

40th International
Chemistry Olympiad

Proba practică

15 July 2008
Budapest, Hungary

INSTRUCȚIUNI

- Testul cuprinde **10 pagini și 5 pagini pentru răspuns** (8+4 pagini pentru problemele 1-2, 2+1 pagini pentru problema 3).
- Ai **3 ore** pentru efectuarea problemelor 1 și 2. După aceea trebuie să părăsești laboratorul pentru o scurtă **pauză**, timp în care asistenții îți schimbă sticlăria și reactivii. După aceea ai 2 ore pentru a efectua **problema 3**.
- Incepi numai în momentul în care se dă comanda **START**. Intrerupi lucrul imediat ce se dă comanda **STOP**, pentru fiecare parte. O întârziere de 3 minute duce la anularea probei experimentale.
- Urmează măsurile de siguranță prevăzute în regulamentul IChO. În toată perioada petrecută în laborator trebuie să porți **ochelarii de protecție** sau ochelarii proprii dacă au fost acceptați și să folosești **para de umplere a pipetei**. Folosește mănuși când umbli cu substanțele organice lichide.
- Vei primi o **SINGURĂ AVERTIZARE** de la supraveghetor dacă nu respecti regulile de protecție. La a doua greșeală vei fi exclus din competiție cu un scor de 0 puncte pentru toată proba experimentală.
- Nu ezita să întrebi supraveghetorul pentru orice problemă legată de măsurile de siguranță sau dacă trebuie să părăsești camera.
- Folosește numai creionul și calculatorul puse la dispoziție.
- Scrie-ți **numele și codul pe fiecare foaie de răspuns**. Nu încerca să separi foile.
- Toate rezultatele trebuie scrise în spațiul prevăzut pe foile de răspuns. Orice este scris în altă parte nu este luat în considerație. Folosește verso-ul paginei dacă ai nevoie de ciornă.
- În timpul probei, va trebui să refolesești anumite părți din sticlăria primită. Curăță-le cu grijă la chiuveta cea mai apropiată.
- Folosește vasele cu etichete pentru resturi puse la dispoziție în nișă pentru compușii organici lichizi de la problema 1 și pentru toate lichidele de la problema 3
- Numărul de cifre semnificative al rezultatelor numerice trebuie să corespundă regulilor de evaluare a erorilor experimentale. Greșelile vor fi penalizate chiar dacă tehnica experimentală este fără greșeală.
- **Sticlele cu reactivii nu pot fi reumplute și obiectele de sticlărie nu pot fi înlocuite** decât o singură dată. Orice astfel de incident va fi penalizat prin **pierderea unui punct** din cele 40 alocate probei practice.
- Când ai terminat o parte a probei trebuie să îți pui foile de răspuns în plicul prevăzut. Nu trebuie să închizi plicul.
- Versiunea Engleză oficială a subiectului este pusă la dispoziție la cerere numai pentru clarificări.

Instrumente de laborator

Pentru utilizare la comun in laborator:
Bloc de încălzire setat la 70 °C (la nișa)
Apă distilată (H ₂ O) pentru reîncărcare în bidoane
Mănuși de protecție din latex (cere înlocuitori, în cazul în care ai alergie la latex))
Containere etichetate pentru deșeuri pentru Problema 1 (lichide organice) și Problema 3 (alte lichide)
Containere pentru sticlă spartă și capilare
La fiecare loc de lucru:
Ochelari de protecție
Pistol de încălzire
Marker permanent
Creion și riglă
Cronometru – cere instrucțiuni de folosire supraveghetorului de sală. (poți să îl păstrezi)
Pensetă
Spatulă
Baghetă de sticlă
Placa de porțelan
Șervețele de hârtie
Piseta din plastic pentru apă distilată
9 fiole Eppendorf în stativ de plastic
Placă cromatografică TLC în pungă de plastic cu fermoar
Seringă de plastic (100 cm ³) cu filtru disc de polipropilenă
Pară de cauciuc
14 pipete gradate Pasteur
Vase Petri marcate cu codul concurentului
Biuretă
Stativ cu clemă
Pipetă (10 cm ³)
2 pahare (400 cm ³)
Pahar cu sticlă de ceas și hârtie de filtru pentru cromatografie în strat subțire (TLC)
10 capilare
2 cilindri gradați (25 cm ³)
3 flacoane Erlenmeyer (200 cm ³)
Pahar (250 cm ³)
2 pahare (100 cm ³)
Pâlnie
Balon cotat (100 cm ³)
30 eprubete in stativ*
Hârtie de pH în pungă cu fermoar*
Clemă de lemn pentru eprubete*
2 dopuri pentru eprubete*

* Numai pentru Problema 3

Substanțe chimice

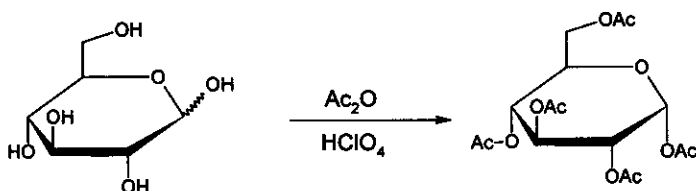
Seturi pentru 4-6 persoane	cod R	cod S
soluție de feroină 0,025 mol/dm ³	52/53	
difenilamină 0,2 %, soluție de (C ₆ H ₅) ₂ NH în H ₂ SO ₄ conc.	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
soluție de K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,1 mol/dm ³	32	
bucăți de ceramică		
La fiecare masă:		
50 mg ZnCl ₂ anhidră în eprubeta mică (în stativ, etichetată cu cod)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg pentaacetat de β-D- glucopiranoză (etichetată cu BPAG)		
3,00 g glucoză anhidră, C ₆ H ₁₂ O ₆ , precântărită în flacon		
(CH ₃ CO) ₂ O în pahar Erlenmeyer (12 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O în flacon (10 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH în flacon (15 cm ³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH în flacon (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO ₄ în CH ₃ COOH în flacon (1 cm ³)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 acetat de izobutil – acetat de izoamil în flacon (20 cm ³), etichetat ca ELUENT	11-66	16-23-25-33
probă solidă de K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O cu cod în paharul mic	32	22-24/25
soluție de ZnSO ₄ etichetată cu cod și concentrație (200 cm ³)	52/53	61
soluție de Ce ⁴⁺ (80 cm ³) 0,05136 mol/dm ³	36/38	26-36
Soluție de H ₂ SO ₄ 1,0 mol/dm ³ (200 cm ³)	35	26-30-45
soluții de probe pentru problema 3 (pe care le primești când începi problema 3)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

Riscuri și Măsuri de Protecție

Indicarea riscurilor specifice			
1	Exploziv la uscare	33	Pericol de efecte cumulative
10	Inflamabil	34	Produce arsuri
11	Puternic inflamabil	35	Produce arsuri grave
22	Acțiune vătămătoare la înghițire	39	Pericol de efecte ireversibile grave
32	In contact cu acizii concentrați eliberează gaze toxice		
Combinarea riscurilor specifice			
20/22	Produce vătămări la inhalare și înghițire	36/38	Iritant pentru ochi și piele
23/24/25	Toxic prin inhalare, în contact cu piele sau prin înghițire	50/53	Foarte toxice pentru organismele acvatic, pot produce efecte adverse pe timp îndelungat în mediu acvatic
26/27/28	Foarte toxic la inhalare, în contact cu piele sau prin înghițire	52/53	Acțiune vătămătoare pentru organismele acvatic, pot produce efecte adverse pe timp îndelungat în mediu acvatic
Indicarea măsurilor de protecție			
7	Tine sticlele bine închise	30	Nu adăuga apă la acest produs
16	Tine reactivii departe de sursele de foc – nu fuma	33	la măsuri de precauție împotriva descărcărilor statice.
22	Nu respira praful	36	Poartă haine de protecție corespunzătoare
23	Nu respira vaporii	45	În caz de accident sau dacă nu te simți bine cere imediat un aviz medical (dacă este posibil arată eticheta)
25	Evită contactul cu ochii	60	Acest material sau/și containerul trebuie puse ca resturi periculoase
26	În caz de contact cu ochii, spală imediat cu multă apă și cere un control medical	61	Evită eliberarea în mediul înconjurător
Combinarea măsurilor de protecție			
24/25	Evită contactul cu pielea și ochii	36/37/39	Poartă haine de protecție corespunzătoare, mănuși și protecție pentru ochi și față
36/37	Poartă haine de protecție corespunzătoare și mănuși		

Problema 1

Sinteza pentaacetatului de α -D-glucopiranoză

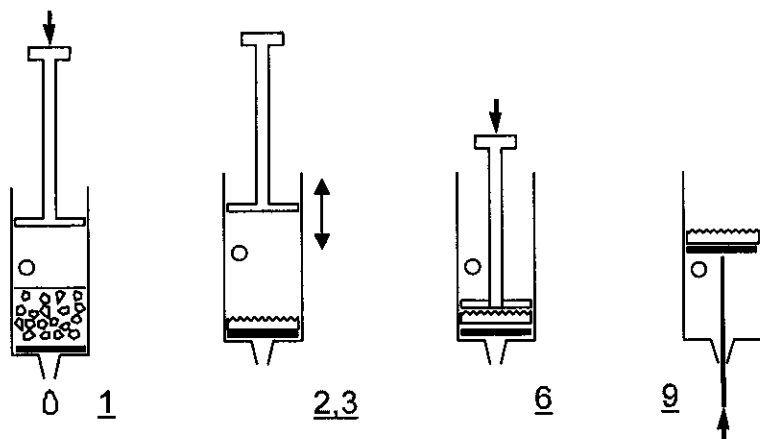


Atenție: Folosește mănușile de protecție atunci când manipulezi acidul acetic și anhidrida acetică. Anunță supraveghetorul de sală în caz de stropire.

Adaugă și amestecă 12 cm^3 acid acetic pur cu 12 cm^3 anhidridă acetică (pusă la dispoziție într-un flacon Erlenmeyer) și adaugă $3,00 \text{ g}$ glucoză (anhidrida acetică este în exces). Adaugă cu o pipetă Pasteur 5 picături de soluție HClO_4 30% dizolvat în acid acetic. După adăugarea catalizatorului, soluția se poate încălzi considerabil.

Lasă acoperit amestecul obținut timp de 10 minute și agită-l din când în când. Toarnă amestecul de reacție într-un pahar care conține 100 cm^3 apă. Freacă pereții paharului cu o baghetă de sticlă pentru a iniția cristalizarea și lasă la cristalizat timp de 10 minute. Filtrează și spala produsul de reacție de două ori, cu 10 cm^3 apă, utilizând seringă, și ca filtru un disc poros de polipropilenă.

Operația de filtrare utilizând seringă de plastic

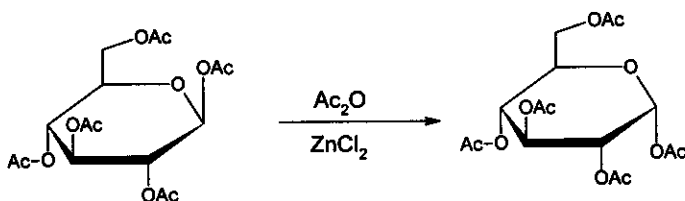


1. Scoate pistonul. Umple seringă pe la partea superioară cu suspensia care trebuie filtrată. Seringa se umple până sub nivelul orificiului existent în peretele seringii. Pune apoi pistonul la loc.
2. Acoperă orificiul seringii cu degetul și apasă pistonul până la nivelul orificiului.
3. la degetul de pe orificiu și trage pistonul înapoi. Nu trage aer prin filtru.
4. Repeta operațiile 2-3 de câteva ori pentru a îndepărta lichidul.
5. Repetă operațiile 1-4 până când tot solidul este adunat pe filtru.
6. Apasă pistonul peste precipitat și filtru pentru a storce apa.
7. Spală produsul de două ori cu 10 cm^3 apă repetând operațiile 1-4.
8. Apasă pistonul pe filtru pentru a îndepărta toată apa.

9. Trage pistonul afară cu orificiul acoperit, pentru a scoate filtrul cu precipitatul (în această operație poți împinge cu spatula).
- a) Pune produsul obținut în vasul Petri pe care este marcat codul tău și lasă-l pe masă. Organizatorii îl vor usca, cântări și îi vor verifica puritatea.
- b) Calculează cantitatea teoretică (masa) de produs. ($M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$, $M(\text{H}) = 1.0 \text{ g/mol}$)

Sinteza pentaacetatului de α -D-glucopiranoză pornind de la pentaacetatul de β -D-glucopiranoza

O cale alternativă de obținere a pentaacetatului de α -D-glucopiranoză pornește de la pentaacetatul de β -D-glucopiranoză. În acest experiment vei studia cinetica acestei reacții prin cromatografie în strat subțire.



Adaugă $1,5 \text{ cm}^3$ de anhidridă acetică peste 50 mg ZnCl_2 anhidră (cântărită în prealabil într-o eprubeta). Adauga 100 mg pentaacetat de β -D-glucopiranoza (BPAG) și agită până la dizolvare. Ia trei picături din acest amestec, introdu-le într-o fiolă Eppendorf, adaugă $0,5 \text{ cm}^3$ metanol și păstrează fiola.

Pune eprubeta cu amestecul de reacție în aparatul de încălzire din nișa cea mai apropiată de masa ta de lucru. Temperatura blocului de încălzire este ajustată la 70°C . Amestecă conținutul tubului din când în când. În timpul reacției, ia cu o pipetă Pasteur câte trei picături de probă din masa de reacție după 2, 5, 10 și 30 minute. De fiecare dată, cele trei picături de probă sunt amestecate imediat cu $0,5 \text{ cm}^3$ metanol într-un tub Eppendorf, pentru a stopa reacția.

Pregătește o placă TLC cu probele colectate pentru a studia cinetica reacției. Adaugă, de asemenea, compușii de referință care să te ajute la identificarea spoturilor de pe placă. Marchează spoturile cu creionul și dezvoltă placa cu eluentul acetat de izobutil/acetat de izoamil (1:1). Încălzește placa cu un pistol de încălzire (la nișă!) pentru a vizualiza spoturile (culoarea rămâne stabilă). La nevoie, poți cere o a doua placă, fără a fi penalizat.

- c) Copiază placa pe foaia de răspunsuri și introdu apoi placa în pungă cu fermoar etichetată.
- d) Interpretează rezultatele experimentale obținute răspunzând la întrebările din foaia de răspunsuri.

Problema 2

Indicație: Pipeta are două gradații. Oprește-te la a doua gradație pentru a măsura exact volumele. Nu lăsa soluția să curgă afară.

Când hexacianoferratul(II) de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, este adăugat unei soluții ce conține ioni de zinc se formează imediat un precipitat insolubil. Problema cere să găsești compoziția stoichiometrică a precipitatului care nu conține apă de cristalizare.

Reacția de precipitare este cantitativă și așa de rapidă încât poate fi folosită într-o titrare. Punctul de echivalență poate fi detectat folosind indicația redox, dar trebuie întâi determinată concentrația soluției de hexacianoferrat(II) de potasiu.

Prepararea soluției de $K_4[Fe(CN)_6]$ și determinarea concentrației ei exacte.

Dizolvă proba de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ solid ($M = 422,41 \text{ g/mol}$) în vasul Erlenmeyer mic și transferă-l cantitativ în balonul cotat de $100,00 \text{ cm}^3$. Ia câte $10,00 \text{ cm}^3$ din soluția de hexacianoferrat(II) de potasiu. Adaugă 20 cm^3 soluție de acid sulfuric 1 mol/dm^3 și două picături de soluție de indicator de feroină la fiecare probă înainte de titrare. Titrează cu soluție de Ce^{4+} de concentrație $0,05136 \text{ mol/dm}^3$. Repetă titrarea de câte ori este necesar. În condiții acide, $Ce(IV)$ este un oxidant puternic formând $Ce(III)$.

- Notează volumele de soluție de Ce^{4+} folosite.
- Scrive ecuația reacției de titrare. Care a fost masa probei de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ pe care ai primit-o.

Reacția ionilor de zinc cu hexacianoferratul(II) de potasiu

Ia $10,00 \text{ cm}^3$ de soluție de hexacianoferrat(II) de potasiu și adaugă 20 cm^3 soluție de acid sulfuric 1 mol/dm^3 . Adaugă trei picături de soluție de indicator (difenilamină) și două picături de soluție $K_3[Fe(CN)_6]$. Indicatorul operează numai dacă proba conține o cantitate mică de hexacianoferrat(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titrează încet cu soluția care conține ioni de zinc. Continuă până la apariția unei culori albastrui-violet. Repetă titrarea de câte ori este necesar.

- Notează volumele consumate de soluție care conține ioni de zinc.
- Interpretează titrarea răspunzând la întrebările de pe foaia de răspuns.
- Determină formula precipitatului.

Atenție: Punctajul maxim nu se acordă rezultatelor care reproduc valorile teoretic așteptate

Problema 3

Atenție! Manipulează toate soluțiile necunoscute ca și când ar fi toxice și corozive. Aruncă deșeurile în cel mai apropiat vas de colectare.

Temperatura aerului ieșit din pistolul de încălzit ajunge la 500 °C. Nu dirija jetul de aer fierbinte către materialele inflamabile sau părți ale corpului. Fii atent la atingerea părții fierbinți a pistolului de încălzit.

Introdu întotdeauna o singură bucată de porțelan în lichid înainte de a încălzi, astfel încât să previi împuroșcarea. Nu îndrepta gura eprubetei spre alte persoane.

Ai primit opt soluții apoase necunoscute. Fiecare soluție conține numai un compus. Același ion poate fi prezent în mai multe soluții. Fiecare compus este format dintr-un tip de cation, respectiv un tip de anion, din următoarea listă:

Cationi: 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+}

Anioni: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, 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^-

Ai la dispoziție eprubete și poți încălzi, dar nu poți folosi în plus reactivi, cu excepția apei distilate și a hârtiei de pH.

Identifică substanțele din soluțiile 1-8. Poți folosi tabelul solubilităților de pe următoarea pagină, pentru unii anioni. Dacă nu poți să identifici un ion cu precizie, dă răspunsul cel mai probabil.

Observație:

Soluțiile necunoscute pot conține mici impurități datorită expunerii la aer. Concentrațiile tuturor soluțiilor sunt de aproximativ 5% în procente de masă, astfel încât să poți observa formarea precipitatelor pentru componenții principali. În unele cazuri, precipitatele nu se formează instantaneu; unele substanțe pot rămâne în soluție suprasaturată pentru un timp.

Nu te grăbi să tragi concluzii pripite, așteaptă 1-2 minute, dacă este necesar. Întotdeauna uită-te cu atenție la toate modificările care apar în reacție.

Ține seama că procesele sunt accelerate de căldură, că solubilitatea crește la căldură, dar, că unele reacții care nu pot avea loc la temperatura camerei, pot fi declanșate prin încălzire.

Tabelul Solubilităților la 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		↓ (W)	HR		↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2.1																	
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0.91	R		R		↓ R	
Br ⁻																	↓ (Y)					0.98	
I ⁻										R				↓ R			↓ (Y)	1.0				↓ (Y)	↓ (B)

Căsuță liberă: Compus solubil ↓: Compus insolubil

R: Reacție redox la temperatura camerei

HR: Solubil la temperatura camerei. În soluție caldă poate avea loc o reacție cu un efect observabil (nu neapărat precipitat).

Solubilitatea în g (substanță) / 100 g apă. Sunt date numai valorile cunoscute cu exactitate, cuprinse între 0,1 și 4.

Precipitatele ale căror culori diferă semnificativ de cele ale ionilor hidratați: (B) = black(negru), (P) = purple(roșu), (W) = white(alb), (Y) = pale yellow(galben pal), (Y) = yellow(galben).

Nume:

Code: ROU

Problema 1 total

10% din

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

a) Cantitatea de produs în g, cântărită de către organizator:

b) Cantitatea teoretică în g.

Cantitate teoretică:

c) Schițează, în caseta de mai jos, placa ta TLC dezvoltată și las-o pe masa de lucru pentru a fi evaluată

d) **Interpretează experimentul** și alege răspunsul corect.

Reacția de acetilare a glucozei este exotermă.

- a) Da
- b) Nu
- c) Nu se poate decide pe baza acestor experimente

Reacția de izomerizare a β -D-glucoziranozei poate fi utilizată pentru prepararea α -D-glucoziranozei pure.

- a) Da
- b) Nu
- c) Nu se poate decide pe baza acestor experimente

Nume:

Code: ROU

Problema 2 total

15 % din

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

a) Consum de Ce^{4+} :

Volumul mediu consumat (V_1):

b) Ecuația reacției de titrare:

Calculul masei probei:

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

c) Consumul de zinc:

Volumul mediu consumat (V_2):

d) Marchează răspunsul corect.

Indicatorul difenilamina își schimbă culoarea la punctul de echivalență

- a) deoarece concentrația ionilor Zn^{2+} crește .
- b) deoarece concentrația ionilor $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ descrește
- c) deoarece concentrația ionilor $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ crește .
- d) deoarece indicatorul este eliberat din complex.

Nume:

Code: ROU

Care formă a indicatorului este prezentă înaintea punctului de echivalență?

- a) Oxidată
- b) Redusă
- c) Complexată la un ion metalic

La începutul titrării, potențialul redox al sistemului hexacianoferrat(II)/hexacianoferrat(III) este mai mic decât potențialul redox al indicatorului difenilamină.

- a) Adevărat
- b) Fals

e) Determină formula precipitatului. Arată modul de calcul.

Formula precipitatului:

Probe/instrumente înlocuite sau reumplute:
Semnatura supraveghetorului:

Semnatura concurentului:

Nume:

Code: ROU

Problema 3 total

15 % din

Problema 3
108

Completează acest tabel numai după ce ești gata cu toate identificările

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cation								
Anion								