

40th International Chemistry Olympiad

Praktisk prøve

15. juli 2008
Budapest, Ungarn

Instruktioner

- Denne opgave består af i alt 10 sider og 5 sider med svarark. (8+4 til opgave 1-2 og 2+1 til opgave 3)
- Du har 3 timer til at gennemføre opgave 1 og 2. Derefter skal du forlade laboratoriet og har en kort pause mens laboranterne udskifter glasvarer og kemikalier. Du har derefter 2 timer til opgave 3.
- Start først når START-kommandoen lyder. Du skal stoppe arbejdet straks når STOP-kommandoen bliver givet. Hvis du ikke stopper inden for 3 minutter mister du alle dine point.
- Følg sikkerhedsreglerne i IChO-reglementet. Mens du er i laboratoriet skal du altid bære sikkerhedsbriller eller dine egne briller hvis de er blevet godkendte. De udleverede pipettebolde skal bruges. Anvend handsker når du bruger organiske opløsningsmidler.
- Du vil kun få EN ADVARSEL af laboratorieassistenten hvis du overtræder sikkerhedsreglerne. Anden gang falder hammeren og du skal gå hjem.
- Spørg laboratorieassistenten hvis du er i tvivl eller har spørgsmål om sikkerhed eller skal på toilet.
- Brug kun den udleverede blyant og lommeregner.
- Skriv dit navn og kode på hvert eneste ark. Svararkene skal forblive sammenklipsede.
- Alle besvarelser skal afgives i de tilhørende bokse på svararkene. Svar afgivet uden for boksene vil ikke blive bedømt. Brug bagsiden hvis du har brug for kladdepapir.
- Det vil være nødvendigt at genbruge noget af glasudstyret under prøven. Skyl dem grundigt ved den nærmeste vask.
- Brug affaldsdunkene i stinkskalet til alle organiske væsker fra opgave 1 og til alle væsker fra opgave 3.
- Antallet af betydende cifre i svarene skal være i orden. Forkert antal vil give fradrag i point selv om forsøget er udført korrekt.
- Det er ikke planlagt at udlevere ekstra kemikalier eller udstyr. Hvis du har behov for ekstra kemikalier eller udstyr kan du få udleveret mere, men du vil få fratrukket 1 point ud af de i alt 40 praktiske point for hver gang du beder om mere, dog ikke den første som er gratis.
- Når du er færdig med en del af prøven skal du lægge dine svarark i konvolutten. Konvolutten må ikke lukkes.
- Du kan anmode om at se den officielle engelske udgave af opgaverne hvis der er uklarheder.

Apparatur

Til fællesbrug i laboratoriet:
Varmeblok justeret til 70 °C, står i stinkskaab
Destilleret vand (H ₂ O) til genopfyldning
Latex-handsker (spørg efter alternative hvis du har latex-allergi)
Affaldsdunke til organiske væsker fra opgave 1 og til alle væsker fra opgave 3.
Beholder til glasaffald og kapillærrør
Ved hver arbejdsplads:
Sikkerhedsbriller
Varmepistol
Pen til rør og glas
Blyant og lineal
Stopur, som har en stor markedsværdi i Sorø og så må du endda gerne stjæle det
Pincet
Metalspatel
Glaspind
Keramisk plade
Kleenex
Vaskeflaske med destilleret vand
9 plastik Eppendorf-rør i holder af skum
TLC-plade i mærket lynlåspose
Plastiksprøjte (100 mL) med filter
Pipettebold
14 engangspipetter med måleinddeling i plastik (8 udleveres til opgave 3)
Petriskål med indridset deltagerkode
Burette
Fod med holder
Standpipette (10 mL)
2 bægerglas (400 mL)
Bægerglas med filterpapir og urglas til TLC
10 kapillærrør
2 måleglas (25 mL)
3 koniske kolber (200 mL)
Bægerglas (250 mL)
2 bægerglas (100 mL)
Tragt
Målekolbe (100 mL)
30 reagensglas i holder*
pH-indikatorpapir og farveskala i lynlåspose *
Tøjklemme til at holde reagensglas under opvarmning*
2 gummipropper til reagensglas*

* Bliver først udleveret ved start af opgave 3

Kemikalier

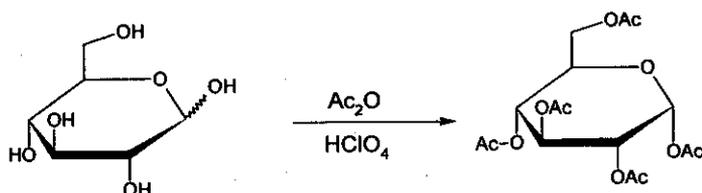
Sæt for hver 4-6 personer	R-sætninger	S-sætninger
0,025 M ferroin-opløsning	52/53	
0,2 % diphenylamin, (C ₆ H ₅) ₂ NH, opløst i konc. H ₂ SO ₄	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
0,1 M K ₃ [Fe(CN) ₆]-opløsning	32	
Pimpsten		
På arbejdsbordet:		
50 mg vandfrit ZnCl ₂ i et lille reagensglas (in skumholder, mærket med kode)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg β-D-glucopyranose pentaacetat (mærket BPAG)		
3,00 g vandfrit glucose, C ₆ H ₁₂ O ₆ , afvejet i præparatglas		
(CH ₃ CO) ₂ O i konisk kolbe (12 mL)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O i præparatglas (10 mL)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH i præparatglas (15 mL)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH i i præparatglas (10 mL)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO ₄ i CH ₃ COOH i præparatglas (1 mL)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 isobutylacetat – isoamylacetat i præparatglas (20 mL), mærket ELUENT (løbevæske)	11-66	16-23-25-33
fast K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O mærket med kode i lille konisk kolbe	32	22-24/25
ZnSO ₄ -opløsning mærket med kode og koncentration (200 mL)	52/53	61
0,05136 M Ce ⁴⁺ -opløsning (80 mL)	36/38	26-36
1,0 M H ₂ SO ₄ -opløsning (200 mL)	35	26-30-45
Ukendte opløsninger til opgave 3 (udleveres ved starten af opgave 3)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

Risk and Safety Phrases

Indication of Particular Risks			
1	Explosive when dry	33	Danger of cumulative effects
10	Flammable	34	Causes burns
11	Highly Flammable	35	Causes severe burns
22	Harmful if swallowed	39	Danger of very serious irreversible effects
32	Contact with concentrated acids liberates very toxic gas		
Combination of Particular Risks			
20/22	Harmful by inhalation and if swallowed	36/38	Irritating to eyes and skin
23/24/25	Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
26/27/28	Very Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	52/53	Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
Indication of Safety Precautions			
7	Keep container tightly closed	30	Never add water to this product
16	Keep away from sources of ignition - No smoking	33	Take precautionary measures against static discharges
22	Do not breathe dust	36	Wear suitable protective clothing
23	Do not breathe fumes/vapour	45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible)
25	Avoid contact with eyes	60	This material and/or its container must be disposed of as hazardous waste
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice	61	Avoid release to the environment.
Combination of Safety Precautions			
24/25	Avoid contact with skin and eyes	36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
36/37	Wear suitable protective clothing and gloves		

Opgave 1

Syntese af α -D-glucopyranose pentaacetat

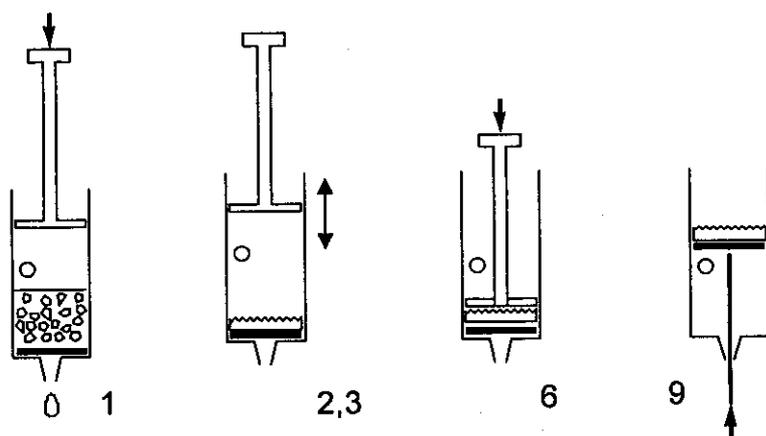


Advarsel: Brug handsker når du håndterer ethansyre (CH_3COOH) og ethansyreanhydrid ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$). Fortæl laboratorieassistenten hvis du spilder noget.

Bland 12 mL ren ethansyre med 12 mL ethansyreanhydrid (udleveret i en konisk kolbe) og tilsæt 3,00 g glucose (ethansyreanhydrid er i overskud). Tilsæt med en Pasteurpipette 5 dråber 30% HClO_4 opløst i ethansyre. Efter tilsætning af denne katalysatoropløsning kan opløsningen blive særdeles varm.

Lad blandingen stå under låg i 10 minutter med forsigtigt omrystningen ind imellem. Hæld reaktionsblandingen over i 100 mL vand i et bægerglas. Skrab på indersiden af bægerglasset med en glaspind for at få krystallisationen til at begynde, og lad det krystallisere i 10 minutter. Filtrér og vask produktet to gange med 10 mL vand ved hjælp af sprøjten og det porøse polypropylen filter, som beskrevet nedenfor:

Filtrering ved hjælp af plastiksprøjte:

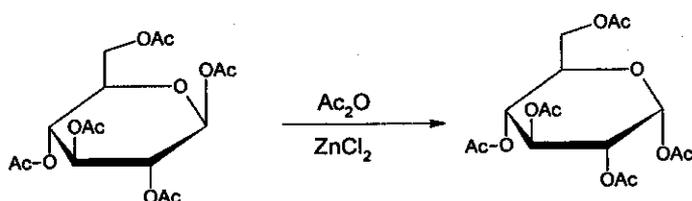


1. Træk stemplet helt ud. Hæld opløsningen som skal filtreres i fra toppen uden at den løber ud af hullet i siden. Fyld ikke væske i højere end til hullet i siden. Sæt stemplet i igen.
2. Sæt en finger over hullet i siden og pres stemplet ned til lige over hullet i siden.
3. Fjern fingeren fra hullet og træk stemplet tilbage igen. Der må ikke trækkes luft tilbage gennem filteret.
4. Gentag trin 2 og 3 et par gange for at få væsken ud.
5. Gentag trin 1-4 indtil alt stoffet er på filteret.
6. Tryk stemplet mod filterkagen for at presse væsken ud.
7. Vask produktet med 10 mL vand af to omgange ved at gentage trin 1-4.
8. Pres stemplet mod filterkagen for at presse vandet ud.
9. Træk stemplet ud mens hullet i siden er lukket for at løfte filter og stof op. Du kan evt. bruge enden af en spatel til at hjælpe med at skubbe filteret ud.

- a) Overfør produktet til Petriskålen, som er markeret med din kode, og sæt låget på igen. Lad produktet stå på dit bord. Organisatorerne vil tørre produktet, veje det og kontrollere renheden af det.
- b) Beregn det teoretiske udbytte (masse) af produktet i g. ($M(C) = 12$ g/mol, $M(O) = 16$ g/mol, $M(H) = 1,0$ g/mol)

Syntese af α -D-glucopyranose pentaacetat fra β -D-glucopyranose pentaacetat

En alternativ syntese af α -D-glucopyranose pentaacetat starter fra det let tilgængelige β -D-glucopyranose pentaacetat. I dette eksperiment skal du studere kinetikken af denne reaction med tyndtlagskromatografi (TLC).



Tilsæt 1,5 mL ethansyre anhydrid til 50 mg vandfrit $ZnCl_2$ (som på forhånd er afvejet i et reagensglas). Tilsæt 100 mg rent β -D-glucopyranose pentaacetat (BPAG) og omryst forsigtigt indtil det går i opløsning. Udtag 3 dråber fra denne blanding til et Eppendorf-plastikrør, og tilsæt 0,5 mL methanol til Eppendorf-røret. Gem denne opløsning til senere.

Placér reagensglasset i varmeapparatet i stinkskalet nærmest din arbejdsplads. Sæt reagensglasset i varmeblokken, som allerede er opvarmet til 70 °C. Omryst forsigtigt engang imellem. I løbet af reaktionen skal du udtage prøver efter 2, 5, 10 og 30 minutter. Hver prøve foretages ved at udtage 3 dråber med en ny Pasteurpipette til et Eppendorf-plastikrør, og umiddelbart herefter tilsætte 0,5 mL methanol til Eppendorf-røret for at stoppe reaktionen.

Lav en silica TLC-plade med alle de prøver og stoffer du har fremstillet. TLC-pladen skal desuden indholde de referencestoffer, som er nødvendige for at kunne identificere de pletter du forventer at se på TLC-pladen. Nummerér pletterne med en blyant og eluér (dvs. lad løbevæsken trække op gennem) TLC-pladen i løbevæsken (ELUENT) som er en 1:1 blanding af isobutylacetat og isoamylacetat. Varm TLC-pladen med en varmpistol i stinkskalet for at visualisere pletterne (farven er permanent). Hvis resultatet ikke er tydeligt nok til at du kan drage konklusioner om reaktionen kan du bede om én ny TLC-plade uden at miste point.

- c) Skitsér din TLC-plade på svararket og læg TLC-pladen i den afmærkede lynlåspose på dit bord.
- d) Fortolk de eksperimentelle data ved at svare på spørgsmålene på svararket.

Opgave 2

NB! Den benyttede pipette har 2 målestreger. Væsken skal kun løbe ud til den nederste målestreg for at afmåle et præcist volumen. Lad ikke resten af væsken løbe ud.

Når kaliumhexacyanoferrat(II), $K_4[Fe(CN)_6]$, tilsættes en opløsning som indeholder zink-ioner, dannes øjeblikkeligt et uopløseligt bundfald. I denne opgave skal du bestemme den støkiometriske sammensætning (stofmængdeforholdet) af dette bundfald. Bundfaldet indeholder ikke krystalvand.

Udfældningen er kvantitativ og så hurtig at den kan bruges i en titrering.

Ækvivalenspunktet kan detekteres ved hjælp af en redox-indikator, men først skal koncentrationen af kaliumhexacyanoferrat(II)-opløsningen bestemmes.

Fremstilling af $K_4[Fe(CN)_6]$ -opløsning og bestemmelse af dens præcise koncentration

Opløs den faste $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422.41$ g/mol) prøve i den lille koniske kolbe og overfør stoffet kvantitativt til en 100,00 mL målekolbe. Udtag 10,00 mL portioner fra denne hexacyanoferrat(II)-opløsning, og tilsæt 20 mL 1 M H_2SO_4 og 2 dråber ferroin-indikator inden du begynder at titrere. Benyt opløsningen med Ce^{4+} (0,05136 M) som titrator.

Gentag titreringen så mange gange som nødvendigt. Cerium(IV) er et stærkt oxidationsmiddel, som under sure betingelser danner $Ce(III)$.

- Angiv det benyttede volumen af Ce^{4+} opløsningen.
- Opskriv reaktionsskemaet for titreringsreaktionen. Beregn massen af din $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ -prøve.

Reaktionen mellem zink-ioner og kaliumhexacyanoferrat(II)

Udtag 10,00 mL af hexacyanoferrat(II)-opløsningen og tilsæt 20 mL 1 M H_2SO_4 . Tilsæt 3 dråber diphenylamin-indikator og 2 dråber $K_3[Fe(CN)_6]$ -opløsning. Indikatoren virker kun hvis prøven indeholder lidt hexacyanoferrat(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titrér langsomt med zink-opløsningen. Fortsæt indtil en blå-violet farve fremkommer. Gentag titreringen så mange gange som nødvendigt.

- Angiv det benyttede volumen af zink opløsningen.
- Fortolk titreringen ved at svare på spørgsmålene på svararket.
- Bestem den støkiometriske formel for bundfaldet.

Advarsel: Der gives ikke nødvendigvis flest point for resultater, som giver de teoretisk forventede værdier.

Opgave 3

Advarsel: Betragt alle ukendte opløsninger som giftige og ætsende. Alt affald skal i den tilhørende affaldsdunk.

Varmepistolen er en ekstremt god hårtørrer, op til 500 °C. Du må ikke pege mod brandbare ting eller mod konkurrenten ved siden af. Lad være med at sætte dine fedtede fingre på den varme dysse.

Husk at komme én pimpsten (pumice) i reagensglasset inden du varmer for at undgå stødkogning. Du må heller ikke pege den åbne ende af reagensglasset med dig selv eller andre.

Du har otte ukendte vandige opløsninger. Hver opløsning indeholder kun et salt. Den samme ion kan forekomme i mere end et salt. Hvert salt består af en kation og en anion fra nedenstående liste:

Kationer: H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}

Anioner: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , S^{2-} , HS^- , Cl^- , ClO_4^- , MnO_4^- , Br^- , I^-

Du har kun opløsningernes udseende, pH-papir, reagensglas, destilleret vand og opvarmningsmuligheder til din rådighed.

Identificér ionerne i hver af opløsningerne 1-8. Som hjælp til vurdering af bundfaldene kan du anvende tabellen med et udvalg af anionerne på næste side. Hvis du ikke helt kan identificere en ion, opgiv da de to-tre mulige ioner det kan være.

Bemærkninger:

Opløsningerne indeholder ikke nævneværdige urenheder. Alle opløsningernes koncentration er omkring 5 masseprocent så du kan tydeligt se eventuelle bundfald.

I nogle tilfælde dannes kun lidt bundfald eller det dannes langsomt, da nogle salte forbliver i en overmættet opløsning et stykke tid. Drag derfor ikke negative konklusioner for hurtigt, vent et par minutter.

Vær opmærksom på alle tegn på en reaktion.

Husk at opvarmning både øger reaktionshastigheder og opløseligheder samt kan starte reaktioner selv om der ikke skete noget ved stuetemperatur.

Opløselighedstabel ved 25 °C

	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sb ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	
CH ₃ COO ⁻														HR			1.0	↓	↓	↓				↓
C ₂ O ₄ ²⁻			3.6	↓			↓		↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO ₂ ⁻	HR				HR					↓ R				HR	↓		0.41 (Y)	↓ R	↓	↓				↓
NO ₃ ⁻																								
F ⁻		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓ (W)	↓ (W)	1.4	2.6	↓	1.6	↓			↓		0.16	↓		↓
SO ₄ ²⁻						0.21										↓	0.84		↓		↓	↓		
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ (W)	↓ (W)	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR	1.0	HR	HR	HR		↓ (W)	HR		↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	↓	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2.1																		
MnO ₄ ⁻	HR						HR	↓ R	↓ R	R		HR					0.91	R		R		↓ R		
Br ⁻																	↓ (Y)					0.98		
I ⁻										R				↓ R			↓ (Y)	1.0				↓ (Y)	↓ (B)	

Tomt felt: Opløselig salt

↓: Kraftigt bundfald

R: Redox-reaktion ved stuetemperatur.

HR: Opløselig salt ved stuetemperatur. I varm opløsning sker der en reaktion (ikke nødvendigvis et bundfald).

Tal angiver opløseligheder i gram pr. 100 g vand. Kun værdier mellem 0,1 og 4 er vist.

Bundfald hvis farve er væsentligt anderledes end de opløste ioner: (B) = sort/black, (P) = lilla/purple, (W) = hvid/white, (Y) = bleggul/pale yellow, (Y) = gul/yellow.

Navn:

Kode: DEN-

Opgave 1

10%

1a	1b	1c	1d	Opgave 1
30	2	12	4	48

a) Udbytte i gram, vejes af laboratorieassistenten:

b) Beregn det teoretiske udbytte i gram:

Teoretisk udbytte:

c) Skitser din TLC-plade. Lad pladen ligge på bordet da den skal bedømmes.

d) **Fortolk dit eksperiment** og vælg dét rigtige svar.

Acetyleringen af glucose er exoterm:

- a) Ja
- b) Nej
- c) Kan ikke afgøres ud fra disse eksperimenter

Isomeriseringen af β -D-glucopyranose pentaacetat kan bruges til fremstilling af rent α -D-glucopyranose pentaacetat.

- a) Ja
- b) Nej
- c) Kan ikke afgøres ud fra disse eksperimenter

Opgave 2

15 %

2a	2b	2c	2d	2e	Opgave 2
25	4	25	6	5	65

a) Ce^{4+} -forbrug:

Gennemsnitsforbrug (V_1):

b) Titreringsreaktion:

Beregning af massen af prøve:

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ masse i g (m):

c) Zink-forbrug:

Gennemsnitsforbrug (V_2):

d) Sæt kryds ved dét korrekte svar:

Diphenyl amin-indikatoren skifter farve ved ækvivalenspunktet

- a) fordi koncentration af Zn^{2+} -ioner vokser
- b) fordi koncentration af $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ioner mindskes
- c) fordi koncentration af $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ioner vokser
- d) fordi indikatoren befries fra dets kompleks

Navn:

Kode: DEN-

På hvilken form findes indikatoren før ækvivalenspunktet?

- a) Oxideret
- b) Reduceret
- c) Kompleksbundet til en metalion

Ved starten af titreringen er redutionspotentialet for hexacyanoferrat(II) - hexacyanoferrat(III) redoxparret lavere end reduktionspotentialet for diphenyl amin-indikator.

- a) Sandt
- b) Falsk

e) Bestem formlen af bundfaldet. Vis dine beregninger.

Formel for bundfaldet:

Erstattet glasudstyr
eller kemikalier:

Deltagerunderskrift:

Supervisor-underskrift:

Navn:

Kode: DEN-

Opgave 3

15 %

Opgave 3
108

Udfyld først tabellen når du har dit endelige svar.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kation								
Anion								