



Washington, D.C. • USA
2012 International Chemistry Olympiad



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Οδηγίες (Εργαστηριακή Άσκηση 1)

- Αυτή η εργαστηριακή άσκηση αποτελείται από 10 σελίδες μαζί με τα φύλλα απαντήσεων της.
- Έχεις 15 λεπτά για να διαβάσεις αυτό το φυλλάδιο πριν αρχίσεις τα πειράματα.
- Έχεις 2 ώρες και 15 min για να ολοκληρώσεις την Εργαστηριακή Άσκηση 1.
- Μπορείς να ξεκινήσεις μόνο αφού σου δοθεί η εντολή **START**. Θα πρέπει να σταματήσεις οποιαδήποτε εργασία μόλις σου δοθεί η εντολή **STOP**. Καθυστέρηση πέραν των 5 λεπτών θα οδηγήσει στην ακύρωση της εργαστηριακής σου εξέτασης. Μετά την εντολή **STOP** να παραμείνεις στην εργαστηριακή σου θέση. Ο επιτηρητής θα ελέγξει την εργαστηριακή σου θέση. Τα ακόλουθα θα πρέπει να έχουν παραμείνει στο πάγκο σου:
 - Το φυλλάδιο με τα θέματα και τις απαντήσεις (αυτό που κρατάτε τώρα)
 - Αναμένεται ότι θα ακολουθήσεις τους **κανόνες ασφαλείας** που δίνονται στους κανονισμούς της Διεθνούς Ολυμπιάδας Χημείας. Ενώ είσαι στο εργαστήριο θα πρέπει να φοράς τα **γυαλιά ασφαλείας** του εργαστηρίου ή τα δικά σου γυαλιά οράσεως, εάν έχουν εγκριθεί. Μπορείς να χρησιμοποιήσεις γάντια όταν χειρίζεσαι τα χημικά αντιδραστήρια.
 - Εάν παραβιάσεις τους κανόνες ασφαλείας θα λάβεις μόνο **ΜΙΑ ΠΡΟΕΙΔΟΠΟΙΗΣΗ** από τον επιτηρητή του εργαστηρίου. Στη δεύτερη παραβίαση θα αποβληθείς από το εργαστήριο με τελικό βαθμό μηδέν για τη συνολική εργαστηριακή εξέταση.
 - Μη διστάσεις να ρωτήσεις τον επιτηρητή εργαστηρίου εάν έχεις οποιεσδήποτε απορίες που αφορούν στα θέματα ασφαλείας ή αν είναι ανάγκη να βγείς από το εργαστήριο.
 - Επιτρέπεται να εργαστείς μόνο στο χώρο που σου δόθηκε.
 - Να χρησιμοποιήσεις μόνο το στυλό που σου δόθηκε (όχι μολύβι) για να γράψεις τις απαντήσεις σου.
 - Να χρησιμοποιήσεις την υπολογιστική μηχανή που σου παρέχεται.
 - Όλα τα αποτελέσματα θα πρέπει να γράφονται στις κατάλληλες περιοχές του φύλλου απαντήσεων. Οτιδήποτε γραφτεί αλλού δεν θα βαθμολογηθεί. Χρησιμοποίησε το πίσω μέρος των σελίδων αν χρειάζεσαι πρόχειρες κόλλες.
 - Χρησιμοποίησε το δοχείο με την ετικέτα **“Used Vials”** για την απόρριψη των χρησιμοποιημένων φιαλιδίων.
 - Χρησιμοποίησε το δοχείο με την ετικέτα **“Liquid Waste”** για την απόρριψη των άχρηστων διαλυμάτων.
 - Χρησιμοποίησε το δοχείο με την ετικέτα **“Broken Glass Disposal”** για τις χρησιμοποιημένες αμπούλες.
 - Τα χημικά αντιδραστήρια θα συμπληρωθούν και ο εργαστηριακός εξοπλισμός θα αντικατασταθεί χωρίς ποινή μόνο μια φορά. Κάθε επόμενο ατύχημα θα οδηγεί στην **απώλεια 1 μονάδας** από το σύνολο των 40 μονάδων του εργαστηρίου.
 - Η επίσημη αγγλική έκδοση αυτής της εξέτασης είναι στη διάθεση σου εάν ζητήσεις να τη δεις για διευκρινήσεις.

Χημικά Αντιδραστήρια και Όργανα (Εργαστηριακή Άσκηση 1)

Αντιδραστήρια (με έντονα γράμματα φαίνεται αυτό που αναγράφεται στις ετικέτες των συσκευασιών)

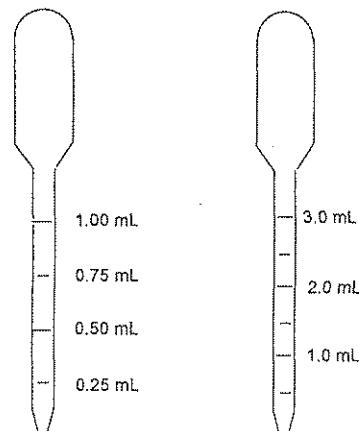
	Risk Phrase ⁺	Safety Phrase ⁺
50 mL υδατικού διαλύματος HCl , *~2 M σε φιάλη	R34, R37	S26, S45
10 mL υδατικού διαλύματος KI₃ ~0.01 M, σε φιάλη με ετικέτα “ I₂ ”.		
Ακετόνη, (CH₃)₂CO , M = 58.08 g mol ⁻¹ , πυκνότητα = 0.791 g mL ⁻¹ , 10.0 mL σε φιαλίδιο	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d₆ , (CD₃)₂CO , M = 64.12 g mol ⁻¹ , πυκνότητα = 0.872 g mL ⁻¹ , 3.0 mL σε αμπούλα	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ Βλέπε σελίδα 3 για τον ορισμό των φράσεων Κινδύνου και Ασφάλειας (Risk and Safety Phrases).

* Η ακριβής μοριακότητα αναγράφεται στην ετικέτα με τη συγκέντρωση να αναγράφεται πριν από το όνομα της ουσίας.

Εξοπλισμός –Kit#1

- Μία γυάλινη φιάλη γεμάτη με απεσταγμένο νερό
- 15 γυάλινα φιαλίδια των 20-mL με βιδωτό καπάκι από Teflon.
- 10 αριθμημένα πλαστικά σιφώνια του 1-mL από πολυαιθυλένιο με υποδιαιρεση ανά 0.25 mL
- 10 αριθμημένα πλαστικά σιφώνια των 3-mL από πολυαιθυλένιο με υποδιαιρεση ανά 0.5 mL
- ένα ψηφιακό χρονόμετρο (stopwatch)



Name:

Code: CYP

Risk and Safety Phrases (Εργαστηριακή Άσκηση 1)

R11 Εξαιρετικά εύφλεκτο

R34 Προκαλεί έγκαυμα

R36 Ερεθίζει τα μάτια

R37 Ερεθίζει το αναπνευστικό σύστημα

R66 Συστηματική έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηρότητα δέρματος ή σκασίματα στο δέρμα

R67 Οι ατμοί μπορεί να προκαλέσουν υπνηλία ή ζαλάδα

S9 Διατηρήστε το δοχείο σε καλά αεριζόμενο χώρο

S16 Κρατείστε μακριά από εστίες ανάφλεξης

S26 Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό και ζητήστε αμέσως ιατρική συμβουλή

S45 Σε περίπτωση ατυχήματος ή αν αισθανθείτε αδιαθεσία, ζητήστε αμέσως ιατρική συμβουλή

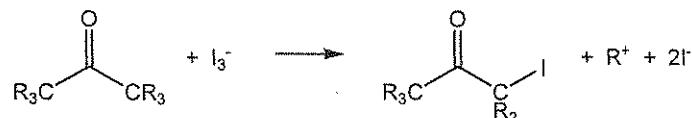
Εργαστηριακή Άσκηση 1**18% του συνόλου**

a	B	c	d	e	f	g	Task 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Κινητικό, Ισοτοπικό Φαινόμενο και Μηχανισμός Ιωδίωσης της Ακετόνης

Οι ανακαλύψεις που σχετίζονται με τους μηχανισμούς των χημικών αντιδράσεων καθορίζουν την πρόοδο στην κατάλυση και στη σύνθεση. Ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία για τη διερεύνηση του μηχανισμού μίας αντίδρασης είναι η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης, διότι οι τρόποι με τους οποίους η ταχύτητα της αντίδρασης μεταβάλλεται, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, εξαρτώνται από τον μηχανισμό της αντίδρασης. Ένα δεύτερο ισχυρό εργαλείο είναι η μελέτη ισοτοπικά επίσημασμένων μορίων. Ενώ τα ισότοπα παρουσιάζουν παρόμοια δραστικότητα υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στις ταχύτητες των αντιδράσεων, λόγω της διαφοράς στην ατομική μάζα.

Στην εργασία αυτή θα χρησιμοποιήσεις και κινητικά και ισοτοπικά φαινόμενα τα οποία θα σου παρέχουν πληροφορίες για την ιωδίωση της ακετόνης σε όξινο υδατικό διάλυμα:



R = H or D

Η αντίδραση ακολουθεί το νόμο της ταχύτητας

$$\text{Ταχύτητα αντίδρασης (Rate)} = k[\text{acetone}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας και οι ακέραιοι εκθέτες m , n και p είναι οι επιμέρους τάξεις της αντίδρασης. Τόσο τη σταθερά k όσο και τους ακέραιους εκθέτες m , n και p θα χρειαστεί να προσδιορίσεις. Θα συγκρίνεις επίσης τη δραστικότητα της ακετόνης με αυτήν της επίσημασμένης ακετόνης- d_6 , στην οποία 6 άτομα πρωτίου (^1H) έχουν αντικατασταθεί από άτομα δευτερίου (^2H , D), με σκοπό να προσδιορίσεις το ισοτοπικό φαινόμενο ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) της αντίδρασης. Από τα δεδομένα αυτά θα εξαγάγεις συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης.

Παρακαλώ διάβασε όλη την περιγραφή της εργασίας και προγραμμάτισε την εργασία σου πριν ξεκινήσεις.

Name:

Code: CYP

Διαδικασία

Η ταχύτητα αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Κατάγραψε τη θερμοκρασία δωματίου στο χώρο που εργάζεσαι (ρώτησε τον επιτηρητή που υπάρχει στο χώρο):

°C

Οδηγίες για τη χρήση του ψηφιακού χρονόμετρου (stopwatch)

- (1) Πίεσε το πλήκτρο [MODE] μέχρι η εικόνα COUNT UP να εμφανιστεί στην οθόνη.
- (2) Για να ξεκινήσεις τη χρονομέτρηση πίεσε το πλήκτρο [START/STOP].
- (3) Για να σταματήσεις τη χρονομέτρηση πίεσε ξανά το πλήκτρο [START/STOP].
- (4) Για να καθαρίσεις την οθόνη πίεσε το πλήκτρο [CLEAR].

Γενική Διαδικασία

Υπολόγισε τους όγκους του υδροχλωρικού οξέος, του απεσταγμένου νερού και του διαλύματος τριωδιούχου καλίου (με την ετικέτα “I₂”) που θα επιλέξεις να χρησιμοποιήσεις και τοποθέτησέ τους μέσα στο δοχείο (φιαλίδιο) της αντίδρασης. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων στο μήγμα της αντίδρασης πρέπει να βρίσκονται στις περιοχές τιμών που δίνονται παρακάτω (δεν είναι απαραίτητο να διερευνήσετε όλη την αναγραφόμενη περιοχή τιμών, αλλά οι τιμές πρέπει να μη βρίσκονται σε σημαντικό βαθμό έξω από τα όρια της περιοχής):

[H⁺]: Μεταξύ 0.2 και 1.0 M

[I₃⁻]: Μεταξύ 0.0005 και 0.002 M

[ακετόνη]: Μεταξύ 0.5 και 1.5 M

Για να εκκινήσει η αντίδραση, πρόσθεσε τον όγκο ακετόνης που επέλεξες στο διάλυμα που περιέχει τα άλλα δύο αντιδραστήρια, σκέπασε γρήγορα το δοχείο της αντίδρασης (φιαλίδιο), ξεκίνα το χρονόμετρο και ανακίνησε έντονα μία φορά. Κατόπιν τοποθέτησέ το στην άκρη επάνω σε λευκό υπόβαθρο. Κατάγραψε τους όγκους των συστατικών που χρησιμοποίησες στον πίνακα που δίνεται στο ερώτημα (a). Κατά την τοποθέτηση των αντιδραστηρίων και κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μην αγγίζεις το φιαλίδιο κάτω από το επίπεδο του υγρού που βρίσκεται σε αυτό. Η πορεία της αντίδρασης, μπορεί να ελέγχεται οπτικά παρατηρώντας την εξαφάνιση του κιτρινο-καφέ χρώματος του διαλύματος του ιόντος triiodide (I₃⁻). Κατάγραψε το χρόνο που απαιτείται για την εξαφάνιση

Name:

Code: CYP

του χρώματος. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση τοποθέτησε στην άκρη το φιαλίδιο και άφησέ το κλειστό, ώστε να αποφύγεις την έκθεσή σου στους ατμούς της ιωδοακετόνης.

Επανάλαβε το πείραμα, όσες φορές πιστεύεις ότι χρειάζεται, αλλάζοντας κάποιες από τις συγκεντρώσεις των αντιδράντων συστατικών. Κατάγραψε τις συγκεντρώσεις όλων των συστατικών που χρησιμοποίησες στους πίνακες του ερωτήματος (c) που ακολουθεί.

Υπόδειξη: να μεταβάλεις μία μόνο συγκέντρωση κάθε φορά.

Όταν τελειώσεις με τη μελέτη της ταχύτητας της αντίδρασης της ακετόνης πρέπει να εξετάσεις την ταχύτητα της αντίδρασης της ακετόνης- d_6 . Επισημαίνεται ότι ενώ η ποσότητα της ακετόνης είναι άφθονη, σου δίνονται μόνο 3.0 mL ακετόνης- d_6 λόγω της μεγαλύτερης τιμής αγοράς της ισοτοπικά επισημασμένης ουσίας. Γι αυτό, κάθε επιπλέον ποσότητα ακετόνης- d_6 που θα ζητηθεί θα έχει ένα βαθμό ποινής. Όταν θα χρειαστεί να χρησιμοποιήσεις αυτό το αντιδραστήριο (ακετόνη- d_6) σήκωσε το χέρι σου και ο επιτηρητής θα ανοίξει την αμπούλα για σένα. Οι υποκατεστημένες με δευτέριο ουσίες γενικά αντιδρούν πιο αργά από τις αντίστοιχες υποκατεστημένες με πρώτο ενώσεις. Για το λόγο αυτό, προτείνεται όταν θα εργαστείς με $(CD_3)_2CO$ να χρησιμοποιήσεις συνθήκες αντίδρασης που ευνοούν ταχύτερες αντιδράσεις.

Όταν ολοκληρώσεις την εργασία σου:

- α) άδειασε τη φιάλη νερού και τοποθέτησέ την μαζί με όλο τον εξοπλισμό που δε χρησιμοποιήθηκε στο κουτί “Kit #1”,
- β) τοποθέτησε τα χρησιμοποιημένα σιφόνια και τα πωματισμένα γυάλινα φιαλίδια στα αντίστοιχα χαρακτηρισμένα δοχεία στον απαγωγό,
- γ) Χρησιμοποίησε το δοχείο με την ετικέτα **Broken Glass Disposal** για να απορρίψεις όλα τα τεμάχια της άδειας αμπούλας.

Μπορείς να καθαρίσεις την επιφάνεια εργασίας σου μετά την εντολή STOP.

Name:

Code: CYP

- a. Γράψε τα αποτελέσματα που αφορούν στην ακετόνη, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, στον παρακάτω πίνακα. Δεν απαιτείται η συμπλήρωση όλου του πίνακα.

Πείραμα	Όγκος διαλύματος HCl σε mL	Όγκος H_2O σε mL	Όγκος διαλύματος I_3^- σε mL	Όγκος $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ σε mL	Χρόνος μέχρι την εξαφάνιση του I_3^- σε s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

- b. Γράψε τα αποτελέσματα που αφορούν στην ακετόνη- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, στον παρακάτω πίνακα. Δεν απαιτείται η συμπλήρωση όλου του πίνακα.

Πείραμα	Όγκος διαλύματος HCl σε mL	Όγκος H_2O σε mL	Όγκος διαλύματος I_3^- σε mL	Όγκος $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ σε mL	Χρόνος μέχρι την εξαφάνιση του I_3^- σε s
1d					
2d					
3d					
4d					

Name:

Code: CYP

c. Χρησιμοποίησε τους παρακάτω πίνακες για να υπολογίσεις συγκεντρώσεις και μέσες ταχύτητες για τις αντιδράσεις που μελέτησες. Θεωρησε δεδομένο ότι ο ολικός όγκος για κάθε μίγμα αντίδρασης είναι ίσος με το άθροισμα των όγκων των διαλυμάτων που ανέμειξες. **Για τον υπολογισμό των σταθερών ταχύτητας k (ερωτήματα e και f) δεν απαιτείται η χρήση των δεδομένων από όλα τα πειράματα που εκτέλεσες.** Πρέπει όμως να σημειώσεις στη δεξιά στήλη του κάθε πίνακα (επιλέγοντας το κατάλληλο τετραγωνάκι) ποια πειράματα επέλεξες για τους υπολογισμούς των k και ποια όχι.

 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$:

Πείραμα	Αρχική $[\text{H}^+]$, M	Αρχική $[\text{I}_3^-]$, M	Αρχική $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$, M	Μέση ταχύτητα εξαφάνισης του I_3^- σε M s^{-1}	Πείραμα για υπολογισμό της k_{H} ?	
					Yes	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"/>

 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$:

Πείραμα	Αρχική $[\text{H}^+]$, M	Αρχική $[\text{I}_3^-]$, M	Αρχική $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, M	Μέση ταχύτητα εξαφάνισης του I_3^- σε M s^{-1}	Πείραμα για υπολογισμό της k_{D} ?	
					Yes	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"/>

Name:

Code: CYP

d. Δώσε τις ακέραιες τιμές της τάξης ως προς την $(CH_3)_2CO$, το I_3^- και το H^+ .

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

$m =$

$n =$

$p =$

e. Υπολόγισε τη σταθερά ταχύτητας k_H για την αντίδραση της ακετόνης, $(CH_3)_2CO$, και δώσε τις μονάδες μέτρησης.

$k_H =$

f. Υπολόγισε τη σταθερά ταχύτητας k_D για την αντίδραση της ακετόνη- d_6 , $(CD_3)_2CO$, καθώς και την τιμή του λόγου k_H/k_D (ισοτοπικό φαινόμενο της αντίδρασης).

$k_D =$

$k_H/k_D =$

g. Από τα κινητικά δεδομένα και το ισοτοπικό φαινόμενο μπορείς να εξαγάγεις ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται ένας πιθανός μηχανισμός για την αντίδραση ιωδίωσης της ακετόνης. Μία από τις αντιδράσεις είναι το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (R.D.S.), ενώ όλα τα προηγούμενα στάδια καταλήγουν γρήγορα σε ισορροπία μετατοπισμένη προς την πλευρά των αντιδρώντων.

Στο τετράγωνο στην πρώτη στήλη δεξιά κάθε σταδίου σημειώστε εάν ο πειραματικά προσδιοριζόμενος νόμος της ταχύτητας (από το μέρος d) είναι σύμφωνος με την επιλογή αυτού του σταδίου ως καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (R.D.S.) και X εάν ο προσδιοριζόμενος νόμος ταχύτητας δεν είναι σύμφωνος με τη θεώρηση του σταδίου αυτού ως R.D.S. Στο τετράγωνο στη δεύτερη στήλη στα δεξιά κάθε σταδίου σημείωσε εάν το πειραματικά προσδιοριζόμενο ισοτοπικό φαινόμενο (στο μέρος f) είναι σύμφωνο με την επιλογή αυτού του σταδίου ως καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (R.D.S.) και X εάν το προσδιοριζόμενο ισοτοπικό φαινόμενο δεν είναι σύμφωνο με τη θεώρηση του σταδίου αυτού ως R.D.S.

	R.D.S. σύμφωνο με το νόμο της ταχύτητας;	R.D.S. σύμφωνο με το ισοτοπικό φαινόμενο;

Οδηγίες (Εργαστηριακή Άσκηση 2)

- Αυτή η εργαστηριακή άσκηση αποτελείται από 13 σελίδες μαζί με τα φύλλα απαντήσεων της.
- Έχεις 15 λεπτά για να διαβάσεις αυτό το φυλλάδιο πριν ξεκινήσεις τα πειράματα.
- Έχεις **2 ώρες και 45 λεπτά** για να ολοκληρώσεις την **Εργαστηριακή Άσκηση 2**. Όταν σχεδιάζεις την εργασία σου, να λάβεις υπόψη ότι ένα από τα βήματα απαιτεί 30 λεπτά.
- Μπορείς να ξεκινήσεις μόνο αφού σου δοθεί η **εντολή START**. Θα πρέπει να σταματήσεις οποιαδήποτε εργασία μόλις σου δοθεί η **εντολή STOP**. Καθυστέρηση πέραν των 5 λεπτών θα οδηγήσει στην αιώρωση της εργαστηριακής σου εξέτασης. Μετά την **εντολή STOP** να παραμείνεις στην εργαστηριακή σου θέση. Ο επιτηρητής θα ελέγχει την εργαστηριακή σου θέση. Τα ακόλουθα θα πρέπει να έχουν παραμείνει στο πάγκο σου:

Το φυλλάδιο με την εργαστηριακή άσκηση/φύλλο απαντήσεων (αυτό το φυλλάδιο)

Μια πλάκα TLC (χρωματογραφία λεπτής στιβάδας) σε μια σακούλα που κλείνει (zipper storage bag) με τον κωδικό του μαθητή

Το φιαλίδιο με την επιγραφή «Product»

- Αναμένεται από εσένα να ακολουθήσεις τους **κανόνες ασφαλείας** που δόθηκαν από τον κανονισμό της IChO. Όσο βρίσκεσαι στο εργαστήριο, πρέπει να φοράς γυαλιά **προστασίας** ή τα δικά σου γυαλιά οράσεως, αν έχουν εγκριθεί. Να χρησιμοποιείς το **πουάρ** που παρέχεται. Μπορείς να φοράς γάντια όταν χειρίζεσαι χημικά.
- Θα λάβεις μόνο **ΜΙΑ ΠΡΟΕΙΔΟΠΟΙΗΣΗ** από τον επιτηρητή του εργαστήριου αν παραβείς τους κανόνες ασφαλείας. Σε περίπτωση υποτροπής θα αποβληθείς από το εργαστήριο και θα μηδενιστείς για όλη την εργαστηριακή εξέταση.
- Μη διστάσεις να ρωτήσεις τον επιτηρητή αν έχεις οποιαδήποτε ερώτηση που αφορά θέματα ασφαλείας ή αν χρειάζεται να βγεις από το δωμάτιο εργασίας.
- Σου επιτρέπεται να εργάζεσαι μόνο στο χώρο που διατίθεται για εσένα.
- Να χρησιμοποιήσεις μόνο το στυλό που σου δόθηκε (όχι μολύβι) για να γράψεις τις απαντήσεις σου.
- Να χρησιμοποιήσεις το κομπιουτεράκι (υπολογιστή τσέπης) που σου παρέχεται.
- Όλα τα αποτελέσματα θα πρέπει να γραφούν στις προβλεπόμενες περιοχές του φύλλου απαντήσεων. Οτιδήποτε έχει γραφεί αλλού δεν θα βαθμολογηθεί. Χρησιμοποίησε τη λευκή πίσω όψη των σελίδων αν χρειάζεσαι πρόχειρο.
- Χρησιμοποίησε το δοχείο με επιγραφή «**Broken Glass Disposal**» για την απόρριψη χρησιμοποιημένων φιαλιδίων.
- Χρησιμοποίησε το **δοχείο** με επιγραφή «**Liquid Waste**» για την απόρριψη διαλυμάτων.
- Χημικά και εργαστηριακά υλικά θα **επαναπληρώνονται** ή **αντικαθίστανται** χωρίς ποινή μόνο για το πρώτο ατύχημα. Κάθε επόμενη απώλεια θα έχει ως συνέπεια την **απώλεια 1 βαθμού** από το σύνολο των 40 βαθμών της πρακτικής εξέτασης.
- Η επίσημη Αγγλική έκδοση αυτής της εξέτασης είναι διαθέσιμη σε κάθε αίτημα, μόνο για διευκρινήσεις.

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων

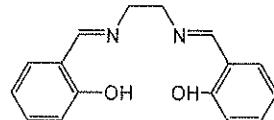
Χημικά Αντιδραστήρια και Εξοπλισμός (Άσκηση 2)

Αντιδραστήρια και Υλικά (με έντονα γράμματα φαίνεται τι αναγράφεται στις ετικέτες των συσκευασιών)

	Risk Phrase ⁺	Safety Phrase ⁺
(salen)H ₂ , ^a ~1.0 g ^b σε φιαλίδιο	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH ₃) ₂ 4H ₂ O, ~1.9 g ^b σε φιαλίδιο	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution, LiCl, 1M διάλυμα σε αιθανόλη, 12 mL σε μπουκάλι	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol, 70 mL σε μπουκάλι	R11	S7 S16
Acetone, (CH ₃) ₂ CO, 100 mL σε μπουκάλι	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
^c ~32 mL (salen*)MnCl _x , ~3.5 mg/mL ^b σε μπουκάλι		
KI ₃ , ~0.010 M υδατικό διάλυμα, ^b 50 mL σε μπουκάλι με ετικέτα "I ₂ ".		
Ascorbic Acid, ~0.030 M υδατικό διάλυμα, ^b 20 mL σε μπουκάλι		
1% Starch, υδατικό διάλυμα αμύλου, 2 mL σε μπουκάλι		
TLC plate – μια 5 cm × 10 cm silica gel λωρίδα σε πλαστική σακούλα που κλείνει		

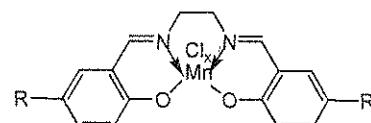
⁺ Δες σελίδα 15 για τα Risk and Safety Phrases.

^a (salen)H₂:



^b Η ακριβής τιμή αναγράφεται στην ετικέτα.

^c (salen*)MnCl_x (και οι δύο ομάδες R είναι ίδιες και μπορεί να είναι H ή COOH ή SO₃H):



Name:

Code: CYP

Εξοπλισμός

Κοινή Χρήση: Ζυγός

- Δύο πλήρη στηρίγματα στον απαγωγό που φέρουν ετικέτα με τον κωδικό σου
- Ένας θερμαντικός μαγνητικός αναδευτήρας
- Ένας χάρακας 300 mm
- Ένα μολύβι

Kit #2:

- Δύο κονικές φιάλες Erlenmeyer των 250 mL (μία για σύνθεση και μια για κρυστάλλωση)
- Ένας βαθμονομημένος κύλινδρος των 50 mL
- Ένα μαγνητάκι των 20 mm
- Ένα χωνί κρυστάλλωσης Hirsch
- Κυκλικά Διηθητικά χαρτιά για το χωνί Hirsch και για το θάλαμο TLC
- Μία κονική φιάλη κενού των 125 mL για διήθηση υπό κενό
- Ελαστικός προσαρμογέας για την κονική φιάλη κενού
- Ένα πλαστικό παγόλαντρο των 0.5 L
- Μία γυάλινη ράβδος
- Δύο πλαστικά σιφώνια του 1 mL (δες διπλανό σχήμα)
- Μία πλαστική σπάτουλα
- Ένα άδειο φιαλίδιο των 4 mL με βιδωτό καπάκι που φέρει ετικέτα "Product" για την τοποθέτηση του προϊόντος της αντίδρασης



Kit #3:

- Τρία άδεια μικρά φιαλίδια με βιδωτό καπάκι (για τα διαλύματα TLC)
- Δέκα μικροί τριχοειδείς σωλήνες (100 mm) για τις κηλίδες του TLC
- Μία ύαλος ωρολογίου (για τον θάλαμο TLC)
- Ένα ποτήρι ζέσεως των 250 mL για τον θάλαμο TLC

Kit #4:

- Μια συναρμολογημένη και έτοιμη για χρήση προχοΐδα των 25 mL
- Ένα μικρό πλαστικό χωνί
- Τέσσερις κονικές φιάλες Erlenmeyer των 125 mL
- Ένας ελαστικός αναρροφητήρα (πονάρ)
- Ένα σιφώνιο των 10 mL
- Ένα σιφώνιο των 5 mL

Risk and Safety Phrases (Άσκηση 2)

R11 Εξαιρετικά εύφλεκτο

R36/37/38 Ερεθίζει τα μάτια, το αναπνευστικό σύστημα και το δέρμα

R62 Πιθανός κίνδυνος πρόκλησης υπογονιμότητας

R63 Πιθανός κίνδυνος πρόκλησης προβλημάτων σε έμβρυα

R66 Επαναλαμβανόμενη έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηρότητα στο δέρμα ή σκάσιμο

R67 Οι ατμοί μπορούν να προκαλέσουν υπνηλία και ναυτία

S7 Διατήρησε το δοχείο ερμητικά κλειστό

S9 Διατήρησε το δοχείο σε καλά αεριζόμενο χώρο

S16 Διατήρησέ το μακριά από εστίες ανάφλεξης

S26 Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια, ξέπλυνε αμέσως με άφθονο νερό και ζήτησε ιατρική συμβουλή

S28A Μετά από επαφή με το δέρμα, πλύνε αμέσως με άφθονο νερό

S37 Φόρεσε κατάλληλα γάντια

S37/39 Φόρεσε κατάλληλα γάντια και προστασία ματιών/ προσώπου

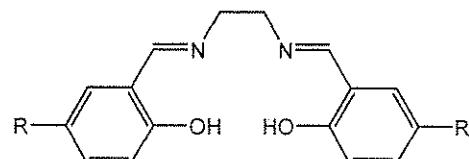
S45 Σε περίπτωση ατυχήματος ή αν δεν νοιώθεις καλά, αναζήτησε αμέσως ιατρική συμβουλή

Εργαστηριακή άσκηση 2**22% του συνόλου**

**Σύνθεση ενός Συμπλόκου Μαγγανίου - Salen και
Προσδιορισμός του Χημικού Τύπου του Προϊόντος**

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

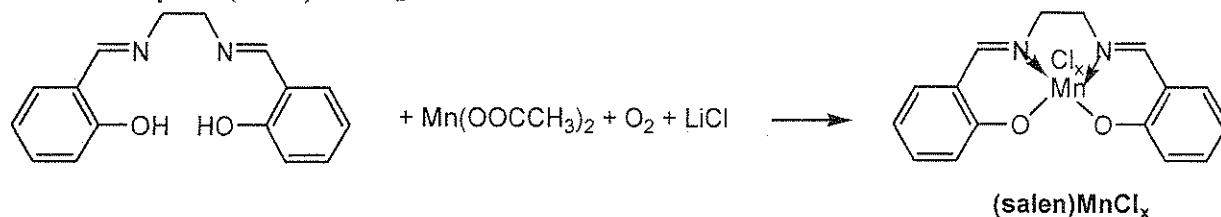
Τα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης του τομέα 3d που παρασκευάζονται με υποκαταστάτη (ligand) την bis(salicylidene)ethylenediamine (salen), έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικοί καταλύτες σε διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην οργανική σύνθεση.

(salen)H₂, R = H(salen*)H₂, R = H ή COOH ή SO₃H

Η ικανότητα του υποκαταστάτη salen να σταθεροποιεί υψηλότερες βαθμίδες οξείδωσης των στοιχείων του τομέα 3d είναι σημαντική για τη χημεία. Συγκεκριμένα, ενώσεις του μαγγανίου με αριθμό οξείδωσης από +2 ως και +5 μπορούν να παραχθούν ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής του συμπλόκου μαγγανίου-salen. Σε αυτή την εργαστηριακή άσκηση καλείσαι να παρασκευάσεις ένα σύμπλοκο μαγγανίου-salen, με αντίδραση του salen H₂ με οξικό Mn(II) σε αιθανόλη, στον αέρα, παρουσία χλωριούχου λιθίου. Υπό αυτές τις συνθήκες, μπορείς να παρασκευάσεις σύμπλοκο με τύπο: (salen)MnCl_x, όπου x=0, 1, 2 ή 3.

Θα χρειαστεί να: i) προσδιορίσεις τη μάζα του προϊόντος, ii) να χαρακτηρίσεις την καθαρότητα της ουσίας που παρασκεύασες, χρησιμοποιώντας χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) και iii) να προσδιορίσεις τον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου στο σύμπλοκο, χρησιμοποιώντας ιωδομετρική οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση (ιωδομετρία). Για την οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση, θα σου δοθεί ένα προπαρασκευασμένο διάλυμα ένωσης αντίστοιχης με αυτή που παρασκεύασες (salen*)MnCl_x, όπου το Μαγγάνιο θα έχει τον ίδιο αριθμό οξείδωσης με το προϊόν σου και ο R-υποκαταστάτης στο βενζολικός δακτύλιο θα είναι H ή COOH ή SO₃H.

Παρακαλούμε να διαβάσεις προσεκτικά όλη την πορεία της εργαστηριακής άσκησης και να προγραμματίσεις τη δουλειά σου πριν ξεκινήσεις. Κάποιες εργασίες πρέπει να πραγματοποιηθούν παράλληλα με άλλες, ώστε να ολοκληρωθεί η άσκηση στον προβλεπόμενο χρόνο.

Διαδικασία:A. Σύνθεση του (salen)MnCl_x

- 1) Τοποθέτησε 2-3 κρυστάλλους του (salen)H₂, χωριστά σε ένα μικρό φιαλίδιο ώστε να χρησιμοποιηθούν αργότερα για τη χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας TLC.
- 2) Μετάφερε το προζυγισμένο ~1.0g δείγματος του (salen)H₂ που σου δίνεται, σε κωνική φιάλη Erlenmeyer των 250mL, και ρίξε μέσα το μαγνητάκι ανάδευσης. Πρόσθεσε 35mL απόλυτης αιθανόλης.
- 3) Τοποθέτησε την κωνική φιάλη στο θερμαντικό μαγνητικό αναδευτήρα. Θέρμανε το περιεχόμενο με ταυτόχρονη συνεχή ανάδευση, μέχρι το στερεό να διαλυθεί (συνήθως η διάλυση ολοκληρώνεται όταν η αιθανόλη είναι κοντά στο σημείο βρασμού της). Μετά, μείωσε τη θερμοκρασία, ώστε να διατηρήσεις το μίγμα κοντά αλλά κάτω από τη θερμοκρασία βρασμού του. Για να παραμείνει ο λαιμός της φιάλης ψυχρός, μη θερμάνεις το περιεχόμενο της ως το σημείο βρασμού. Αν η φιάλη είναι τόσο ζεστή ώστε να μην μπορείς να την κρατάς με γυμνό χέρι, χρησιμοποιήσε χαρτοπετσέτα.
- 4) Απομάκρυνε τη φιάλη από το θερμαντικό σώμα και πρόσθεσε στο περιεχόμενό της το προζυγισμένο ~1.9g δείγμα του Mn(OAc)₂·4H₂O. Θα εμφανιστεί ένα σκούρο καφέ χρώμα. Επίστρεψε τη φιάλη στο θερμαντικό σώμα αμέσως, συνέχισε τη θέρμανση και την ανάδευση για 15 ακόμα λεπτά. Για να παραμείνει ο λαιμός της φιάλης ψυχρός, μη θερμάνεις το περιεχόμενο της ως το σημείο βρασμού.
- 5) Απομάκρυνε τη φιάλη από το θερμαντικό σώμα και πρόσθεσε στο περιεχόμενό της το διάλυμα LiCl 1M σε αιθανόλη που παρέχεται (12mL, σε περίσσεια). Επίστρεψε τη φιάλη στο θερμαντικό σώμα, συνέχισε να θερμαίνεις και να αναδεύεις για ακόμα 10 λεπτά. Για να παραμείνει ο λαιμός της φιάλης ψυχρός, μη θερμάνεις το περιεχόμενο της ως το σημείο βρασμού.
- 6) Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, απομάκρυνε τη φιάλη από το θερμαντικό σώμα και τοποθέτησέ την σε παγόλουτρο για 30 λεπτά ώστε να γίνει κρυστάλλωση. Απαλά κάθε 5 λεπτά να ξύνεις τα τοιχώματα της φιάλης από τη μέσα πλευρά, κάτω από την επιφάνεια του υγρού περιεχομένου, με μία γυάλινη ράβδο, ώστε να επιταχυνθεί η κρυστάλλωση του (salen)MnCl_x. Οι πρώτοι κρύσταλλοι θα εμφανιστούν αμέσως με την έναρξη της ψύξης ή μετά από μια περίοδο 10-15 λεπτών.
- 7) Χρησιμοποίησε τη γραμμή κενού που βρίσκεται στον απαγωγό (η συγκεκριμένη βαλβίδα φέρει την επιγραφή "Vacuum") και διήθησε υπό κενό το κρυσταλλικό στερεό που σχηματίστηκε, χρησιμοποιώντας το μικρό χωνί Hirsch και την κωνική φιάλη κενού. Χρησιμοποίησε το πλαστικό σιφώνιο για να ξεπλύνεις το στερεό με μερικές σταγόνες ακετόνης, χωρίς να αποσυνδέσεις την κωνική φιάλη κενού από τη γραμμή κενού. Κατόπιν άφησε το στερεό πάνω στο φίλτρο (με τη συσκευή κενού σε λειτουργία) για 10-15 λεπτά για να στεγνώσει.
- 8) Αφού ζυγίσεις το κενό φιαλίδιο που γράφει στην ετικέτα του "Product", μετάφερε το στερεό προϊόν σε αυτό, ξαναζύγισέ το και σημείωσε τη μάζα του προϊόντος, m_p , στο τετράγωνο που ακολουθεί. Σημείωσε τη μάζα των παρακάτω αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση: (salen)H₂, m_S , και Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O, m_{Mn} .
- 9) Τοποθέτησε το φιαλίδιο με το προϊόν στο σακουλάκι που κλείνει (zipper bag).

Name:

Code: CYF

Máζα του κενού φιαλιδίου για το προϊόν: _____ g

Máζα του φιαλιδίου με το ξηρό προϊόν: _____ g

Máζα του προϊόντος, m_p : _____ g

Máζα του (salen)H₂ από την ετικέτα του φιαλιδίου (αντίγραψέ το από την ετικέτα), m_S :

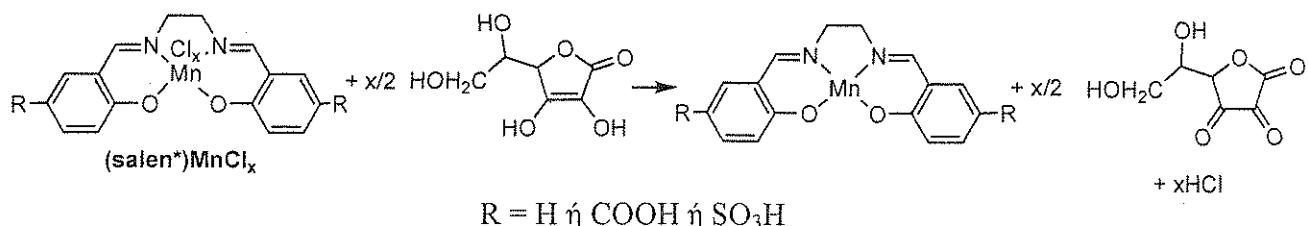
_____ g

Máζα του Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O από την ετικέτα του φιαλιδίου (αντίγραψέ το από την ετικέτα), m_{Mn} :

_____ g

Name:

Code: CYP

B. Ογκομετρική ανάλυση των δείγματος ($\text{salen}^*\text{MnCl}_x$ που παρέχεται**Χρήση πονάρ**

- 1) Προσάρμοσε το πονάρ στο σιφώνιο
- 2) Πίεσε απαλά τη φούσκα του πονάρ
- 3) Πίεσε τη βαλβίδα με το βέλος προς τα πάνω για την αναρρόφηση του διαλύματος
- 4) Πίεσε τη βαλβίδα με το βέλος προς τα κάτω για να χυθεί το υγρό από το σιφώνιο στο σκεύος

Σημείωση: Τα σιφώνια και η προχοΐδα είναι έτοιμα για χρήση

- 1) Μετάφερε 10.00 mL από το παρεχόμενο ($\text{salen}^*\text{MnCl}_x$ διάλυμα σε μια κωνική φιάλη Erlenmeyer των 125 mL χρησιμοποιώντας το σιφώνιο πληρώσεως.
- 2) Πρόσθεσε 5.00 mL διαλύματος ασκορβικού οξέος στο παραπάνω σκεύος και ανάδεινε καλά. Άσε το διάλυμα να ηρεμήσει για 3-4 λεπτά.
- 3) Για να αποφευχθεί η οξείδωση του ασκορβικού οξέος από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο απόφυγε την καθυστέρηση και τιτλοδότησε αμέσως το διάλυμα με το διάλυμα KI_3 χρησιμοποιώντας ως δείκτη 5 σταγόνες του διαλύματος αμύλου 1%. Το μπλε-πράσινο χρώμα του τελικού σημείου πρέπει να παραμένει για τουλάχιστον 30s.
- 4) Αν ο χρόνος επιτρέπει, πραγματοποίησε 1-2 επαναλήψεις της τιτλοδότησης για να βελτιώσεις την ακρίβεια του προσδιορισμού.

Τοποθέτησε τα αποτελέσματα των πειραμάτων τιτλοδότησης στον παρακάτω πίνακα:

#	Αρχική ένδειξη προχοΐδας που περιέχει το διάλυμα KI_3 , σε mL	Τελική ένδειξη προχοΐδας που περιέχει το διάλυμα KI_3 , σε mL	Όγκος του διαλύματος KI_3 που καταναλώθηκε, σε mL
1			
2			
3			

Name:

Code: CYP

- i. Σημείωσε τον όγκο (μέσο όρο) του διαλύματος KI_3 σε mL καταναλώθηκε και θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της σχετικής μοριακής μάζας του (salen^*) $MnCl_x$:

Όγκος του διαλύματος KI_3 που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς:

_____ mL

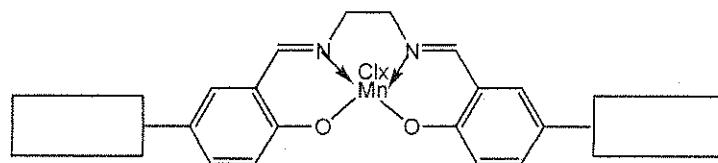
Συγκέντρωση του (salen^*) $MnCl_x$ (από την ετικέτα του μπουκαλιού): _____ mg/mL

Συγκέντρωση του ασκορβικού οξέος (από την ετικέτα του μπουκαλιού): _____ M

Name:

Code: CYP

ii. Από τα δεδομένα της ογκομέτρησης και από τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα υπολόγισε την τιμή του x , τον αριθμό οξείδωσης του μαγγανίου και την ταυτότητα του υποκαταστάτη R στο salen ($R = H, COOH, SO_3H$). Συμπλήρωσέ τα στο παρακάτω σχήμα:

 $x =$ _____

Αριθμός οξείδωσης του μαγγανίου: _____

R	x	(Θεωρητική μοριακή μάζα)/ x , g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO_3H	1	517
SO_3H	2	276
SO_3H	3	196

Name:

Code: CYP

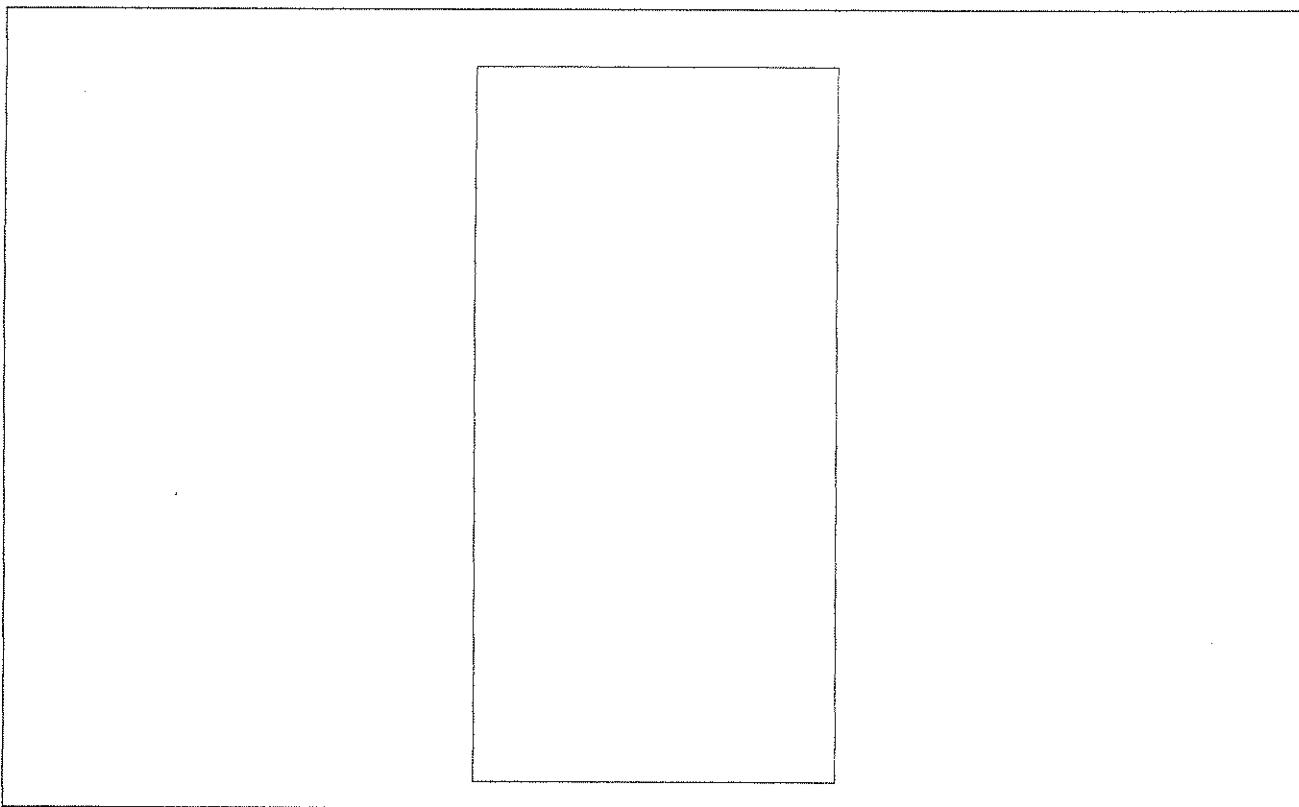
C. TLC χαρακτηρισμός του (salen)MnCl_x

- 1) Διάλυσε μερικούς κρυστάλλους του (salen)MnCl_x που έχεις παρασκευάσει, σε μερικές σταγόνες απόλυτης αιθανόλης χρησιμοποιώντας ένα μικρό φιαλίδιο και ένα πλαστικό σιφώνιο μεταφοράς για την αιθανόλη.
- 2) Διάλυσε μερικούς κρυστάλλους του (salen)H₂ σε μερικές σταγόνες απόλυτης αιθανόλης, χρησιμοποιώντας ένα διαφορετικό φιαλίδιο.
- 3) Αν είναι αναγκαίο, χρησιμοποίησε ψαλίδι (διατίθεται από τον επιτηρητή του εργαστηρίου μετά από αίτημα σου) για να επιτύχεις το κατάλληλο ύψος της πλάκας TLC, ώστε να ταιριάζει στο θάλαμο ανάπτυξης TLC (ποτήρι ζέσεως).
- 4) Δίπλωσε ή κόψε το μεγάλο κυκλικό διηθητικό χαρτί και τοποθέτησε το στο ποτήρι ζέσης, έτσι ώστε το άνω μέρος του να φτάσει μέχρι τα χείλη του ποτηριού. Αυτό είναι απαραίτητο για να κορεστεί ο θάλαμος με ατμούς αιθανόλης. Πρόσθεσε αιθανόλη στο ποτήρι για να διαβρέξει το φίλτρο, και κάλυψε τον πυθμένα με 3-4 mm διαλύτη. Κάλυψε το ποτήρι με την ύαλο ωρολογίου.
- 5) Σημείωσε την αρχή.
- 6) Χρησιμοποιώντας τους τριχοειδείς σωλήνες που παρέχονται, δημιουργησε κηλίδες στην πλάκα TLC και με τα δύο διαλύματα.
- 7) Εκτέλεσε τη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας TLC στο ποτήρι ζέσης, καλύπτοντάς το με την ύαλο ωρολογίου για 10-15 λεπτά.
- 8) Σημείωσε το μέτωπο του διαλύτη, όπως και τις χρωματιστές κηλίδες πάνω στην πλάκα TLC χρησιμοποιώντας το μολύβι.
- 9) Στέγνωσε την πλάκα TLC στον αέρα και τοποθέτησέ τη πίσω στην σακούλα που κλείνει (zipper bag).
- 10) Υπολόγισε την R_f για καθένα από τα (salen)H₂ και (salen)MnCl_x.

Name:

Code: CYP

i. Σχεδίασε την πλάκα TLC στο φύλλο απαντήσεων



ii. Προσδιόρισε και γράψε την τιμή R_f για καθένα από τα (salen)H₂ και (salen)MnCl_x

R_f , (salen)H₂: _____

R_f , (salen)MnCl_x: _____

Όταν ολοκληρώσεις την εργασία σου:

- Τοποθέτησε τα υγρά απόβλητα στο δοχείο με την ένδειξη **Liquid Waste**.
- Τοποθέτησε τα χρησιμοποιημένα φιαλίδια στο δοχείο με την ένδειξη **Broken Glass Disposal**.
- Τοποθέτησε τα χρησιμοποιημένα γυαλικά στα κατάλληλα κουτιά με ενδείξεις “Kit #2”, “Kit #3” και “Kit #4”.