

# PRACTICAL EXAM



**51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-24



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE ET  
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,  
DE LA RECHERCHE  
ET DE L'INNOVATION

## Istruzioni generali

- Questo fascicolo contiene 29 pagine.
- Prima di iniziare l'esame pratico, verrà fornito il comando di **Read** (lettura). Avrai a disposizione 15 minuti per leggere l'intero fascicolo. Durante questo tempo potrai solo **leggere; non scrivere e non usare la calcolatrice.**
- Puoi iniziare a lavorare non appena viene fornito il comando di **Start**. Avrai dunque a disposizione **5 ore** per completare l'esame.
- Puoi lavorare ai problemi in qualsiasi ordine, ma è fortemente consigliato di partire con il **problema P1**.
- Tutti i risultati e le risposte devono essere scritte in modo chiaro e riportare a **penna negli appositi riquadri** sui fogli d'esame. Le risposte scritte al di fuori dei riquadri di risposta non verranno valutate.
- Se hai bisogno di fogli per la brutta copia, utilizza il retro dei fogli d'esame. Ricorda che **nulla di ciò che è al di fuori dei riquadri di risposta verrà valutato.**
- La versione ufficiale in inglese del fascicolo d'esame è a vostra disposizione su richiesta per eventuali chiarimenti.
- Se hai bisogno di lasciare il laboratorio (per esempio per utilizzare il bagno o per bere e mangiare uno snack), alza l'apposita card. Un assistente di laboratorio arriverà per accompagnarti.
- Per pari opportunità, gli scaffali sopra ai banconi non possono essere utilizzati durante la prova.
- Devi **seguire le regole di sicurezza** contenute nel regolamento IChO. Se dovessi infrangere una di queste regole, riceverai un solo avvertimento dall'assistente di laboratorio. Qualsiasi ulteriore trasgressione dopo questo primo avvertimento comporterà il tuo allontanamento dal laboratorio e l'annullamento della tua prova pratica.
- I reagenti e la vetreria, se non diversamente indicato, verranno nuovamente forniti o sostituiti senza penalità solo al primo incidente. Ogni successivo incidente comporterà la detrazione di 1 punto sui 40 punti della tua prova pratica.
- Il supervisore del laboratorio avvertirà 30 minuti prima del comando di **Stop**.
- Quando il segnale di **Stop** è annunciato dovrai fermare immediatamente il tuo lavoro. Se non interromperai subito il lavoro o continuerai a scrivere la tua prova pratica sarà annullata.
- Dopo che il comando di **Stop** è stato dato, il supervisore del laboratorio arriverà a firmare il tuo foglio delle risposte.
- Dopo aver entrambi posto la vostra firma, poni il fascicolo d'esame nella busta e consegnalo per la valutazione assieme al tuo prodotto e alle lastre cromatografiche (TLC).

## Regole di laboratorio e sicurezza

- Devi obbligatoriamente indossare il camice e tenerlo abbottonato. Le calzature devono completamente coprire piedi e talloni.
- Indossa sempre gli occhiali di sicurezza o quelli da vista mentre lavori in laboratorio. Non indossare lenti a contatto.
- Non mangiare o bere in laboratorio. Le chewing gums non sono permesse.
- Lavora solo nell'area designata. Mantieni il tuo spazio e le aree comuni pulite.
- Non sono permessi esperimenti non autorizzati né tanto meno alcuna modifica agli esperimenti.
- Non pipettare con la bocca. Utilizza sempre la Palla di Peleo (pipette filler bulb).
- Pulire le fuoriuscite e rimuovere immediatamente la vetreria rotta dal bancone e dal pavimento.
- Tutti gli scarti chimici devono essere smaltiti in modo appropriato per evitare la contaminazione o danni. Le soluzioni acquose sono idonee allo smaltimento nel lavandino. Gli scarti organici devono essere smaltiti nell'apposito contenitore etichettato "Organic Waste".

**Costanti fisiche ed equazioni**

In questi problemi, noi assumiamo che le attività di tutte le specie acquose possano essere ben approssimate dalla loro rispettiva concentrazione in mol L<sup>-1</sup>. Per semplificare ulteriormente le formule e le espressioni, la concentrazione standard  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$  è omessa.

Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K
Faraday constant:	$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	1 W = 1 J s <sup>-1</sup>
Kilowatt hour:	1 kWh = 3.6 · 10 <sup>6</sup> J
Planck constant:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Speed of light in vacuum:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementary charge:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electrical power:	$P = \Delta E \times I$
Power efficiency:	$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$
Planck-Einstein relation:	$E = hc/\lambda$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reaction quotient  $Q$  for a reaction  
 $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Henderson–Hasselbalch equation:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst–Peterson equation:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

where  $Q$  is the reaction quotient of the reduction half-reaction

$$\text{at } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Beer–Lambert law:

$$A = \epsilon l c$$

Rate laws in integrated form:

- Zero order:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- First order:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Second order:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Half-life for a first order process:

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Number average molar mass  $M_n$ :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Mass average molar mass  $M_w$ :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Polydispersity index  $I_p$ :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

**Note**

L'unità della concentrazione molare possono essere sia "M" o "mol L<sup>-1</sup>":

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ } \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Tavola periodica

1																	18
1 H 1.008	2										13	14	15	16	17	2 He 4.003	
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 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	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 -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



## Definizione delle indicazioni di pericolo (GHS statements)

The GHS hazard statements (H-phrases) associated with the materials used are indicated in the problems. Their meanings are as follows.

### Rischi fisici

H225 Highly flammable liquid and vapor.  
H226 Flammable liquid and vapor.  
H228 Flammable solid.  
H271 May cause fire or explosion; strong oxidizer.  
H272 May intensify fire; oxidizer.  
H290 May be corrosive to metals.

### Rischi per la salute

H301 Toxic if swallowed.  
H302 Harmful if swallowed.  
H304 May be fatal if swallowed and enters airways.  
H311 Toxic in contact with skin.  
H312 Harmful in contact with skin.  
H314 Causes severe skin burns and eye damage.  
H315 Causes skin irritation.  
H317 May cause an allergic skin reaction.  
H318 Causes serious eye damage.  
H319 Causes serious eye irritation.  
H331 Toxic if inhaled.  
H332 Harmful if inhaled.  
H333 May be harmful if inhaled.  
H334 May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.  
H335 May cause respiratory irritation.  
H336 May cause drowsiness or dizziness.  
H351 Suspected of causing cancer.  
H361 Suspected of damaging fertility or the unborn child.  
H371 May cause damage to organs.  
H372 Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure.  
H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.

### Rischi ambientali

H400 Very toxic to aquatic life.  
H402 Harmful to aquatic life.  
H410 Very toxic to aquatic life with long-lasting effects.  
H411 Toxic to aquatic life with long-lasting effects.  
H412 Harmful to aquatic life with long-lasting effects.

## Reagenti

## Per tutti i problemi

Reagenti	Etichettati come	GHS statements
Acqua deionizzata in: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Spruzzetta (bancone)</li> <li>• Bottiglia di plastica (bancone)</li> <li>• Contenitore di plastica (cappa)</li> </ul>	<b>Deionized Water</b>	Not hazardous
Etanolo, in spruzzetta	<b>Ethanol</b>	H225, H319
Campione di vino bianco, 300 mL in bottiglia ambrata di plastica	<b>Wine sample</b>	H225, H319

## Per il problema P1

Reagenti	Etichettati come	GHS statements
4-nitrobenzaldeide, 1.51 g in vial di vetro ambrata	<b>4-nitrobenzaldehyde</b>	H317, H319
Eluente A, 20 mL in vial di vetro	<b>Eluent A</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Eluente B, 20 mL in vial di vetro	<b>Eluent B</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone <sup>®</sup> (sale di potassio perossomonosolfato), 7.87 g in bottiglia di plastica	<b>Oxone<sup>®</sup></b>	H314
Campione di 4-nitrobenzaldeide per TLC	<b>TLC standard</b>	H317, H319

## Per il problema P2

Reagenti	Etichettati come	GHS statements
Soluzione 1 M di tiocianato di potassio, 20 mL in bottiglia di plastica	<b>KSCN 1 M</b>	H302+H312+H332, H412
Soluzione 0.00200 M di tiocianato di potassio, 60 mL in bottiglia di plastica	<b>KSCN 0.00200 M</b>	Not hazardous
Soluzione 1 M di acido perclorico, 10 mL in bottiglia di plastica	<b>HClO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
Soluzione 0.00200 M di ferro(III), 80 mL in bottiglia di plastica	<b>Fe(III) 0.00200 M</b>	Not hazardous
Soluzione 0.000200 M di ferro(III), 80 mL in bottiglia di plastica	<b>Fe(III) 0.000200 M</b>	Not hazardous
Soluzione 0.3% di perossido di idrogeno, 3 mL in bottiglia di vetro ambrata	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Not hazardous

## Per il problema P3

Reagenti	Etichettati come	GHS statements
Soluzione 0.01 M di iodio, 200 mL in bottiglia di plastica marrone	<b>I<sub>2</sub></b>	H372
Soluzione 0.03 M di sodio tiosolfato, 200 mL in bottiglia di plastica	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Not hazardous
Soluzione 1 M di NaOH, 55 mL in bottiglia di plastica	<b>NaOH</b>	H290, H314
Soluzione 2.5 M di acido solforico, 80 mL in bottiglia di plastica	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
Soluzione 0.5 M di ioduro di potassio, 25 mL in bottiglia di plastica	<b>KI</b>	H372
Iodato di potassio, <i>circa</i> 100 mg (la massa esatta è scritta sull'etichetta), in vial di vetro	<b>KIO<sub>3</sub></b>	H272, H315, H319, H335
Soluzione di amido, 25 mL in bottiglia di plastica	<b>Starch</b>	Not hazardous

## Attrezzatura Per tutti i problemi

Attrezzatura personale	Quantità
Palla di Peleo (Pipette filler bulb)	1
Occhiali di sicurezza	1
Bottiglia di plastica da 1 L per gli scarti organici, etichettata “ <b>Organic waste</b> ”	1
Salviette di carta	15 fogli
Carta assorbente (Precision wipers)	30 fogli
Spatola (grande)	1
Spatola (piccola)	1
Cronometro	1
Matita	1
Gomma	1
Penna nera	1
Pennarello per vetreria	1
Righello	1

Attrezzatura condivisa	Quantità
Lampada UV per visualizzare le TLC	2 per laboratorio
Colorimetro	5 per laboratorio
Guanti	Ogni misura (S, M, L, XL) disponibili su richiesta all’assistente di laboratorio
Secchio del ghiaccio	1 per laboratorio

## Per il problema P1

Attrezzatura personale	Quantità
Sostegno da laboratorio con:	1
• Morsetto con morsa piccola	2
• Morsetto con morsa grande	1
Beuta Erlenmeyer con collo smerigliato, 100 mL	1
Beuta Erlenmeyer con collo smerigliato, 50 mL	1
Condensatore per riflusso	1
Piastra riscaldante con agitatore	1
Cristallizzatore	1
Ancoretta magnetica	1
Beuta da filtrazione sotto vuoto	1
Imbuto Büchner con adattatore di gomma	1
Sacchetto con 3 pezzi di carta da filtro	1
Piatto Petri	1
Camera di eluizione TLC, etichettata “ <b>TLC elution chamber</b> ”	1
Sacchetto con 3 lastre per TLC (con indicatore di fluorescenza), etichettate con il codice studente (ITA_1)	1
Capillari graduati per TLC (nel piatto Petri)	4
Pinze di plastica	1
Bacchetta di vetro	1
Cilindro graduato, 25 mL	1
Beaker, 150 mL	2



Imbuto di plastica per polveri	1
Pipette di plastica (Disposable)	2
Vial in vetro ambrata, per campione TLC, 1.5 mL, con tappo, etichettate <b>C</b> e <b>R</b>	2
Vial in vetro ambrata pre-pesata, 10 mL, con tappo, etichettata con il codice studente (ITA_1)	1
Bacchetta per recuperare ancoretta magnetica	1

**Per il problema P2**

<b>Attrezzatura personale</b>	<b>Quantità</b>
Pipetta volumetrica, 10 mL	1
Pipetta graduata, 10 mL	3
Pipetta graduata, 5 mL	3
Porta provette	1
Provette	15
Tappi per provette	7
Cuvetta per colorimetro, cammino ottico 1.0 cm	2
Beaker, 100 mL	2
Pipette di plastica (Disposable)	15

**Per il problema P3**

<b>Attrezzatura personale</b>	<b>Quantità</b>
Supporto da laboratorio con morsetto	1
Buretta, 25 mL	1
Imbuto in vetro di trasferimento	1
Beuta Erlenmeyer, 100 mL	3
Beuta Erlenmeyer, 250 mL	3
Beaker, 150 mL	1
Beaker, 100 mL	2
Matraccio volumetrico, 100 mL, con tappo	1
Pipetta volumetrica, 50 mL	1
Pipetta volumetrica, 25 mL	1
Pipetta volumetrica, 20 mL	1
Cilindro graduato, 25 mL	1
Cilindro graduato, 10 mL	1
Cilindro graduato, 5 mL	1
Pipette di plastica (Disposable)	3
Parafilm	20 fogli

P1	Domanda	Resa	Purezza	TLC	P1.1	P1.2	Totale
13% del totale	Punti	12	12	8	2	3	37
	Punteggio						

### Problema P1. Ossidazione “green” della nitrobenzaldeide

Negli ultimi anni i chimici hanno cercato di sostituire i reagenti nocivi nei processi di ossidazione per cercare di ridurre lo smaltimento di rifiuti pericolosi. In questo problema è stato scelto come agente ossidante il potassio perossomonosolfato, poiché produce solo solfati atossici e non inquinanti. È denominato Oxone<sup>®</sup>. Inoltre la reazione è fatta in una miscela di acqua ed etanolo, che sono classificati come solventi “green”.

Il tuo compito è ossidare la 4-nitrobenzaldeide, ricristallizzare il prodotto, paragonare gli eluenti TLC e verificare la purezza del prodotto tramite la TLC.

**Nota: I residui di etanolo e di eluenti vanno eliminati nella bottiglia etichettata “Organic waste”.**

### Procedura

#### I. Ossidazione della 4-nitrobenzaldeide

- Prepara una soluzione con** 20 mL di acqua e 5 mL di etanolo.
- Inserisci** l’ancoretta magnetica nella beuta Erlenmeyer da 100 mL **a collo smerigliato**.
- Trasferisci** i 1.51 g di 4-nitrobenzaldehyde (già pesati) nella beuta Erlenmeyer. **Aggiungi** tutta la miscela acqua/etanolo preparata prima. **Aggancia** la beuta Erlenmeyer al sostegno. **Metti in agitazione la miscela**, poi **aggiungi** i 7.87 g di Oxone<sup>®</sup> (già pesati).
- Connetti** il condensatore a riflusso alla beuta allargando la pinza grande in modo da aggiustare bene la connessione (Figura 1). **Alza** la tua “HELP card”. Un assistente di laboratorio verrà per aprire il rubinetto dell’acqua e accendere la piastra riscaldante.
- Riscalda** la miscela di reazione in condizioni di riflusso controllato (*circa* 1 goccia di riflusso per secondo) per 45 minuti. Il segno sulla manopola della piastra riscaldante corrisponde al valore necessario per garantire un riflusso controllato.

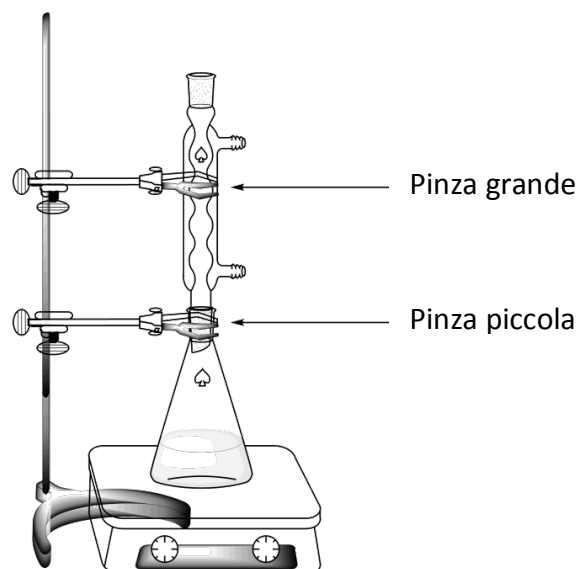


Figura 1. Schema per riscaldare la miscela di reazione sotto riflusso

6. A questo punto **spegni** il riscaldamento della piastra riscaldante. **Allontana** la piastra e **lascia** raffreddare la miscela di reazione per 10 minuti. Poi **inserisci la beuta** nel cristallizzatore riempito con ghiaccio. **Lascia** tutto lì per altri 10 minuti.
7. **Monta** l'apparato di filtrazione da vuoto (Figura 2) usando l'imbuto Büchner, un dischetto di carta da filtro e la beuta da vuoto, che va bloccata al sostegno con una pinza piccola. **Alza** la tua "HELP" card. Un assistente di laboratorio verrà mostrandoti come connettere la beuta al sistema da vuoto.

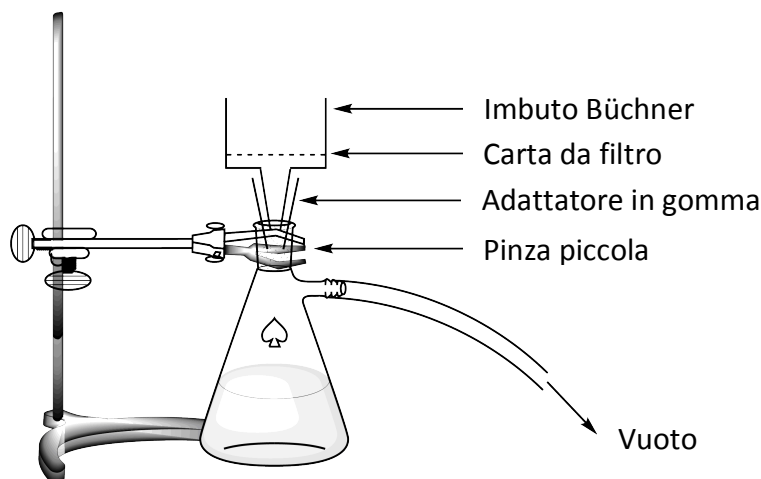


Figura 2. Schema per filtrazione sotto vuoto

8. **Bagna** la carta da filtro con acqua e **assicurati** che copra tutti i buchi dell'imbuto Büchner.
9. **Versa** la sospensione del prodotto grezzo nell'imbuto Büchner e **applica** il vuoto. **Lava** scrupolosamente il solido con acqua deionizzata (almeno con 4×20 mL).
10. **Lascia** il precipitato sotto l'azione del vuoto per 5 minuti per pre-asciugare il prodotto. **Disconnetti** il vuoto. **Usa** la spatola piccola per trasferire una punta di spatola di prodotto nella vial di vetro scuro da 1.5 mL, **etichettata C**. **Chiudi** la vial e **conservalo** per la parte III del problema.

11. **Trasferisci** il solido rimanente nella beuta smerigliata Erlenmeyer da 50 mL.
12. **Scarta** il filtrato nella bottiglia etichettata “Organic waste” e **lava** sia la beuta da vuoto che l’imbuto Büchner con etanolo e acqua. **Usa** la bottiglia “Organic waste” per eliminare l’etanolo utilizzato.

## II. Ricristallizzazione del prodotto

1. **Prepara una soluzione** con 9 mL di acqua e 21 mL di etanolo.
2. **Fai** la ricristallizzazione del prodotto grezzo contenuto nella beuta smerigliata da 50 mL facendo attenzione ad utilizzare un’opportuna quantità di questa soluzione acqua/etanolo, usando lo stesso schema utilizzato per il riscaldamento a riflusso (Figura 1). **Alza** la tua “HELP” card. Un assistente di laboratorio verrà per aprire il rubinetto dell’acqua e accendere la piastra riscaldante. **Aggiungi** il solvente dalla parte alta del condensatore, se necessario.
3. Appena il prodotto è cristallizzato, **usa** la stessa procedura descritta precedentemente (da I.7 a I.10) per raccogliere il solido. **Usa** la spatola piccola per trasferire una punta di spatola del prodotto ricristallizzato nella vial di vetro scuro da 1.5 mL, **etichettata R**. **Chiudi** la vial e **conservalo** per la parte III del problema.
4. **Trasferisci** il solido purificato nella vial pre-pesata etichettata con il tuo Student Code (ITA\_1). **Chiudi** la vial.
5. **Elimina** il filtrato nella bottiglia “Organic waste” e **alza** la tua “HELP” card. Un assistente di laboratorio verrà per chiudere il rubinetto dell’acqua del condensatore.

## III. TLC analisi

1. **Prepara la camera di eluizione. Carica** la camera di eluizione fino a *circa* 0.5 cm in altezza di eluente A. Coprila con una capsula Petri. **Aspetta** che l’eluente saturi l’atmosfera nella camera.
2. **Prepara i tuoi campioni.** Troverai un campione di 4-nitrobenzaldeide in una vial di vetro scuro etichettata **TLC standard** (che indicherai con **S** sulla TLC). Tu avevi precedentemente conservato una piccola quantità del tuo prodotto grezzo (vial **C**) e del prodotto ricristallizzato (vial **R**) in altre due vial di vetro scuro. **Aggiungi** *circa* 1 mL di etanolo in ognuna delle vial per sciogliere i campioni.
3. **Prepara la lastrina TLC.** Usa una matita per **tracciare** molto leggermente la linea di partenza (1 cm sopra la parte bassa della lastrina) e **segna** le posizioni per deporre i 3 campioni. **Indicali** con **S** (Starting material), **C** (Prodotto grezzo) e **R** (Prodotto ricristallizzato), come descritto in Figura 3. Nella parte alta sinistra della lastrina **scrivi** il tuo **Student Code (ITA\_1)**. Nella parte alta destra **scrivi** l’eluente utilizzato per quella lastrina (su una lastrina **Eluente A**, sull’altra **Eluente B**). **Deponi** i tre campioni sulla lastrina utilizzando i capillari.

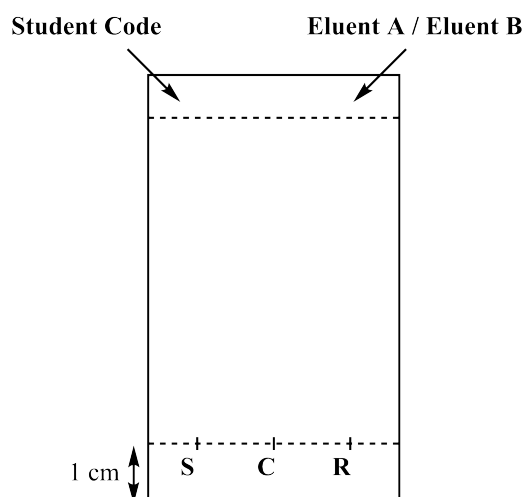
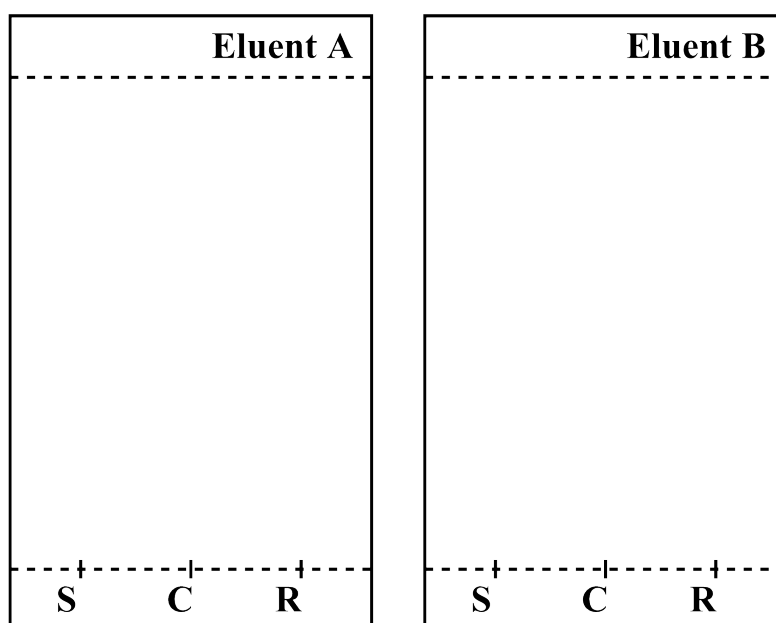


Figura 3. Preparazione della lastrina TLC

4. **Esegui l'analisi TLC.** **Inserisci** la lastrina TLC nella camera di eluizione con le pinzette e **coprila** con la capsula Petri. **Lascia** che l'eluente **raggiunga** approssimativamente 1 cm sotto la parte alta della lastrina. **Preleva** la lastrina con le pinzette, segna il fronte dell'eluente con la matita e lascia asciugare all'aria.
5. **Osservazione della lastrina TLC.** **Porta** la lastrina TLC sotto una delle lampade UV sotto cappa. **Cerchia** con la matita tutte le macchie visibili.
6. **Elimina l'eluente nella bottiglia "Organic waste".**
7. **Ripeti** i passaggi 1, 3, 4, 5, e 6 con l'eluente B.
8. **Metti** le tue lastre nella bustina con il tuo Student Code (ITA\_1).

Risultati della tua analisi TLC (**completa** gli schemi con i tuoi risultati). Puoi usare i disegni sottostanti per fare uno schema delle tue lastre TLC, che può esserti utile per rispondere alle seguenti domande. Lo schema non verrà valutato.



Alla fine della prova il tuo lab supervisor raccoglierà le seguenti parti:

- La vial di vetro etichettata con il tuo **Student Code (ITA\_1)**, contenente il prodotto ricristallizzato;
- Le lastre TLC A e B nella bustina chiusa etichettata con il tuo **Student Code (ITA\_1)**.

Parti consegnate

**Prodotto ricristallizzato**              
**Lastrina TLC A**                      
**Lastrina TLC B**                   

**Firme**

\_\_\_\_\_

Studente

\_\_\_\_\_

Lab Supervisor

**Domande**

1. **Proponi** una struttura per il prodotto organico ottenuto dalla reazione della 4-nitrobenzaldeide e l'Oxone<sup>®</sup>.

2. Sulla base dei risultati della tua analisi **rispondi** alle seguenti domande.

- Qual è il migliore eluente per seguire il decorso della reazione?

**A**  **B**

- Il prodotto grezzo (C) contiene tracce di 4-nitrobenzaldeide.

**Vero**  **Falso**

- Il prodotto ricristallizzato (R) contiene tracce di 4-nitrobenzaldeide.

**Vero**  **Falso**

P2 14% del totale	Domanda	Calibrazione	Determinazione di ferro	P2.1	P2.2	P2.3	Determinazione stechiometrica	P2.4	P2.5	Totale
	Punti	10	6	3	4	3	9	3	2	40
Punteggio										

### Problema P2. The iron age of wine – L'età di ferro del vino

Il ferro è un elemento che può essere trovato naturalmente nel vino. Quando la sua concentrazione è superiore ai 10 – 15 mg per litro, l'ossidazione del ferro(II) a ferro(III) può indurre ad una perdita di qualità del prodotto, attraverso la formazione di precipitati. Pertanto, è necessario misurare il contenuto di ferro presente nel vino durante la sua produzione.

Vista la bassa concentrazione delle specie di ferro, la quantità di ferro può essere determinata attraverso una misura spettrofotometrica utilizzando un complesso colorato di ferro(III) e tiocianato  $\text{SCN}^-$  come legante.

Il tuo obiettivo è di determinare, attraverso spettrofotometria, la concentrazione totale di ferro presente in un campione di vino bianco fornito e di determinare la stechiometria del complesso di ferro(III) e tiocianato.

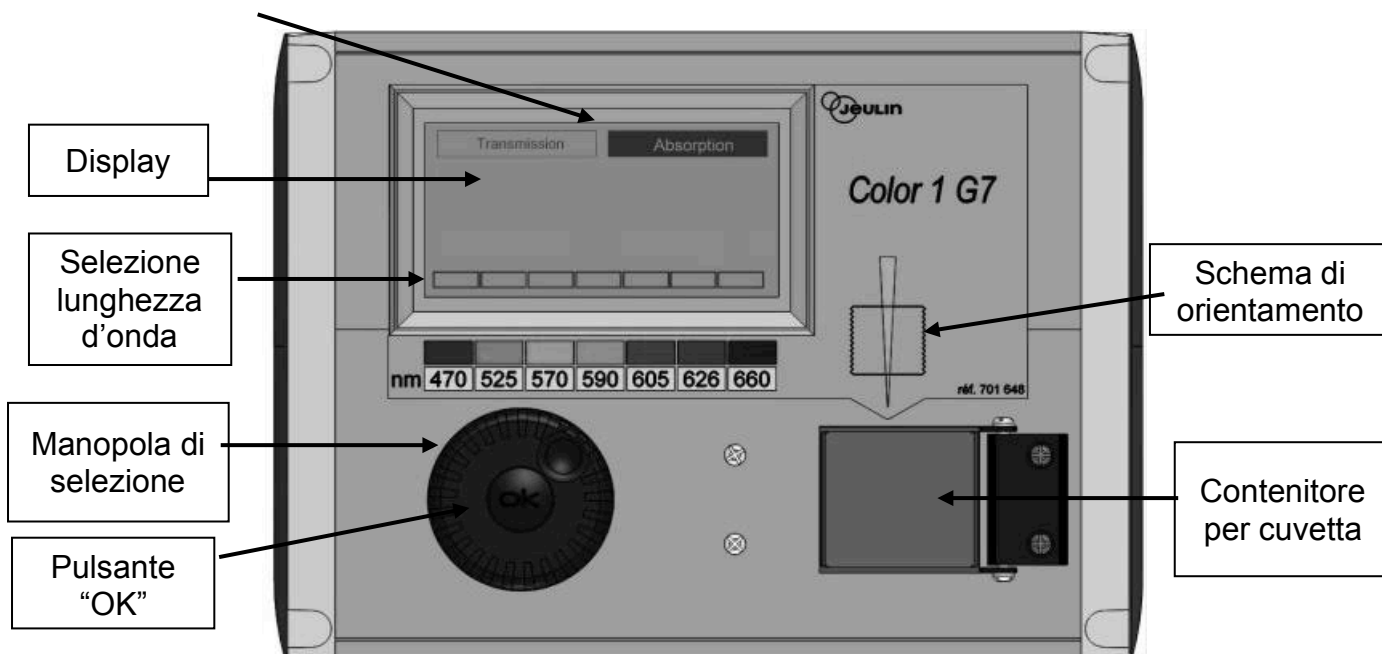
### ATTENZIONE

- In questo problema, ti vengono fornite due soluzioni di ferro(III) e due soluzioni di tiocianato con diverse concentrazioni. Fai attenzione a non confonderle.
- Non appena le soluzioni sono pronte per la misura spettrofotometrica, fai in modo di misurare l'assorbanza non oltre un'ora dall'aggiunta del tiocianato.
- Quando hai bisogno di usare il colorimetro, alza la tua card "HELP". Un assistente di laboratorio ti porterà un colorimetro etichettato. Avrai l'utilizzo esclusivo di questo colorimetro per massimo 15 minuti. L'assistente di laboratorio lo porterà via non appena avrai finito o non appena siano trascorsi i 15 minuti. Se all'occorrenza, nessun colorimetro dovesse essere disponibile, verrai aggiunto ad una lista d'attesa.
- Le istruzioni per il colorimetro sono illustrate nella prossima pagina.
- Per questo problema puoi usufruire del colorimetro al massimo 3 volte.

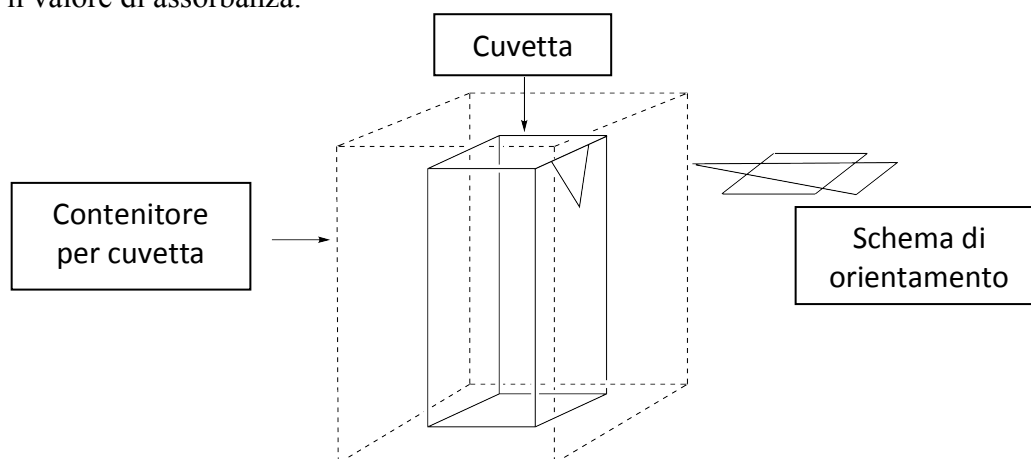


## Istruzioni per l'uso del colorimetro

## Modalità assorbanza/trasmittanza



- Accendi il colorimetro.
- Controlla che la modalità "Absorption" sia evidenziata. Se non lo è, ruota la manopola di selezione fino a che non appare una linea tratteggiata attorno "Absorption". Premi quindi il pulsante "OK".
- Ruota poi la manopola di selezione fino a che non appare una linea tratteggiata attorno alla lunghezza d'onda desiderata (470 nm). Premi quindi il pulsante "OK".
- Poni nel contenitore la cuvetta con circa 3 cm in altezza della soluzione di bianco. Scegli attentamente il corretto orientamento (guarda lo schema di orientamento sul colorimetro, il fascio di luce è nella direzione della freccia gialla, vedi figura sottostante), e spingi la cuvetta giù fino alla posizione finale. Chiudi lo sportello.
- Gira la manopola di selezione fino a che non appare una linea tratteggiata attorno ad "Absorption". Premi quindi il pulsante "OK". Usando la manopola di selezione, seleziona "Calibration" e premi il pulsante "OK".
- Aspetta fino a che il display legge 0.00 (o -0.00).
- Poni nel contenitore la cuvetta con circa 3 cm in altezza della soluzione da analizzare. Chiudi lo sportello.
- Leggi il valore di assorbanza.



## I. Determinazione della quantità di ferro nel vino

In questa parte del problema, avrai bisogno della soluzione 0.000200 M di ferro(III) e della soluzione 1 M di tiocianato di potassio.

### Procedura

- Prepara** 6 provette attraverso l'aggiunta ad ogni provetta del volume richiesto delle soluzioni fornite, come descritto nella tabella sottostante.

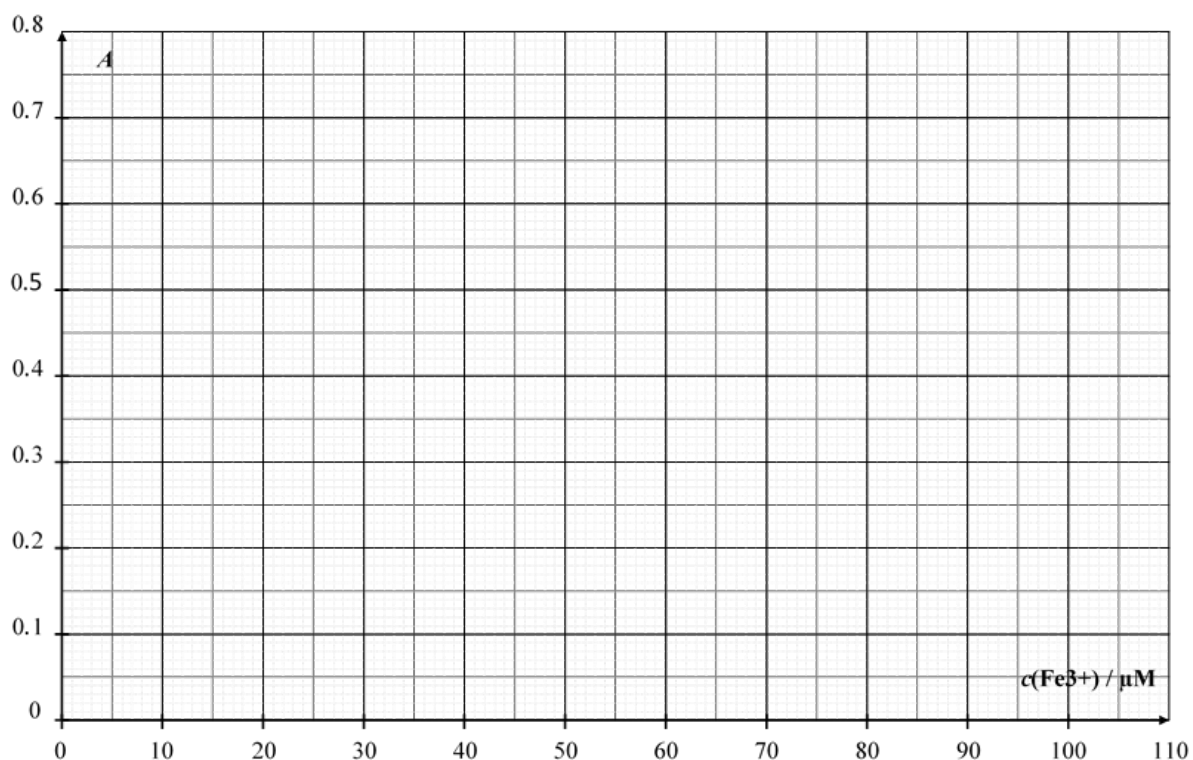
Provetta #	1	2	3	4	5	6
Soluzione 0.000200 M di ferro(III)	1.0 mL	2.0 mL	4.0 mL	6.0 mL		
Soluzione 1 M di acido perclorico	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL	1.0 mL
Vino					10.0 mL	10.0 mL
Soluzione di perossido di idrogeno					0.5 mL	0.5 mL
Acqua deionizzata	9.5 mL	8.5 mL	6.5 mL	4.5 mL		1.0 mL

- Chiudi** le provette e **mescola per omogenizzare**.
- Aggiungi** 1.0 mL di soluzione 1 M di tiocianato di potassio nelle provette **1, 2 3, 4 e 5**. **NON** aggiungere la soluzione alla provetta **6**. **Chiudi** e **mescola per omogenizzare**.
- Quando tutte le provette sono pronte, **alza** la tua card "HELP" per ricevere il colorimetro dall'assistente di laboratorio.
- Prepara** il colorimetro utilizzando la procedura descritta precedentemente (vedi pagina 16). **Fissa** la lunghezza d'onda a 470 nm. **Usa** acqua deionizzata per il bianco.
- Misura** l'assorbanza di ogni provetta (partendo dalla **1** alla **6**) a questa lunghezza d'onda. **Trascrivi** i risultati nella tabella. **Alza** la tua card "HELP" per restituire il colorimetro.

Provetta #	1	2	3	4	5	6
Assorbanza (a 470 nm)						
Concentrazione analitica di Fe <sup>3+</sup> nella provetta $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{M}$	16	32	64	96		
Codice (Code) del colorimetro						

## Domande

1. **Grafica** l'assorbanza  $A$  delle provette dalla **1** alla **4** come funzione della concentrazione analitica di  $\text{Fe}^{3+}$  presente nella provetta.



- Nella seguente tabella, controlla e trascrivi i valori di assorbanza che hai considerato per costruire la tua curva di calibrazione.

Provetta #	1	2	3	4
Valori di assorbanza usati per costruire la curva di calibrazione				

2. Utilizzando il grafico precedente e i dati che hai scelto, **disegna** la retta di calibrazione nel grafico precedente e **determina** la concentrazione analitica (in  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) di  $\text{Fe}^{3+}$  nella provetta **5**.

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{PROVETTA 5}} = \text{_____} \mu\text{mol L}^{-1}$$

*Se non riesci a calcolare la concentrazione  $c(\text{Fe}^{3+})$ , utilizza il valore  $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$  per il resto del problema.*

3. **Calcola** la concentrazione in massa, in mg per litro, del ferro nel campione di vino bianco.

$$c_{\text{m}}(\text{ferro}) = \text{_____} \text{mg L}^{-1}$$

## II. Determinazione della stechiometria del complesso

In questa parte del problema, avrai bisogno della soluzione 0.00200 M di ferro(III) e della soluzione 0.00200 M di tiocianato di potassio.

### Procedura

Nella parte I di questo problema, il colore del complesso di ferro(III)–tiocianato è stato utilizzato per determinare la concentrazione di ferro nel campione di vino. La parte II di questo problema desidera invece determinare la stechiometria del complesso  $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$  (la coordinazione dell'acqua non è mostrata), dove  $a$  e  $b$  sono numeri interi non maggiori di 3.

Per questa parte di problema ti vengono fornite le seguenti soluzioni acquose:

- Soluzione 0.00200 M di ferro(III) (già acidificata) (80 mL)
- Soluzione 0.00200 M di tiocianato di potassio (80 mL)

Hai anche a disposizione delle provette (con alcuni tappi che puoi lavare e asciugare), pipette graduate, una cuvetta spettrofotometrica, un colorimetro (a richiesta), e tutta la vetreria presente nella tua postazione che ritieni utile.

1. **Completa** le prime tre righe della tabella con i valori di volume che ti permettono di determinare la stechiometria del complesso, attraverso misura spettrofotometrica. *Non è necessario che tu riempi tutte le colonne.* **Calcola** la frazione molare del ferro(III) in ogni provetta, utilizzando la seguente formula.

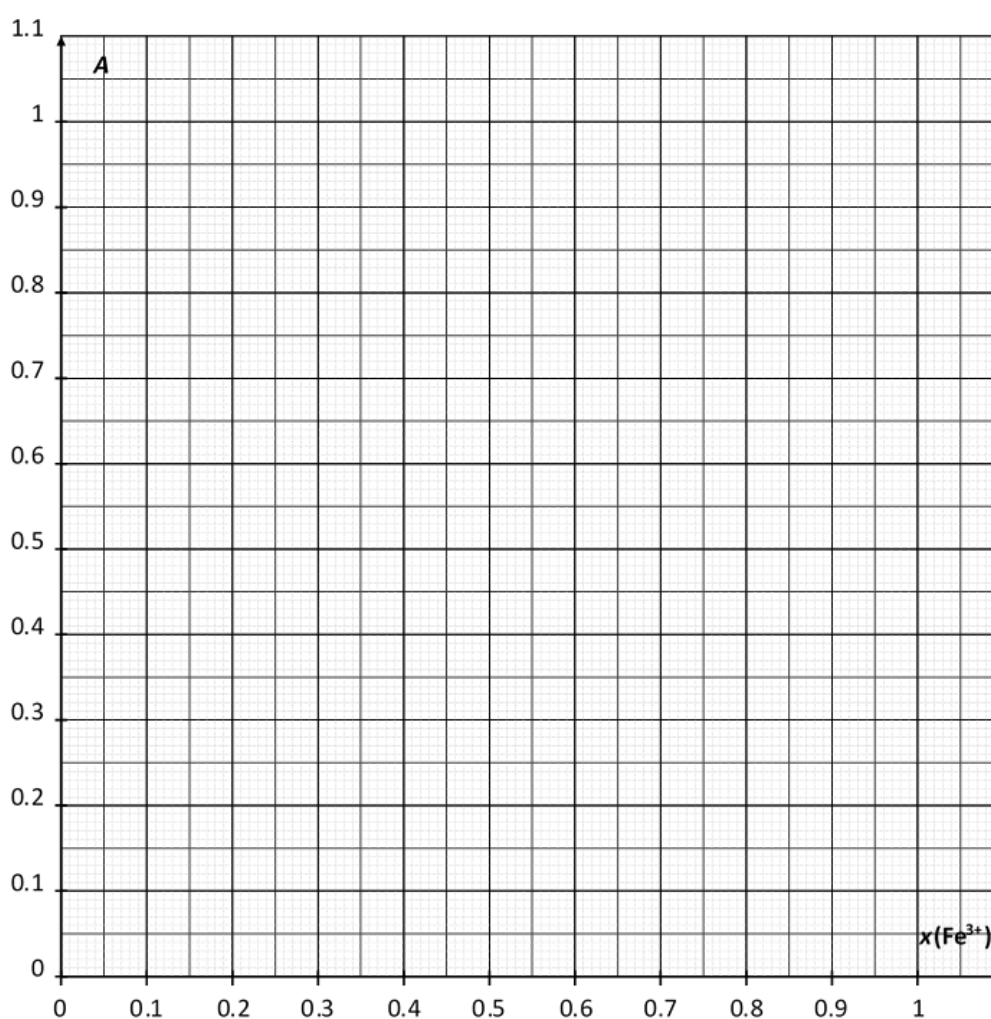
$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

Provetta #	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volume della soluzione 0.00200 M di ferro(III) $V_{\text{Fe(III)}} / \text{mL}$									
Volume della soluzione 0.00200 M di tiocianato di potassio $V_{\text{SCN}^-} / \text{mL}$									
Frazione molare di ferro(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Assorbanza (a 470 nm)									
Codice (Code) del colorimetro									

2. **Prepara** le provette. Quando tutte le provette sono pronte, **alza** la tua card "HELP" per ricevere un colorimetro dall'assistente di laboratorio.
3. **Prepara** il colorimetro utilizzando la procedura descritta precedentemente (vedi pagina 16). **Fissa** la lunghezza d'onda a 470 nm. **Usa** acqua deionizzata come bianco.
4. **Misura** l'assorbanza di ogni provetta a questa lunghezza d'onda. **Trascrivi** i risultanti nella tabella precedente.

### Domande

4. **Grafica** l'assorbanza  $A$  delle provette come funzione della frazione molare di ferro(III)  $x(\text{Fe}^{3+})$ .



5. Sulla base dei risultati ottenuti negli esperimenti compiuti, **determina** la stechiometria del complesso  $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ .

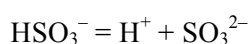
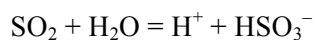
$a =$  \_\_\_\_\_

$b =$  \_\_\_\_\_

P3 13% del totale	Domanda	Titolazione I	Titolazione II	Titolazione III	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	Totale
	Punti	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	Punteggio									

### Problema P3. Wine for keeping – Conservazione dei vini

Il diossido di zolfo,  $\text{SO}_2$ , è utilizzato come conservante nei vini.  $\text{SO}_2$ , aggiunto al vino, reagisce con l'acqua e forma ioni bisolfito,  $\text{HSO}_3^-$ , e protoni,  $\text{H}^+$ . Il bisolfito può anche essere convertito in solfito,  $\text{SO}_3^{2-}$ , per perdita di un secondo protone.



Queste tre diverse forme del biossido di zolfo in acqua possono reagire con le sostanze chimiche presenti nel vino, come ad esempio acetaldeide, pigmenti, zuccheri, etc. Formando così diversi prodotti che indichiamo con P. La concentrazione totale del biossido di zolfo è la somma della concentrazione delle tre forme “libere” ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$ ) e di P.

La concentrazione del conservante è regolata da norme di legge perchè i solfiti e il diossido di zolfo possono essere dannosi per la salute in alcune persone. Nella UE il contenuto massimo di diossido di zolfo nei vini è fissato a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  per i vini rossi e a  $150 \text{ mg L}^{-1}$  per i bianchi o i rosé.

Il tuo compito è determinare la concentrazione totale di diossido di zolfo del vino bianco che ti viene fornito, mediante titolazione iodometrica.

## Procedura

### I. Standardizzazione della soluzione di sodio tiosolfato

1. Ti viene dato un campione di *circa* 100 mg di potassio iodato puro  $\text{KIO}_3$ . La massa esatta è scritta sulla etichetta della vial. **Riporta** la massa nella tabella sottostante.
2. **Prepara** 100 mL di una soluzione di potassio iodato nel matraccio volumetrico da 100 mL, utilizzando acqua deionizzata e tutto il campione di potassio iodato solido che ti è stato fornito. Questa soluzione viene indicata con **S**.
3. Prendi una beuta (Erlenmeyer flask) da 100 mL e **aggiungi**:
  - 20 mL della soluzione **S** utilizzando una pipetta volumetrica;
  - 5 mL della soluzione di ioduro di potassio (0.5 M), utilizzando un cilindro graduato da 5 mL;
  - 10 mL della soluzione di acido solforico (2.5 M), utilizzando un cilindro graduato da 10 mL.

4. **Agita a mano (Swirl)** la beuta, **coprila** con il Parafilm e **tienila** sul banco per almeno cinque minuti.
5. **Riempi** la buretta con la soluzione di tiosolfato che ti è stata fornita utilizzando un beaker. **Titola** il contenuto della beuta mantenendo una costante agitazione manuale della beuta. Quando il liquido vira al giallo pallido **aggiungi** dieci gocce della soluzione di amido (starch solution) e **prosegui la titolazione** finché la soluzione diventa incolore. **Registra** il volume di titolazione  $V_1$ .
6. **Ripeti** la procedura (passaggi 3-5) secondo necessità.

Massa dello iodato di potassio (riporta il valore sull'etichetta)	
<b>Analisi n°</b>	<b><math>V_1</math> / mL</b>
1	
2	
3	
<b>Valore riportato <math>V_1</math> / mL</b>	

## II. Standardizzazione della soluzione di iodio

1. Utilizzando una pipetta volumetrica, **trasferisci**, in una beuta da 100 mL, 25 mL della soluzione di iodio etichettata come  $I_2$ .
2. **Titola** il contenuto della beuta con la soluzione di sodio tiosolfato. Quando il liquido vira al giallo pallido **aggiungi** dieci gocce della soluzione di amido (starch solution) e **prosegui la titolazione** finché la soluzione diventa incolore. **Registra** il volume di titolazione  $V_2$ .
3. **Ripeti** la procedura (passaggi 1-2) secondo necessità.



Analisi n°	$V_2$ / mL
1	
2	
3	
<b>Valore riportato <math>V_2</math> / mL</b>	

### III. Determinazione del diossido di zolfo totale

- Utilizzando una pipetta volumetrica, **trasferisci** 50 mL di vino in una beuta da 250 mL.
- Aggiungi** 12 mL della soluzione di sodio idrossido (1 M), utilizzando un cilindro graduato da 25 mL. **Copri** la beuta con il Parafilm, **agita a mano** il contenuto e lascia sul banco per almeno 20 minuti.
- Aggiungi** 5 mL della soluzione di acido solforico (2.5 M), e *circa* 2 mL della soluzione di amido (starch solution) utilizzando una pipetta graduata di plastica (*Disposabile*).
- Titola** il contenuto della beuta con la soluzione di iodio nella buretta, fino a che vedi comparire una colorazione scura che persiste per almeno 15 secondi. **Registra** il volume di titolazione  $V_3$ .
- Ripeti** la procedura (passaggi 1-4) secondo necessità.

Analisi n°	$V_3$ / mL
1	
2	
3	
<b>Valore riportato <math>V_3</math> / mL</b>	

**Domande**

1. **Scrivi** le equazioni bilanciate di tutte le reazioni che avvengono durante la standardizzazione della soluzione di sodio tiosolfato.

2. **Calcola** la concentrazione molare della soluzione di sodio tiosolfato. La massa molare del potassio iodato è  $M(\text{KIO}_3) = 214.0 \text{ g mol}^{-1}$ .

$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$

*Se non riesci a calcolare  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ , puoi usare il valore  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.0500 \text{ mol L}^{-1}$  per la parte successiva di questo problema.*

3. **Calcola** la concentrazione molare della soluzione di iodio.

$$c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$$

*Se non riesci a calcolare  $c(\text{I}_2)$ , puoi usare il valore  $c(\text{I}_2) = 0.00700 \text{ mol L}^{-1}$  per la parte successiva di questo problema.*

4. **Scrivi** l'equazione bilanciata della reazione tra iodio  $\text{I}_2$  e biossido di zolfo  $\text{SO}_2$ , assumendo che il biossido di zolfo è ossidato a ioni solfato  $\text{SO}_4^{2-}$ .

5. **Calcola** la concentrazione della massa del diossido di zolfo totale nel vino, in mg per litro. La massa molare del diossido di zolfo è  $M(\text{SO}_2) = 64.1 \text{ g mol}^{-1}$ .

$$c_m(\text{SO}_2) = \text{_____} \text{ mg L}^{-1}$$

**PENALITÀ**

<b>Incidente #</b>	<b>Firma studente</b>	<b>Firma del supervisor del laboratorio</b>
<b>1 (nessuna penalità)</b>		
<b>2</b>		
<b>3</b>		
<b>4</b>		
<b>5</b>		