

40th International
Chemistry Olympiad

Praktilise vooru
ülesanded

15 juuli 2008
Budapest, Ungari

Juhised

- Praktilise töö juhend koosneb 10 lehest ja 5 vastustelehest. (8+4 lehte Ülesanded 1-2, 2+1 lehte Ülesanne 3).
- **Ülesannete 1 ja 2** tegemiseks on Teil aega **3 tundi**. Peale seda peate lahkuma laborist lühikeseks pausiks, mille käigus juhendajad vahetavad välja klaasnõud ja kemikaalid. Seejärel on Teil aega **2 tundi Ülesande 3** tegemiseks.
- Tööd tohib alustada alles peale START käsku. Mõlemal korral peate töö lõpetama koheselt peale STOPP käskluse andmist. Kui te viivate sellega rohkem kui 3 minutit tühistatakse kogu praktiline töö
- Jälgige kõiki IChO määrustikus olevaid **ohutusreegleid**. Te peate kogu laboris viibimise ajal kandma **kaitseprille** või omi prille, kui need on korraldajate poolt heaks kiidetud, ja kasutama Teile antud **pipetipumpa**. Orgaaniliste lahustega töötamisel kasutage **kummikindaid**.
- Juhendaja teeb ainult **ÜHE HOIATUSE**, kui Te rikute ohutusreegleid. Teise rikkumise korral palutakse Teil lahkuda laborist ning kogu praktilise vooru punktisumma võrdsustatakse nulliga.
- Küsige juhendajalt, kui tekib ohutust puudutavaid küsimusi või soovite ruumist lahkuda.
- Kasutage ainult Teile antud pastakat ja taskuarvutit.
- Kirjutage oma nimi ja kood igale vastustelehele. Ärge üritage lehti üksteisest lahutada.
- Kõik vastused peavad olema kirjutatud vastustelehtedel korrektsetesse lahtritesse. Mujale kirjutatud ei hinnata. Kasutage pöördel olevat paberit, kui vajate kohta mustandi jaoks.
- Teil võib praktilise töö käigus olla vaja kasutada korduvalt klaasnõusid. Nõud peske hoolikalt lähimas kraanikausis.
- Kasutage märgistatud **jääkide anumaid** (Waste container) orgaaniliste lahuste jaoks Ülesandes 1 ja kõigi lahuste jaoks Ülesandes 3.
- Arvutuslike ülesannete **tüvenumbrid** peavad olema kooskõlas eksperimentaalsete vigade hindamisreeglitega. Isegi kui eksperimendi tehnika on veatu, võetakse mittekorrektsete arvutuste eest punkte maha.
- Kemikaalide ja laborinõude asendamist pole ette nähtud. Iga selline juhtum (välja arvatud esimene kord, mis on lubatud) põhjustab **1 punkti kaotsimineku** 40 praktilise töö punktist.
- Peale mõlema töö lõppu pange vastustelehed kaasasolevasse ümbrikusse. Ärge kleepige ümbrikku kinni.
- Täpsustuste tegemiseks on olemas ametlik inglisekeelne praktilise töö juhend.

Aparatuur

Laboris üldiseks kasutamiseks:
70 °C eelkuumutatud kuumutusblokk, asukohaga tõmbe all
Destilleeritud vesi (H ₂ O), suures pudelis oma pudeli täitmiseks
Kummikindad (paluge asendada, kui olete lateksi suhtes allergiline)
Etiketiga varustatud jääkide pudel Ülesande 1 jaoks (orgaanilised vedelikud) ja Ülesande 3 jaoks (kõik vedelikud)
Purunenud klaasi ja kapillaaride karp
Igal laual:
Kaitseprillid
Kuumaõhu püstol
Veekindel marker
Pliiaats ja joonlaud
Stopper (Te võite selle endale jätta). Vajadusel paluge stopperi kasutamisel juhendaja abi.
Pintsetid
Spaatel
Klaaspulk
Keraamiline plaat
Pabertaskuräti
Pesupudel destilleeritud veega
9 Eppendorffi, vahtplastist hoidjas
TLC plaat, etiketiga varustatud suletavas plastikkotis
Plastiksüstal (100 cm ³) koos polüpropüleenist filterkettaga
Pipetipump
14 plastikust gradueeritud Pasteuri pipetti
Petri tassid, millele on söövitatud võistleja kood
Bürett
Statiiv ja käpp
Pipett (10 cm ³)
2 keeduklaasi (400 cm ³)
Keeduklaas uuriklaasist kaanega ja filterpaberiribaga planaarkromatograafia tegemiseks
10 kapillaari
2 mõõtsilindrit (25 cm ³)
3 Erlenmeyeri kolbi (200 cm ³)
Keeduklaas (250 cm ³)
2 keeduklaasi (100 cm ³)
Lehter
Mõõtkolb (100 cm ³)
30 katseklaasi, statiivis*
Universaalindikaatorpaberi tükid ja pH skaala, suletavas plastikkotis*
Puidust katseklaasi hoidja*
Kaks katseklaasi korki*

* Antakse vahetult enne Ülesannet 3

Kemikaalid

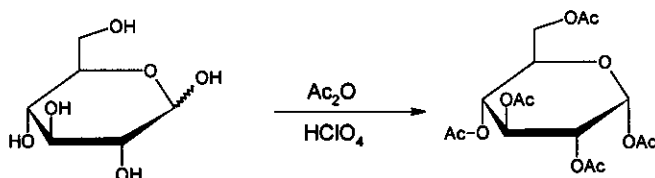
Komplekt 4-6 inimesele	R laused	S laused
0,025 mol/dm ³ ferriini lahus	52/53	
0,2 % difenüülamiini (C ₆ H ₅) ₂ NH lahus konts. H ₂ SO ₄ -s	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
0,1 mol/dm ³ K ₃ [Fe(CN) ₆] lahus	32	
Pimsskivi		
Iga võistleja laual:		
50 mg veevaba ZnCl ₂ väikeses katseklaasis (vahtplastist hoidjas, omab koodi)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg β-D-glükopüraanoosi pentaatsetaati (tähis BPAG)		
3,00 g veevaba glükoosi C ₆ H ₁₂ O ₆ , eelnevalt viaali kaalutud		
(CH ₃ CO) ₂ O, Erlenmeyeri kolvis (12 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O, viaalis (10 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH, viaalis (15 cm ³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH, viaalis (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30% HClO ₄ lahus CH ₃ COOH-s, viaalis (1 cm ³)	10-35	26-36/37/39-45
1 : 1 isobutüülatsetaat/isoamüülatsetaat, viaalis (20 cm ³) etiketiga ELUENT	11-66	16-23-25-33
tahke K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O proov väikeses koodiga kolvis	32	22-24/25
ZnSO ₄ lahus, varustatud koodi ja kontsentratsiooniga (200 cm ³)	52/53	61
0,05136 mol/dm ³ Ce ⁴⁺ lahus (80 cm ³)	36/38	26-36
1,0 mol/dm ³ H ₂ SO ₄ lahus (200 cm ³)	35	26-30-45
Ülesande 3 proovilahused (antakse vahetult enne Ülesannet 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		

Ülesanne 1

α -D-glükopüraanoosi pentaatsetaadi süntees

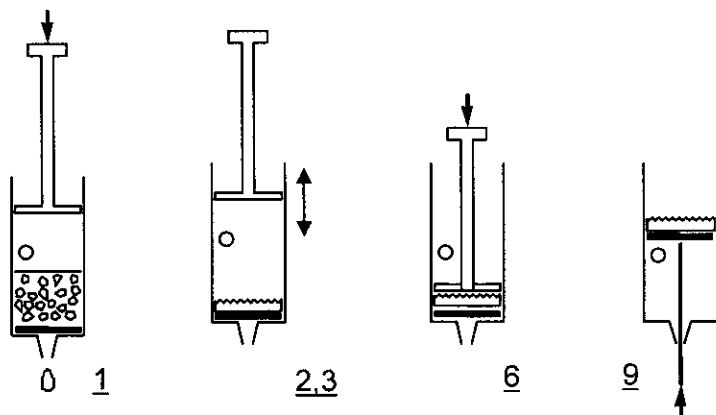


Hoiatus: Kasutage kindaid, kui Te töötate äädikhappe ja äädikhappe anhüdriidiga. Teavitage juhendajat, kui midagi läheb maha.

Lisage ja segage 12 cm³ puhast äädikhapet 12 cm³ äädikhappe anhüdriidile (Erlenmeyeri kolvis) ja lisage 3,00 g glükoosi (äädikhappe anhüdridi on liias). Lisage Pasteuri pipetiga 5 tilka 30% HClO₄ äädikhappe lahust. Pärast katalüsaatori lisamist võib lahus oluliselt soojeneda.

Jätke segu kaetuna seisma 10 minutiks ja keerutage seda aegajalt. Valage reaktsioonisegu 100 cm³ vette keeduklaasis. Hõõruge keeduklaasi seina klaaspulgaga kristallide tekke esile kutsumiseks ja laske produktil 10 minutit kristalluda. Filtrige ja peske produkti kaks korda 10 cm³ veega, kasutades süstalt ja poorset polüetüleenist filterketast.

Filtrimine plastiksüstlaga



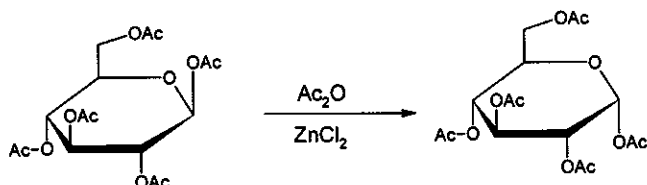
1. Tõmmake süstla kolb välja. Täitke süstal ülevalt filtreeritava suspensiooniga. Süstalt saab täita ainult auguni. Pange kolb süstlasse.
2. Sulgege auk sõrmega ja suruge kolbi kuni auguni.
3. Avage auk ja tõmmake kolb tagasi. Ärge tõmmake õhku läbi membraani sisse.
4. Korrake etappe 2-3 mõned korrad, eemaldamaks vedelikku.
5. Korrake etappe 1-4, kuni kogu tahke aine on filtril.
6. Suruge kolb vastu filterkooki ja pressige vedelik välja.
7. Peske produkti kaks korda 10 cm³ veega korrates etappe 1-4.
8. Suruge kolb vastu filterkooki ja pressige vesi välja.
9. Filterkooki eemaldamiseks sulgege auk ja tõmmake kolb välja. (Seda aitab teha spaatli otsaga tõukamine).

- a) Pange oma produkt võistlejakoodiga varustatud avatud Petri tassile ja jätke oma lauale. Korraldajad kuivatavad, kaaluvad ja kontrollivad selle puhtust.

- b) Arvutage oma sünteesi teoreetiline saagis (mass) grammides. ($M(C) = 12 \text{ g/mol}$, $M(O) = 16 \text{ g/mol}$, $M(H) = 1,0 \text{ g/mol}$)

α -D-glükopüraanoosi pentaatsetaadi süntees β -D-glükopüraanoosi pentaatsetaadist

Alternatiivselt võib α -D-glükopüraanoosi pentaatsetaati sünteesida saadaolevast β -D-glükopüraanoosi pentaatsetaadist. Te uurite selles eksperimentis reaktsiooni kineetikat planaarkromatograafia abil.



Lisage $1,5 \text{ cm}^3$ äädikhappe anhüriidi 50 mg veevabale ZnCl_2 (katseklaasis, eelnevalt kaalutud). Lisage 100 mg puhast β -D-glükopüraanoosi pentaatsetaati (BPAG) ja loksutage, kuni kõik on lahustunud. Pange kolm tilka seda segu Eppendorffi, lisage $0,5 \text{ cm}^3$ metanooli ning jätke seisma.

Pange katseklaas 30 minutiks oma töökoha lähimasse kuumutusblokki. Hoidke katseklaasi 30 minutit kuumutusblokkis, mis on eelnevalt reguleeritud $70 \text{ }^\circ\text{C}$ juurde. Segage reaktsioonisegu aegajalt. Võtke reaktsiooni ajal Pasteuri pipetiga segust kolm tilka proovi pärast 2, 5, 10 ja 30 minuti möödumist reaktsiooni algusest. Lahustage iga proov reaktsiooni peatamiseks koheselt $0,5 \text{ cm}^3$ metanoolis Eppendorfis.

Uurimaks reaktsiooni kineetikat, valmistage ette planaarkromatograafia silikageelplaat ja kogutud proovid. Kandke plaadile samuti ka vajalikud tunnusained, et hõlbustada laikude identifitseerimist. Tähistage laigud pliitsiga ja voolutage plaati isobutüülatsaat/isoamüülatsaat (1 : 1) eluendiga. Kuumutage plaati laikude visualiseerimiseks kuumaõhu püstoliga (tõmbe all) (värvus on stabiilne). Te võite küsida teise plaadi, ilma et sellega kaasneks karistuspunkte, kui seda on vaja korrektseks hindamiseks.

- c) Joonistage visualiseeritud planaarkromatograafia plaat vastustelehele ja pange plaat tähistatud suletavasse plastikotti.
- d) Tõlgendage oma eksperimentaalseid tulemusi, vastates vastustelehel olevatele küsimustele.

Ülesanne 2

Vihje: Mahtpipetil on kaks tähist. Täpse ruumala pipeteerimiseks peatuge teise tähise juures. Ärge laske kogu lahusel välja voolata.

Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ lisamisel tsingiioone sisaldavale lahusele tekib hetkeliselt lahustumatu sade. Teie ülesandeks on teha kindlaks kristallvett mittesisaldava sademe stöhhiomeetriline koostis.

Sademe moodustumise reaktsioon on kvantitatiivne ja nii kiire, et seda on võimalik kasutada tiitrimises. Redoksindikaatoriga määratakse tiitrimise lõpp-punkt, kuid esmalt tuleb teha kindlaks kaaliumheksatsüanoferraat(II) lahuse kontsentratsioon.

$K_4[Fe(CN)_6]$ lahuse valmistamine ja selle täpse kontsentratsiooni määramine

Lahustage tahke $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) proov väikeses Erlenmeyeri kolvis ja kandke see kvantitatiivselt $100,00$ cm³ mõõtkolbi. Pipeteerige $10,00$ cm³ heksatsüanoferraat(II) lahust. Lisage enne tiitrimist igale proovile 20 cm³ 1 mol/dm³ väävelhappe lahust ja kaks tilka indikaatorit ferriini. Tiitrite $0,05136$ mol/dm³ Ce^{4+} lahusega. Korrake vajadusel tiitrimist. Tseerium(IV) on tugev oksüdeerija, mis happelises keskkonnas annab $Ce(III)$.

- Kirjutage üles kulunud Ce^{4+} lahuse ruumalad.
- Kirjutage välja tiitrimisreaktsiooni võrrand.
Arvutage, milline oli Teie $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ proovi mass.

Tsingiioonide ja kaaliumheksatsüanoferraat(II) vaheline reaktsioon

Pipeteerige $10,00$ cm³ heksatsüanoferraat(II) lahust ja lisage 20 cm³ 1 mol/dm³ väävelhappe lahust. Lisage kolm tilka indikaatori lahust (difenüülamiin) ja kaks tilka $K_3[Fe(CN)_6]$ lahust. Indikaator töötab ainult juhul, kui proov sisaldab vähesel määral heksatsüanoferraat(III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Tiitrite aeglaselt Zn^{2+} lahusega, kuni lahus värvub sinakas-violetseks. Korrake vajadusel tiitrimist.

- Kirjutage üles kulunud Zn^{2+} lahuse ruumalad.
- Tõlgendage tiitrimist vastates vastustelehtede küsimustele.
- Määrake sademe valem.

Tähelepanu: Kõige paremini teoreetilise tulemusega kooskõlas olevate mõõtmistulemuste eest ei pruugita anda maksimum punkte.

Ülesanne 3

Ettevaatust: Käsitlege kõiki tundmatuid lahuseid toksiliste ja söövitavatena. Visake lahuste jäägid ainult sobivasse jääkide nõusse (Waste container for Task 3).

Kuumaõhu püstol soojendab õhu 500 °C juurde. Ärge suunake õhuvoogu süttivate materjalide või kehaosade suunas. Olge ettevatlik kuuma otsikuga.

Enne lahuse kuumutamist lisage alati lahusesse üks pimsskivi tükike, et vältida lahuse ülekeemist. Mitte kunagi ärge suunake kuumutatava katseklaasi ava teise inimese suunas.

Teil on kaheksa tundmatu aine lahust. Iga lahust sisaldab ainult ühte ühendit. Sama ioon võib olla rohkem kui ühes lahuses. Iga ühend koosneb formaalselt ühest loetelus toodud katioonist ja ühest anioonist:

Katioonid: 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+}

Anioonid: 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^-

Te võite kasutada katseklaase ja kuumutamist ning ei tohi kasutada teisi kemikaale välja arvatud destilleeritud vesi ja universaalindikaatorpaber

Tuvastage lahustes 1-8 olevad ained. Te võite kasutada järgmisel lehel olevat valitud anioonide soolade lahustuvustabelit. Kui Te pole võimelised üheseltiooni tuvastama, andke sobilike ionide vähim võimalik valik.

Märkused:

Tundmatud lahused võivad sisaldada tühis koguses õhust pärinevaid lisandeid. Kõigi lahuste kontsentratsioon on 5 % massi järgi – seega annavad lahuse põhikoostisosad selgesti nähtava sademe. Mõnel juhul ei toimu sadenemine hetkeliselt; osad ained võivad jääda lühiajaliselt üleküllastatud lahusesse. Viivitage negatiivse otsuse tegemisega – oodake vajadusel 1-2 minutit. Otsige tähelepanelikult kõiki reaktsiooni toimumise tunnuseid.

Arvestage, et kuumutamine kiirendab kõiki protsesse, suurendab enamiku ainete lahustuvust ja võib kutsuda esile reaktsioone, mis ei toimu toatemperatuuril.

Lahustuvustabel 25 °C juures

	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			HR		↓	↓			HR	↓		0.41 (Y)	↓	↓	↓				↓	
NO ₃ ⁻																									
F ⁻		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓	↓	1.4	2.6	↓	1.6	↓			↓		0.16	↓	↓	↓	
SO ₄ ²⁻							0.21									↓	0.84		↓		↓	↓	↓		
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1.0	HR	HR		↓	HR		↓	↓	HR	↓	↓	↓	↓	HR	↓	↓	↓	
ClO ₄ ⁻						2.1																			
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓	R		HR					0.91	R		R		↓	R		
Br ⁻																	↓						0.98		
I ⁻										R				↓			↓	1.0					↓	↓	(Y) (B)

Märge puudub: Lahustuv aine ↓; Lahustumatu aine R; Redoksreaktsioon toatemperatuuril
HR: Lahustub toatemperatuuril. Kuumas lahuses toimub nähtav reaktsioon (mitte tingimata sadenemine).
 Lahustuvus g (aine) / 100 g vees. Näidatud on ainult täpsed väärtused vahemikus 0,1 kuni 4.
 Sademete värvused, mis oluliselt erinevad hüdraatunud ioonide värvusest: (B) = must, (P) = purpurpunane, (W) = valge, ((Y)) = kahvatukollane, (Y) = kollane.

Nimi:

Kood: EST-__

Ülesanne 1 10% kogu punktidest

1a	1b	1c	1d	Ülesanne 1
30	2	12	4	48

a) Korraldajate poolt määratud produkti saagis grammides:

b) Arvutage oma produkti teoreetiline saagis grammides.

Teoreetiline saagis:

c) Joonistage oma voolutatud ja visualiseeritud planaarkromatograafia plaat ning jätke see plastikkotis oma lauale hindamiseks.

d) **Tõlgendage oma eksperimenti** ja valige õige vastus.

Glükoosi atsetüülimisreaktsioon on eksotermiline.

- a) Jah
- b) Ei
- c) Antud eksperimentide põhjal pole seda võimalik otsustada

β -D-glükopüraanoosi pentaatsetaadi isomerisatsioonireaktsiooni võib kasutada puhta α -D-glükopüraanoosi pentaatsetaadi valmistamiseks.

- a) Jah
- b) Ei
- c) Antud eksperimentide põhjal pole seda võimalik otsustada

Ülesanne 2 15% kogu punktidest

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

a) Kulunud Ce^{4+} hulk:

Keskmine kulunud ruumala (V_1):

b) Tiitrimisreaktsioon:

Proovi massi arvutamine:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mass (m):

c) Kulunud Zn^{2+} hulk:

Keskmine kulunud ruumala (V_2):

d) Märkige ära õige vastus.

Indikaator difenüülamiin muudab tiitrimise lõpp-punktis värvust

- a) sest Zn^{2+} ionide kontsentratsioon kasvab.
- b) sest $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionide kontsentratsioon väheneb.
- c) sest $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ionide kontsentratsioon kasvab.
- d) sest indikaator vabaneb kompleksi koostisest.

Nimi:

Kood: EST-__

Millisel kujul on indikaator enne tiitrimise lõpp-punkti?

- a) Oksüdeeritud vormis
- b) Redutseeritud vormis
- c) Komplekseerunud metalliiooniga

Tiitrimise algul on heksatsüanoferraat(II)/ heksatsüanoferraat(III) süsteemi redokspotentsiaal madalam kui indikaator difenüüламиини redokspotentsiaal.

- a) Tõene
- b) Väär

e) Määrake sademe valem. Esitage arvutused.

Sademe valem on:

Asendatud vahendid või kemikaalid:

Võistleja allkiri:

Juhendaja allkiri:

Nimi:

Kood: EST-__

Ülesanne 3 15% kogu punktidest

Ülesanne 3
108

Täitke tabel alles siis, kui olete saanud valmis kogu ülesandega.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Katsoon								
Anioon								