dipendono dalla temperatura. Registra la temperatura della stanza in cui stai lavorando (chiedi all'assistente):

°C

### Istruzioni per usare il timer digitale (cronometro)

- (1) Premi il pulsante [MODE] fino a che appare l'icona COUNT UP.
- (2) Per cominciare il conteggio dei tempi, premi il pulsante [START/STOP].
- (3) Per fermare il conteggio dei tempi, premi nuovamente il pulsante [START/STOP].
- (4) Per azzerare il display, premi il pulsante [CLEAR].

### Procedura generale

Preleva e annota volumi a tua scelta di acido cloridrico, acqua distillata e soluzione di potassio triioduro (etichettata come "I<sub>2</sub>") e versali nella provetta di reazione. La concentrazione iniziale dei reagenti nella miscela di reazione dovrebbe essere nell'intervallo riportato di seguito (non è necessario esaminare tutto l'intervallo di concentrazioni, ma i tuoi valori non devono uscire significativamente dagli intervalli riportati):

[H<sup>+</sup>]: tra 0.2 e 1.0 M

[I<sub>3</sub><sup>-</sup>]: tra 0.0005 e 0.002 M

[acetone]: tra 0.5 e 1.5 M

Per iniziare la reazione, aggiungi la quantità scelta di acetone alla soluzione contenente gli altri reagenti, tappa rapidamente la provetta e fai partire il timer, agita la provetta vigorosamente, quindi mettila contro uno sfondo bianco. Riporta i volumi di reagenti che hai utilizzato nella tabella (a). Mentre prepari la reazione e durante il suo corso, non tenere o toccare la provetta sotto il livello del liquido in essa contenuto. L'avanzamento della reazione può essere monitorato visivamente considerando la scomparsa del colore giallo-bruno dello ione triioduro. Registra il tempo necessario alla scomparsa del colore. Quando la reazione è completa, metti da parte la provetta e lasciala chiusa di modo da non esporti ai vapori di iodoacetone.

Ripeti quante volte vuoi con differenti concentrazioni di reagenti. Riporta le concentrazioni dei reagenti usate nella tabella (c). *Suggerimento: cambiare una concentrazione alla volta.*

Nome:

Codice: ITA

Dopo aver studiato la velocità di reazione dell'acetone, devi esaminare la velocità di reazione dell'acetone- $d_6$ . Nota che mentre hai una ampia scorta di acetone, ti vengono dati solo 3.0 mL di acetone- $d_6$  a causa dell'alto costo delle sostanze marcate isotopicamente. Perciò, qualsiasi richiesta di altro acetone- $d_6$  sarà accompagnata da un punto di penalità. **Quando hai bisogno di utilizzare questo reagente, alza la mano e il supervisore del laboratorio aprirà per te l'ampolla sigillata contenente l'acetone- $d_6$ .** Le reazioni di composti sostituiti con deuterio sono generalmente più lente di quelle con composti sostituiti con prozio. Ti consigliamo caldamente di utilizzare, per le reazioni con  $(CD_3)_2CO$ , condizioni di reazione che promuovano reazioni più rapide.

Quando finisci di lavorare:

- a) svuota la bottiglia d'acqua e ponila insieme al materiale non utilizzato nella scatola etichettata "Kit #1";
- b) poni le pipette utilizzate e le provette tappate negli appositi contenitori sotto cappa;
- c) usa il contenitore etichettato come **Broken Glass Disposal** per gettare tutte le parti delle ampole vuote.

Puoi pulire la tua postazione dopo che il comando di STOP è stato dato.

Nome:

Codice: ITA

a. Registra i tuoi dati sperimentali per le prove con acetone,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , nella tabella qui sotto. *Non è necessario riempire tutte le righe.*

N° prova	Volume di soluzione di HCl, mL	Volume di $\text{H}_2\text{O}$ , mL	Volume di soluzione di $\text{I}_3^-$ , mL	Volume di $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , mL	Tempo per la scomparsa di $\text{I}_3^-$ , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Registra i tuoi dati sperimentali per acetone- $d_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , nella tabella qui sotto. *Non è necessario riempire tutte le righe.*

N° prova	Volume di soluzione di HCl, mL	Volume di $\text{H}_2\text{O}$ , mL	Volume di soluzione di $\text{I}_3^-$ , mL	Volume di $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , mL	Tempo per la scomparsa di $\text{I}_3^-$ , s
1d					
2d					
3d					
4d					



Nome:

Codice: ITA

c. Usa la seguente tabella per calcolare le concentrazioni e velocità medie delle reazioni effettuate. Assumi che il volume di ogni miscela di reazione sia uguale alla somma dei volumi delle soluzioni che la compongono. **Non è necessario utilizzare tutte le prove da te effettuate per il calcolo di  $k$  (sezioni e and f), ma devi indicare quale/i prova/e hai utilizzato nei calcoli barrando la casella appropriata nella colonna a destra.**

**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO:**

N° prova	[H <sup>+</sup> ] iniziale, M	[I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] iniziale, M	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO] iniziale, M	Velocità media di scomparsa di I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , M s <sup>-1</sup>	La prova è stata usata per calcolare $k_H$ ?	
					Si	No
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO:**

N° prova	[H <sup>+</sup> ] iniziale, M	[I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] iniziale, M	[(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO] iniziale, M	Velocità media di scomparsa di I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , M s <sup>-1</sup>	La prova è stata usata per calcolare $k_D$ ?	
					Si	No
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Nome:

Codice: ITA

d. Scrivi gli ordini di reazione interi di acetone, ione triioduro e ione idrogeno.

$$\text{velocità} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Calcola la costante cinetica  $k_H$  per la reazione con acetone,  $(CH_3)_2CO$ , e indicane le unità.

$k_H =$

f. Calcola la costante cinetica  $k_D$  per la reazione dell'acetone- $d_6$ ,  $(CD_3)_2CO$ , e calcola il valore di  $k_H/k_D$  (l'effetto isotopico della reazione).

$k_D =$

$k_H/k_D =$

Nome:

Codice: ITA

g. Dai dati sulla cinetica ed sull'effetto isotopico, potrai trarre alcune conclusioni sul meccanismo di reazione. Qui sotto è riportato un meccanismo di reazione ragionevole per la iodurazione dell'acetone. Uno dei suoi stadi è quello che determina la cinetica di reazione, chiamato rate-determining step (R.D.S.), mentre gli altri stadi raggiungono rapidamente un equilibrio che favorisce fortemente i reagenti.

Nelle caselle della prima colonna a destra di ciascuno stadio, poni un baffo (✓) se l'equazione cinetica da te misurata sperimentalmente (sezione d) è **coerente** con il fatto che quello stadio sia il rate-determining step; viceversa poni una **X** se l'equazione cinetica misurata **non è coerente** con il fatto che quello stadio sia il rate-determining step. Nelle caselle nella seconda colonna a destra di ciascuno stadio, poni un baffo (✓) se l'effetto isotopico da te misurato sperimentalmente (sezione f) è **coerente** con il fatto che quella reazione sia il rate-determining step, mentre poni una **X** se l'effetto isotopico da te misurato sperimentalmente **non è coerente** con il fatto che quella reazione sia il rate-determining step

	R.D.S. coerente con l'equazione cinetica?	R.D.S. coerente con l'effetto isotopico?
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2 \text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

## Istruzioni (Prova 2)

- Questo esame ha **13** pagine per la Prova 2, comprensivo dei fogli delle risposte.
- Tu hai **15** minuti per leggere questo fascicolo prima di iniziare gli esperimenti .
- Tu hai **2 ore e 45 minuti** per completare la **Prova pratica 2**. Quando pianifichi il tuo lavoro, tieni presente che una delle fasi richiede **30** minuti.
- Inizia quando viene dato il comando di **START**. Devi fermare il tuo lavoro appena viene dato il segnale di **STOP**. Un ritardo di **5** min nel fare ciò comporta l'annullamento della tua prova pratica. Quando il **comando di STOP** è stato dato **attendi nello spazio del tuo laboratorio**. Un supervisore controllerà il tuo spazio di lavoro. Devi **lasciare le seguenti cose sul tuo banco**:

Il fascicolo dei problemi e delle risposte (questo fascicolo).

Una lastrina TLC nella bustina zippata con il codice studente

La provetta etichettata "Product"

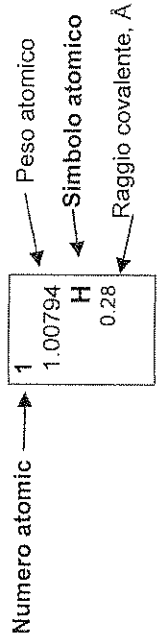
- Sei tenuto a seguire le **regole di sicurezza** riportate nei regolamenti dell'ICHO. Mentre sei in laboratorio, tu devi indossare **occhiali di sicurezza** o i tuoi occhiali se sono stati approvati. Usa le palle di gomma (**propipette**) **fornite per riempire le pipette**. Usa i **guanti** quando **maneggi i prodotti chimici**.
- Tu puoi ricevere solo **UN'AMMONIZIONE** dal supervisore di laboratorio se tu trasgredisci le regole di sicurezza. La seconda volta tu sarai cacciato con un risultato di zero punti nell'intera prova pratica.
- Non esitare a contattare il supervisore se hai qualche dubbio o se hai bisogno di lasciare il laboratorio. Puoi lavorare solo nello spazio che ti è stato assegnato.
- Usa solo la penna che ti è stata fornita, non matita, per scrivere le risposte.
- Usa la calcolatrice che ti è stata fornita.
- Tutti i risultati devono essere riportati nei riquadri appositi sui fogli delle risposte. Tutto ciò che è al di fuori scritto non sarà valutato. Usa il retro del fascicolo per la brutta copia.
- Usa il contenitore etichettato con "**Broken Glass Disposal**" per riporre le provette usate.
- Usa il contenitore etichettato come "**Liquid Waste**" per buttare tutte le soluzioni usate.
- Tutte le sostanze chimiche e attrezzature saranno **rifornite o rimpiazzate senza penalità** solo per la prima volta. Ciascun ulteriore incidente porta alla perdita di **1 punto** dai tuoi 40 punti della prova pratica.
- La versione ufficiale in inglese è disponibile su richiesta solo per chiarimenti.

Nome:

Codice: ITA

Tavola periodica

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																							
1 1.00794 H 0.28	2 3 6.941 Li	4 9.01218 Be	5 11 22.9898 Na	6 19 39.0983 K	7 20 40.078 Ca	8 21 44.9559 Sc	9 22 47.867 Ti	10 23 50.9415 V	11 24 51.9961 Cr	12 25 54.9381 Mn	13 26 55.845 Fe	14 27 58.9332 Co	15 28 58.6934 Ni	16 29 63.546 Cu	17 30 65.39 Zn	18 31 69.723 Ga	19 32 72.61 Ge	20 33 74.9216 As	21 34 78.96 Se	22 35 79.904 Br	23 36 83.80 Kr	24 37 85.4678 Rb	25 38 87.62 Sr	26 39 88.9059 Y	27 40 91.224 Zr	28 41 92.9064 Nb	29 42 95.94 Mo	30 43 97.905 Tc	31 44 101.07 Ru	32 45 102.906 Rh	33 46 106.42 Pd	34 47 107.868 Ag	35 48 112.41 Cd	36 49 114.818 In	37 50 118.710 Sn	38 51 121.760 Sb	39 52 127.60 Te	40 53 126.904 I	41 54 131.29 Xe	42 55 132.905 Cs	43 56 137.327 Ba	44 57-71 La-Lu	45 58 89-103 Ac-Lr	46 59 140.908 Ce	47 60 144.24 Nd	48 61 151.965 Eu	49 62 150.36 Sm	50 63 157.25 Gd	51 64 158.925 Tb	52 65 159.07 Dy	53 66 162.50 Ho	54 67 164.930 Er	55 68 167.26 Tm	56 69 168.934 Yb	57 70 173.04 Lu	58 71 174.04 Uuo



57 138.906 La	58 140.115 Ce	59 140.908 Pr	60 144.24 Nd	61 151.965 Eu	62 150.36 Sm	63 157.25 Gd	64 158.925 Tb	65 159.07 Dy	66 162.50 Ho	67 164.930 Er	68 167.26 Tm	69 168.934 Yb	70 173.04 Lu	71 174.04 Uuo
89 (227.03) Ac	90 232.038 Th	91 231.036 Pa	92 238.029 U	93 (237.05) Np	94 (244.06) Pu	95 (243.06) Am	96 (247.07) Cm	97 (247.07) Bk	98 (251.08) Cf	99 (252.08) Es	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

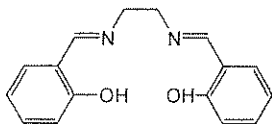
## Reagenti e material d'uso (Prova 2)

Reagenti (la dicitura che compare sulle bottiglie viene riportata in grassetto)

	Frasi di rischio <sup>†</sup>	Consigli di prudenza <sup>†</sup>
<b>(salen)H<sub>2</sub></b> , <sup>a</sup> ~1.0 g <sup>b</sup> in una provetta	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
<b>Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O</b> , ~1.9 g <sup>b</sup> in una provetta	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
<b>Lithium chloride solution</b> , LiCl, 1M soluzione in etanolo, 12 mL in una bottiglia	R11 R36/38	S9 S16 S26
<b>Ethanol</b> , 70 mL in una bottiglia	R11	S7 S16
Acetone, <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , 100 mL in una bottiglia	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
<b>(salen*)MnCl<sub>x</sub></b> , <sup>c</sup> ~32 mL of a ~3.5 mg/mL <sup>b</sup> soluzione in una bottiglia		
KI <sub>3</sub> , ~0.010 M soluzione in acqua, <sup>b</sup> 50 mL in una bottiglia, marcata "I <sub>2</sub> ".		
<b>Ascorbic Acid</b> , ~0.030 M soluzione in acqua, <sup>b</sup> 20 mL in una bottiglia		
<b>1% Starch</b> , soluzione acq, 2 mL in bottiglia		
<b>TLC plate</b> – una lastrina 5 cm × 10 cm per TLC in bustina di plastica		

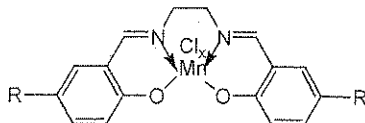
<sup>†</sup> vedi pagina 15 per le frasi di Rischio e sicurezza.

<sup>a</sup> (salen)H<sub>2</sub>:



<sup>b</sup> il valore esatto è indicato sull'etichetta.

<sup>c</sup> (salen\*)MnCl<sub>x</sub> (entrambi i gruppi R sono eguali e possono essere sia H, o COOH o SO<sub>3</sub>H):



**Attrezzatura****Comuni:** Bilancia

- Due **sostegni** con **pinze** localizzati sotto cappa marcata con il tuo codice
- Una **piastra magnetica riscaldante e agitante**
- Un righello da **300 mm**
- Una matita

**Kit #2:**

- Due **250 mL beute** (una per la sintesi, una per la cristallizzazione)
- Un **cilindro graduato da 50 mL**
- Una barretta magnetica ovale lunga **20 mm**
- Un **imbutino Hirsch**
- **Carta da filtro rotonda** per imbuto Hirsch e per la camera TLC
- Una beuta da vuoto da **125 mL** per la filtrazione sotto vuoto
- **Adattatore di gomma per beuta da vuoto**
- Una vaschetta di plastica da 0.5 L **per bagno a ghiaccio**
- Una bacchetta di vetro
- Due pipette di plastica da 1 mL per liquidi (vedi figura a destra)
- Una spatola di plastica
- Una provette vuoto da 4 mL marcato "**Product**" per il prodotto della reazione

**Kit #3:**

- Tre provettine con tappo a vite (per fare le soluzioni della TLC)
- Dieci tubi capillari (**da 100 mm**) per le macchie TLC
- Un **vetro da orologio** (per la camera TLC)
- Un **beaker da 250 mL** per la camera TLC

**Kit #4:**

- Una **buretta** assemblata da **25 mL per fare presto**
- Un piccolo imbuto di plastica
- Quattro **beute da 125 mL**
- Un sistema a palle per le pipette (**palle di Peleo** o pro pipette)
- Una **pipetta volumetrica da 10 mL**
- Una **pipetta volumetrica da 5 mL**

Nome:

Codice:

ITA

## **Frasi di rischio e di sicurezza (Prova 2)**

R11 Altamente infiammabile

R36/37/38 Irritante per gli occhi , sistema respiratorio e pelle

R62 Possibile rischio di ridotta fertilità

R63 Possibile rischio per il feto in pancia

R66 Ripetute esposizioni possono causare secchezza e screpolature della pelle

R67 I vapori possono causare sonnolenza e vertigini

S7 Tieni il contenitore chiuso

S9 Tieni il contenitore in un luogo ben ventilato

S16 Tieni lontano da sorgenti di incendio

S26 In caso di contatto con gli occhi , lava immediatamente con abbondante acqua e chiedi aiuto medico.

S28A dopo contatto con la pelle lava con abbondante acqua.

S37 Indossa guanti adeguati.

S37/39 Indossa guanti adeguati e protezione faccia occhi.

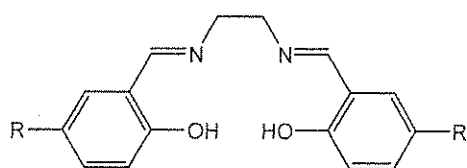
S45 In caso di incidente o se non ti senti bene, chiedi immediatamente aiuto medico



**Prova 2****22% del Totale****Sintesi di un Complesso di Manganese-Salen e Determinazione della Formula del Prodotto**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Prova 2	22%
10	15	4	4	2	35	

I complessi dei metalli di transizione degli elementi del blocco  $3d$  derivati dal legante bis(salicilidene)etilenediammine (salen) si sono rivelati efficienti catalizzatori di varie reazioni redox in sintesi organica.



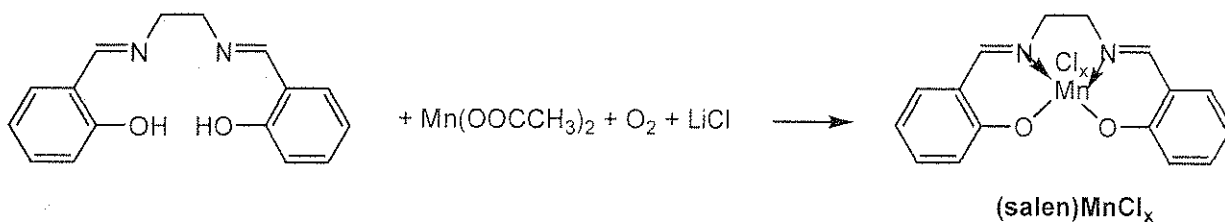
(salen) $H_2$ , R = H

(salen\*) $H_2$ , R = H, COOH, or  $SO_3H$

Nella chimica di tali complessi, la capacità del salen di fungere da legante è importante per stabilizzare gli stati di ossidazione più elevati degli elementi del blocco  $3d$ . In particolare, nel caso del manganese, si possono ottenere composti contenenti il metallo in stati di ossidazione variabili, da +2 a +5, in funzione delle condizioni di reazione usate. In questa prova ti viene chiesto di preparare un complesso di manganese facendo reagire il (salen) $H_2$  con acetato di Mn(II) in etanolo, all'aria, in presenza di cloruro di litio. Operando in tali condizioni, otterrai un complesso di formula: (salen) $MnCl_x$ , dove però si può avere  $x = 0, 1, 2, \text{ o } 3$ .

Tu dovrai: i) determinare la quantità in massa del prodotto, ii) caratterizzare, mediante cromatografia su strato sottile (TLC), la purezza del prodotto, iii) determinare lo stato di ossidazione del metallo nel complesso, usando una titolazione iodometrica. Per questa titolazione redox, ti verrà data una soluzione di un composto, analogo al tuo, precedentemente preparato, (salen\*) $MnCl_x$ ; in esso il manganese ha lo stesso stato di ossidazione che ha nel tuo prodotto, e il sostituente R sugli anelli benzenici può essere H, COOH, o  $SO_3H$ .

*Ti consigliamo di leggere attentamente l'intera procedura e di pianificare il lavoro, prima di iniziare. Alcune operazioni devono essere effettuate in parallelo per poter terminare in tempo.*

**Procedura:****A. Sintesi di (salen)MnCl<sub>x</sub>**

- 1) Metti da parte subito 2-3 cristalli di (salen)H<sub>2</sub> in una provettina per usarlo nella TLC richiesta nell'esperienza successiva.
- 2) Metti l'agitatore magnetico in una beuta da 250 mL e trasferisci in essa la quantità fornita (~1.0 g) di (salen)H<sub>2</sub>. Aggiungi quindi 35 mL di etanolo assoluto e mescola il tutto.
- 3) Poni la beuta sulla piastra agitante calda e scaldi il tutto, sotto costante agitazione, finché il solido non si è tutto sciolto (di solito, la dissoluzione si completa allorché l'etanolo è vicino all'ebollizione). Quindi abbassa la temperatura della piastra cercando di mantenere comunque la soluzione vicina ma sempre sotto il suo punto di ebollizione. Non farla bollire per fare in modo che il collo della beuta resti abbastanza freddo. Se comunque il collo diviene troppo caldo, per prenderlo con le mani, usa un fazzoletto di carta ripiegato.
- 4) Togli la beuta dalla piastra riscaldante e cautamente aggiungi alla miscela in essa contenuta il campione di Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O ricevuto pre-pesato (~1.9 g). Si sviluppa un colore bruno scuro. Riporta subito la beuta sulla piastra calda; continua il riscaldamento e l'agitazione per 15 min. Non far bollire la miscela per evitare di scaldare troppo il collo della beuta.
- 5) Togli la beuta dalla piastra e aggiungi al suo contenuto la soluzione di LiCl 1M in etanolo che ti è stata data (12 mL, un eccesso). Riporta la beuta sulla piastra e continua il riscaldamento e l'agitazione per 10 min. Non far bollire la miscela per non scaldare troppo il collo della beuta.
- 6) Dopo questo tempo, togli la beuta dalla piastra e ponila nella vaschetta contenente il bagno a ghiaccio per la cristallizzazione dove la lasci per 30 min. Ogni 5 minuti gentilmente gratta le pareti interne appena sotto il livello del liquido con la bacchetta di vetro per accelerare la cristallizzazione del (salen)MnCl<sub>x</sub>. I primi cristalli possono apparire immediatamente o solo dopo raffreddamento di 10-15 minuti.
- 7) Usa la linea di vuoto sotto cappa (la valvola corrispondente è segnata "Vacuum") e filtra sotto vuoto il solido cristallino formato, usando il piccolo imbuto Hirsch e la beuta da vuoto. Con una pipetta lava il solido con poche gocce di acetone, senza staccare il vuoto, e lascia il solido sul filtro (con il vuoto attivo) per 10-15 min per seccarlo sotto passaggio di aria.
- 8) Trasferisci quindi tutto il solido nella provetta "Product" precedentemente pesata. Determina la massa del prodotto,  $m_p$ , e riportala nel riquadro sotto. Annota anche la massa dei seguenti reagenti usati nella sintesi: (salen)H<sub>2</sub>,  $m_S$ , and Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,  $m_{Mn}$ .
- 9) Riponi la provetta con il prodotto e l'etichetta nella bustina zippata.

Nome:

Codice:

ITA

Massa provetta vuota per il prodotto: \_\_\_\_\_ g

Massa provetta con il prodotto seccato: \_\_\_\_\_ g

Massa del prodotto,  $m_p$ : \_\_\_\_\_ g

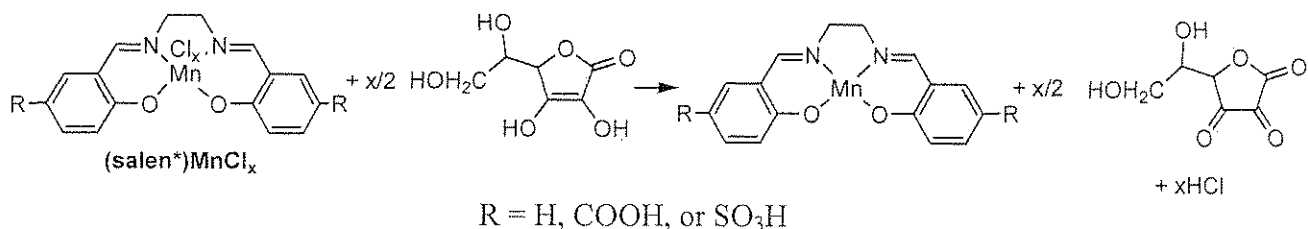
Massa del (salen) $H_2$  dalla provetta (copia dall'etichetta),  $m_S$ : \_\_\_\_\_ g

Massa del  $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$  dall'etichetta (copia dall'etichetta),  $m_{Mn}$ : \_\_\_\_\_ g

Nome:

Codice: ITA

**B. Analisi volumetrica di un campione fornito di (salen\*)MnCl<sub>x</sub>**



**Uso della propipetta**

- 1) Collegala a una pipetta
- 2) Schiaccia saldamente la palla
- 3) Schiaccia il bottone con la freccia verso l'alto per aspirare la soluzione nella pipetta
- 4) Schiaccia il bottone con la freccia verso il basso per rilasciare la soluzione dalla pipetta

**Nota:** Le pipette e le burette sono pronte all'uso e non necessitano di essere condizionate.

- 1) In una beuta da 125 mL, poni 10.00 mL della soluzione fornita di (salen\*)MnCl<sub>x</sub>, usando una pipetta volumetrica.
- 2) Aggiungì quindi a tale soluzione 5.00 mL di soluzione di acido ascorbico e miscela bene. Lascia riposare la soluzione ottenuta per 3-4 minuti.
- 3) Per evitare l'ossidazione dell'acido ascorbico con O<sub>2</sub> non perdere tempo e titola immediatamente con la soluzione di KI<sub>3</sub>, usando come indicatore 5 gocce di una soluzione di salda d'amido all'1%. Il colore blu o blu-verde dell'indicatore, al punto finale, deve persistere per almeno 30 s.
- 4) Se il tempo lo permette, effettua altre 1-2 titolazioni per migliorare l'accuratezza della tua determinazione.

Riporta il(i) risultato(i) della tua determinazione (nella tabella sotto):

N°	Volume iniziale, letto sulla buretta, della soluzione di KI <sub>3</sub> , mL	Volume finale, letto sulla buretta, della soluzione di KI <sub>3</sub> , mL	Volume della soluzione di KI <sub>3</sub> usato, mL
1			
2			
3			

Nome:

Codice: ITA

i. Indicare il volume (medio o scelto) della soluzione di  $\text{KI}_3$  in mL che tu ritieni meglio usare per calcolare la massa molare del  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$  :

Volume della soluzione di  $\text{KI}_3$  usato nei calcoli: \_\_\_\_\_ mL

Concentrazione di  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$  (dall'etichetta sulla bottiglia): \_\_\_\_\_ mg/mL

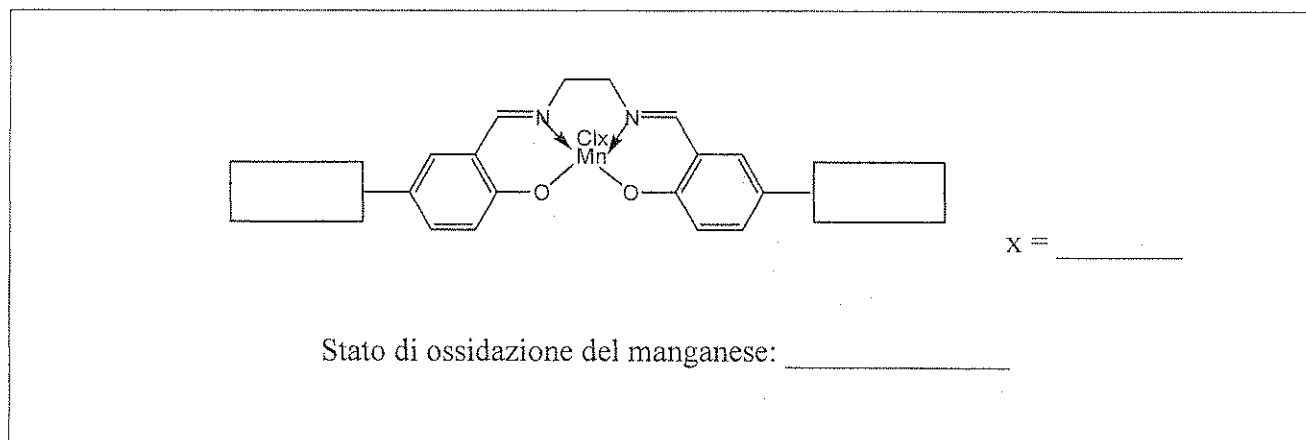
Concentrazione di acido ascorbico (dall'etichetta sulla bottiglia): \_\_\_\_\_ M

Nome:

Codice: ITA

ii. Dai dati della tua titolazione e facendo riferimento alla tavola sotto, deduci il valore di  $x$ , lo stato di ossidazione del manganese e l'identità del sostituente nel legante salen ( $R = H, COOH, SO_3H$ ).

Riportali nel riquadro sotto:



R	x	(massa molare teorica)/ x, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO <sub>3</sub> H	1	517
SO <sub>3</sub> H	2	276
SO <sub>3</sub> H	3	196

**C. Caratterizzazione mediante TLC del prodotto (salen)MnCl<sub>x</sub>**

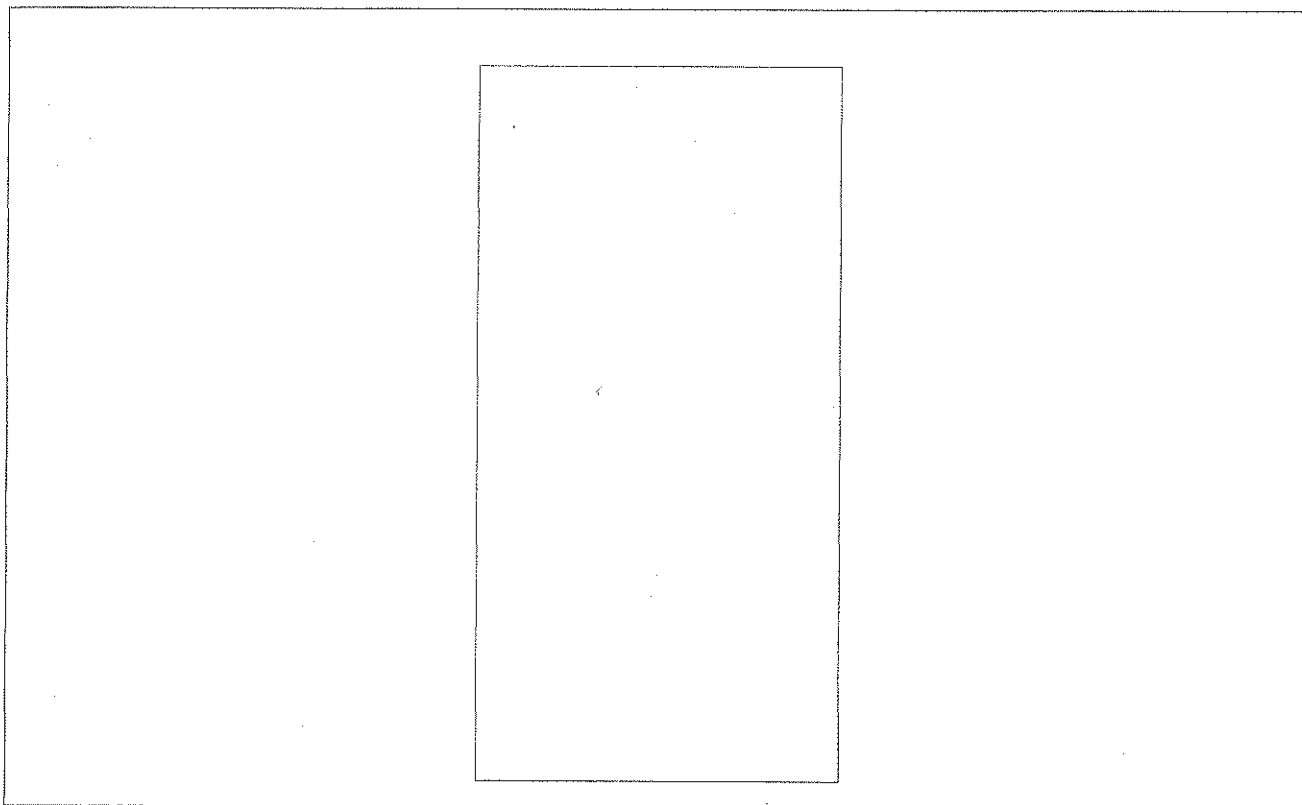
- 1) Sciogli alcuni cristalli di (salen)MnCl<sub>x</sub> che hai preparato in poche gocce di etanolo assoluto utilizzando una piccola provetta e una pipetta di plastica per trasferire l'etanolo.
- 2) Disciogli alcuni cristalli di (salen)H<sub>2</sub> in poche gocce di etanolo assoluto utilizzando un'altra provetta
- 3) Se necessario, utilizza un paio di forbici (disponibili dall'assistente di laboratorio su richiesta) per accorciare la lastrina da TLC di modo che sia di un'altezza appropriata per la camera da TLC.
- 4) Piega o taglia il cerchio grande di carta da filtro e ponilo nel beaker in modo che occupi quasi l'intera altezza del beaker. Ciò è necessario a saturare la camera con i vapori dell'etanolo. Aggiungi etanolo al beaker per bagnare il filtro, e copri il fondo con uno spessore di 3-4 mm di solvente. Chiudi il beaker con il vetro da orologio.
- 5) Segna la partenza.
- 6) Utilizzando i capillari forniti, deponi le macchie di entrambe le soluzioni preparate sulla lastrina da TLC.
- 7) Fai correre la TLC nel beaker coperto con il vetrino da orologio per 10-15 min.
- 8) Segna il fronte del solvente così come le macchie colorate sulla lastrina da TLC utilizzando una matita.
- 9) Asciuga la lastrina da TLC all'aria e riponila nella busta zippata.
- 10) Calcola il  $R_f$  sia per (salen)H<sub>2</sub> che per (salen)MnCl<sub>x</sub>.

Nome:

Codice:

ITA

i. Disegna uno schizzo della lastrina da TLC sul tuo foglio delle risposte.



ii. Determina e registra il valore di  $R_f$  per  $(\text{salen})\text{H}_2$  e  $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

$R_f$ ,  $(\text{salen})\text{H}_2$ : \_\_\_\_\_

$R_f$ ,  $(\text{salen})\text{MnCl}_x$ : \_\_\_\_\_

Quando hai finito di lavorare:

- Trasferisci i liquidi di scarto nel contenitore etichettato **Liquid Waste**.
- Metti le provette utilizzate nel contenitore etichettato **Broken Glass Disposal**.
- Riponi la vetreria utilizzata nelle scatole appropriate etichettate "Kit #2", "Kit #3" e "Kit #4".