

40^{-та} Международна
Олимпиада по Химия

Практически задачи

15 Юли 2008
Будапеща, Унгария

Инструкции

- Това задание съдържа 12 страници условия и 5 страници листове за отговори (answer sheets) (10+4 за **Задачи 1-2**, 2+1 за **Задача 3**).
- Разполагате с 3 часа, за да завършите **Задачи 1 и 2**, след което трябва да напуснете лабораторията за кратка почивка, докато асистентите сменят стъкларията и химикалите. След това ще имате 2 часа за работа върху **Зад. 3**.
- Можете да започнете работа, само когато е дадена командата СТАРТ. Трябва непременно да спрете работа, веднага след като е дадена командата СТОП за всяка част от експерименталния кръг. Забавянето Ви с 3 минути, ще доведе до анулиране на вашия експериментален изпит.
- Следвайте **правилата за безопасност**, дадени в наредбите на IChO. През цялото време, докато сте в лабораторията, трябва да носите **предпазните очила** или вашите собствени очила, ако те са били одобрени, и използвайте **гумената круша**, която ви е предоставена при отпипетиране. Използвайте **ръкавици**, когато работите с органични течности.
- Ще получите **САМО ЕДНО** предупреждение от ръководителя на лабораторията, ако нарушите правилата за безопасност. Второ нарушение ще бъде считано за груба грешка, несъвместима с по-нататъшната Ви експериментална работа, и вие ще бъдете отстранени от лабораторията с резултат нула точки от целия експериментален кръг.
- Не се колебайте да питате демонстратора, ако имате някакви въпроси, отнасящи се до безопасната работа или ако е необходимо да напуснете лабораторията.
- Използвайте само предоставените Ви химикалка и калкулатор.
- Напишете **Вашето име и код на всеки лист от answer sheets**. Не разделяйте листовите.
- Всички резултати трябва да бъдат написани в съответните за задачата полета от answer sheets. Написаното извън полетата няма да бъде оценявано. Използвайте гърба на листовите, ако се нуждаете от чернова.
- Ще ви се наложи да използвате част от стъклените съдове повторно по време на изпита. Измийте тези съдове внимателно на най-близката до вашето работно място мивка.
- За изхвърляне на органичните течности от Задача 1 и всички течности от Задача 3 използвайте надписаните **контейнери за отпадъци**, които се намират в камината.
- **Относно резултатите** - броят на **значещите цифри** в числените отговори трябва е в съответствие с правилата за изчисление на експерименталните грешки. За грешки при изчисленията ще бъдат присъждани наказателни точки, дори ако вашата експериментална техника е безупречна.
- Химикали и лабораторна стъклария не се предвижда да бъдат **напълнени отново или подменени**. Всеки такъв случай (с изключение на първия, който ви е позволен) ще доведе до **загуба на 1 точка** от общо 40 точки от практическия изпит.

- Когато приключите съответната част от експерименталния изпит, трябва да поставите листовите с answer sheets в предоставения ви плик. Не запечатвайте плика.
- Официалният английски вариант на заданието ще ви бъде предоставено при поискване, само за доизясняване.

Апаратура

За общо ползване в лабораторията:
Блок за нагряване, предварително настроен при 70 °С; намира се в камината
Туби с дестилирана вода (H ₂ O) за пълнене на пръскалките
Латексови ръкавици (при алергия към латекса помолете да ви ги подменят)
Надписани контейнери за отпадъци при изпълнение на Задача 1 (органични течности) и Задача 3 (всички течности)
Контейнер за счупена стъклария и капиляри
На вашето работно място:
Очила
Пистолет за горещ въздух
Перманентен маркер
Молив и линия
Секундомер, помолете отговорника в лабораторията да ви обясни как се работи с него, ако е необходимо. (Можете да го задържите.)
Пинсети
Шпатула
Стъклена пръчка
Керамична плочка
Хартиени кърпички
Пръскалка с дестилирана вода
9 епруветки тип Епендорф на статив
Плака за ТСХ в полиетиленов, залепващ се плик
Пластмасова спринцовка (100 cm ³) с полипропиленов диск за филтруване
Круша за пълнене на пипети
14 градуирани пластмасови Пастъор пипети
Петри блюдо с гравирани код на състезателя върху него
Бюрета
Статив и щипка
Пипета (10 cm ³)
2 Бехерови чаши (400 cm ³)
Бехерова чаша, покрита с часовниково стъкло, с парче филтърна хартия за ТСХ
10 капиляри
2 градуирани цилиндъра (25 cm ³)
3 Ерленмайерови конични колби (200 cm ³)
Бехерова чаша (250 cm ³)
2 Бехерови чаши (100 cm ³)
Фуния
Мерителна колба (100 cm ³)
30 епруветки на статив*
Парченца индикаторна хартия и рН скала в полиетиленово пликче с цип*
Дървена щипка за нагряване на епруветки*
2 запушалки (тапи) за епруветки*

* Само за Задача 3

Химикали

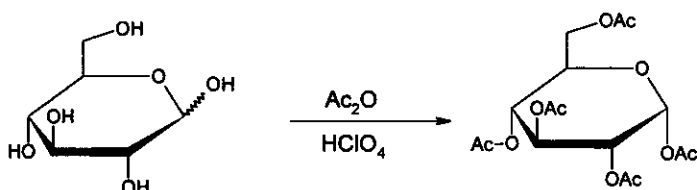
Набори за ползване от 4-6 души	R phrases	S phrases
0.025 mol/dm ³ разтвор на ferroin	52/53	
0.2 % разтвор на diphenylamine, (C ₆ H ₅) ₂ NH в конц. H ₂ SO ₄	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
0.1 mol/dm ³ разтвор на K ₃ [Fe(CN) ₆]	32	
(Пемза) Pumice stone		
На всяко работно място:		
50 mg безводен ZnCl ₂ в малка епруветка (на статив, надписана с код)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg β-D-glucopyranose pentaacetate (надписана като BPAG)		
3.00 g безводна glucose, C ₆ H ₁₂ O ₆ , предварително претеглена в шишенце		
(CH ₃ CO) ₂ O в Ерленмайерова колба (12 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O в шишенце (10 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH в шишенце (15 cm ³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH в шишенце (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO ₄ в CH ₃ COOH в шишенце (1 cm ³)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 изобутилацетат-изоамилацетат в шишенце (20 cm ³), надписано като ELUENT	11-66	16-23-25-33
Проба от твърд K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O с код в малка колба	32	22-24/25
Разтвор на ZnSO ₄ , надписан с код и концентрация (200 cm ³)	52/53	61
0.05136 mol/dm ³ разтвор на Ce ⁴⁺ (80 cm ³)	36/38	26-36
1.0 mol/dm ³ разтвор на H ₂ SO ₄ (200 cm ³)	35	26-30-45
Разтвори за Задача 3 (ще бъдат раздадени при започване на работа по Задача 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		

Задача 1

Синтез на пентаацетат на α -D-глюкопираноза

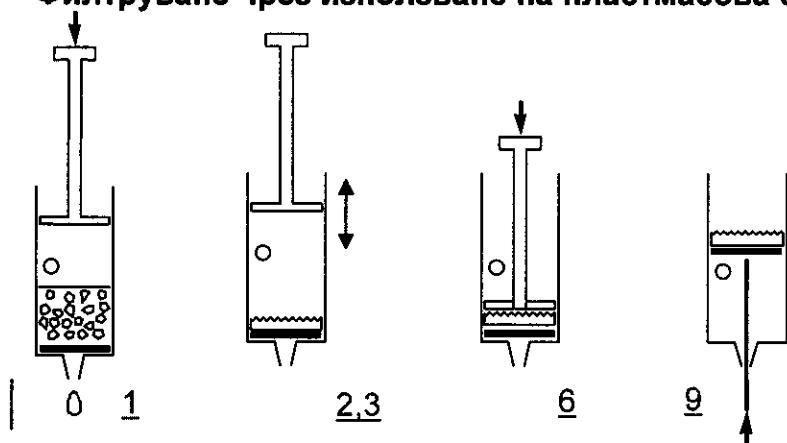


Предупреждение: Използвайте ръкавици при работата с оцетен анхидрид и с оцетна киселина. Уведомете ръководителя на лабораторията, ако разлеее нещо.

Към 12 cm³ оцетен анхидрид (поставен в ерленмайерова колба) прибавете 12 cm³ чиста оцетна киселина и разклатете колбата леко, за да се смесят. Добавете 3.00 g глюкоза (оцетният анхидрид е използван в излишък). Добавете с пастърова пипета 5 капки 30% HClO₄, разтворена в оцетна киселина. След добавяне на катализатора, реакционната смес може да се загрее значително.

Оставете сместа покрита за 10 минути, като разклащате леко от време на време. Излейте реакционната смес в чаша, в която има 100 cm³ вода. Потъркайте стените на чашата със стъклена пръчка, за да инициирате кристализация, и оставете продукта да кристализира 10 минути. За филтруване на продукта и промиването му двукратно с по 10 cm³ вода, използвайте спринцовката и порьозния полипропиленов диск за филтруване, както е описано по-долу.

Филтруване чрез използване на пластмасова спринцовка

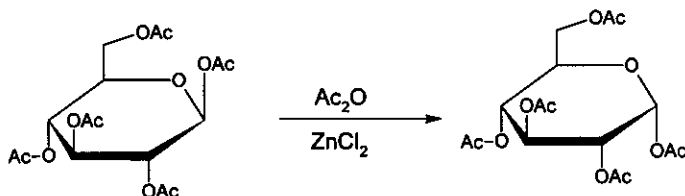


1. Извадете буталото на спринцовката. Напълнете спринцовката от горния край със суспензията, която трябва да бъде филтрувана. Внимание: Спринцовката може да бъде напълнена до нивото на дупката в стената ѝ. Поставете отново буталото в спринцовката.
2. Запушете дупката в стената спринцовката с пръст и натиснете буталото, докато достигне дупката в стената.
3. Отворете дупката и изтеглете буталото обратно. Въздухът трябва да се засмуква през дупката в стената на спринцовката. Не засмуквайте въздух през филтъра.
4. Повторете стъпките 2-3 няколко пъти, за да отстраните течността по-пълно.

5. Изпълнявайте стъпките 1-4, докато видите, че всички кристали са върху филтъра.
 6. Притиснете буталото към филтърната подложка и отцедете течността.
 7. Промийте продукта два пъти с по 10 cm^3 вода, като повтаряте стъпките 1-4.
 8. Притиснете буталото към филтърната подложка и отцедете водата.
 9. Изтеглете буталото на спринцовката, като държите дупката от стената на спринцовката запушена. По този начин ще придвижите нагоре филтърната подложка. (Избутването с края на шпатулата може да ви помогне.)
- a) Поставете вашия продукт в отвореното блюдо тип Петри, означено с вашия код. Оставете петрито върху вашата маса. Организаторите ще изсушат и претеглят продукта, и ще проверят неговата чистота.
 - b) Изчислете теоретичния добив (масата) на вашия продукт в g. ($M(C) = 12\text{ g/mol}$, $M(O) = 16\text{ g/mol}$, $M(H) = 1.0\text{ g/mol}$)

Синтез на пентаацетат на α -D-глюкопираноза от пентаацетат на β -D-глюкопираноза

Алтернативен път за получаване на пентаацетат на α -D-глюкопираноза е синтезът му от лесно достъпния пентаацетат на β -D-глюкопиранозата. В този експеримент ще изследвате кинетиката на тази реакция, като използвате тънкослойна хроматография (ТСХ).



Прибавете 1.5 cm^3 оцетен анхидрид към 50 mg безводен ZnCl_2 (предварително претеглен в епруветка). Прибавете 100 mg чист пентаацетат на β -D-глюкопиранозата (BPAG) и разклатете, докато се разтвори. Вземете три капки от този разтвор и ги поставете в епруветка Епендорф, добавете 0.5 cm^3 метанол към тях и оставете епруветката Епендорф на статива.

Поставете епруветката с реакционната смес в блока за нагряване, който се намира в камината, най-близка до вашето работно място. Направете това, след като сте проверили дали в блока за нагряване температурата е 70°C . Разклащайте съдържанието на епруветката от време на време. По време на реакцията: на 2-та, 5-тата, 10-тата и 30-тата минута вземайте с Пастъорова пипета проби от по три капки реакционна смес и ги поставяйте в епруветки Епендорф. За да спрете реакцията към всяка проба в Епендорф епруветките прибавете веднага по 0.5 cm^3 метанол и разклатете.

За да изследвате кинетиката на реакцията, нанесете върху плаката със силикагел за тънкослойна хроматография (ТСХ) от пробите, взети при различните реакционни времена. Използвайте необходимите свидетели, които ще ви помогнат да идентифицирате петната на плаката. Означете позициите на плаката с молив и развийте ТСХ плаката, като използвате като елуент изобутилацетат/изоамилацетат (1:1), (намира се в пластмасово шише с етикет ЕЛУЕНТ). За да визуализирате петната, нагрейте ТСХ плаката, като използвате пистолета за горещ въздух (работете в камината). Цветът на петната е стабилен. Ако е необходимо, можете да поискате втора плака за ТСХ, без да получите за това наказателни точки.

- c) Нарисувайте вашата ТСХ плака в answer sheets и поставете ТСХ плаката в пластмасовия запечатващ се плик с етикет.
- d) Интерпретирайте вашите експериментални заключения, като отговорите на въпросите в answer sheet.

Задача 2

Важно обяснение: Пипетата има две градуирани марки. За да измерите точни обеми, трябва да спрете изтичането на разтвора на втората марка. Не допускайте да изтече целият разтвор.

Когато към разтвор, съдържащ цинкови йони, се прибави калиев хексацианоферат (II), $K_4[Fe(CN)_6]$, веднага се образува неразтворим продукт (утайка). Вашата задача е да определите състава на стехиометричната утайка, която не съдържа кристализационна вода. Утаяването се извършва количествено и толкова бързо, че утаечната реакция може да бъде използвана при титруване. Крайният момент на титруването може да бъде определен, използвайки редокс индикация, но първо трябва да определите концентрацията на разтвора на калиев хексацианоферат(II).

Приготвяне на разтвор на $K_4[Fe(CN)_6]$ и определяне на неговата точна концентрация

Разтворете пробата от твърд $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422.41 \text{ g/mol}$) в малката Ерленмайерова колба и я прехвърлете количествено в мерителната колба от 100.00 cm^3 . От така приготвения разтвор на калиев хексацианоферат(II) отмерете с пипета порция от 10.00 cm^3 и я поставете в конична колба за титруване. Преди титруване към пробата прибавете 20 cm^3 1 mol/dm^3 сярна киселина и две капки от разтвора на индикатора фероин. Титрувайте с 0.05136 mol/dm^3 разтвор на Ce^{4+} . Повторете титруването, както е необходимо. В кисела среда церий(IV) е силен окислител и се редуцира до $Ce(III)$.

- a) Запишете в листа с отговорите (answer sheet) обемите от разтвора на Ce^{4+} , които сте изразходили при отделните титрувания.
- b) Изразете с химично уравнение реакцията, която протича при титруването. Каква е масата на вашата проба от твърд $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$?

Реакцията между цинкови йони и калиев хексацианоферат(II)

Отмерете с пипета 10.00 cm^3 от разтвора на калиев хексацианоферат(II) и го поставете в конична колба за титруване. Към пробата прибавете 20 cm^3 1 mol/dm^3 сярна киселина. Прибавете три капки от разтвора на индикатора (дифениламин) и две капки от разтвора на $K_3[Fe(CN)_6]$. Индикаторът работи, само ако пробата съдържа малко количество хексацианоферат(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Титрувайте бавно с разтвора на цинк. Продължете титруването до поява на синкаво-виолетов цвят. Повторете титруването, както е необходимо.

- c) Запишете в листа с отговорите (answer sheet) обемите от разтвора на цинк, които сте изразходили при отделните титрувания.
- d) Интерпретирайте титруването, отговаряйки на въпросите в листа с отговорите (answer sheet).
- e) Определете формулата на утайката.

Предупреждение: Най-високите точки не следва непременно да се присъждат за измервания, възпроизвеждащи теоретично очакваните стойности.

Задача 3

Внимание: Работете с непознатите разтвори така, както бихте работили с много токсични и корозионно действащи вещества. Изхвърляйте ги само в съответния контейнер за отпадъци.

Пистолетът за горещ въздух нагрява въздушната струя до 500 °C. Не насочвайте потока на горещия въздух към запалими материали или части от тялото. Бъдете внимателни с топлия край на пистолета за горещ въздух.

Винаги поставяйте парченце пемза в течностите преди нагряване, за да избегнете изпръскване на течността. Никога не насочвайте отвора на нагрятата епруветка към себе си или към стоящия близо до вас.

Разполагате с осем непознати водни разтвори. Всеки разтвор съдържа само едно съединение. Един и същ йон може да присъства в повече от един разтвор. Всяко съединение формално се състои от един тип катион и един тип анион от посочените по-долу редове:

Катиони: 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+}

Аниони: 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^-

Вие разполагате с епруветки и възможност за нагряване. Не разполагате с никакви допълнителни реагенти, освен с дестилирана вода и рН хартия.

Идентифицирайте съединенията в разтворите 1-8. За някои от анионите може да използвате таблицата за разтворимост, дадена на следващата страница. Ако не сте в състояние да идентифицирате даден йон точно, дайте възможно най-тесния избор.

Забележки:

Непознатите разтвори могат да съдържат незначителни примеси, произтичащи от тяхното престояване на въздух. Концентрацията на всички разтвори е около 5 масови %, така че можете да очаквате ясно забележими утайки от основните компоненти. В някои случаи утаяването не протича мигновено; някои вещества могат за кратко да останат в преситен разтвор. Не правете негативни заключения твърде прибързано, а изчакайте 1-2 минути, където е необходимо. Винаги следете внимателно за всякакви признаци на реакция.

Имайте пред вид, че нагряването ускорява всички процеси, увеличава разтворимостта на повечето вещества и може да стартира реакции, които практически не протичат при стайна температура.

Таблица за разтворимост при 25 °С

	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		↓ 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)	↓	↓	↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR	1.0	HR	HR	HR		↓ (W)	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)

Празни квадратчета: разтворими съединения ↓: Неразтворими съединения R: Редокс реакция при стайна температура
 HR: Разтворим при стайна температура. В горещ разтвор протича реакция със забележим ефект (не непременно получаване на утайка). Разтворимостите са дадени в g (вещество) / 100 g вода. В таблицата са дадени само точни стойности между 0.1 и 4. Утайки, чиито цвят значително се отличава от този на техните хидратирани йони: (B) = черен, (P) = пурпурен (кървавочервен), (W) = бял, ((Y)) = бледожълт, (Y) = жълт.

Задача 1 10% от общия брой ТОЧКИ

1a	1b	1c	1d	Задача 1
30	2	12	4	48

a) Добив на продукта в g, измерен от организаторите:

b) Изчислете теоретичния добив на вашия продукт в g.

Теоретичен добив:

c) Скицирайте (нарисувайте) вашата ТСХ плака, след като е развита, и я оставете на вашата лабораторна маса, за да бъде оценена.

d) Интерпретирайте вашия експеримент и изберете правилния отговор.

Реакцията на ацетилиране на глюкоза е екзотермичен процес.

- a) Да
- b) Не
- c) Не може да бъде решено въз основа на тези експерименти

Реакцията на изомеризация на пентаацетата на β -D-глюкопиранозата може да бъде използвана за получаване на чист пентаацетат на α -D-глюкопираноза.

- a) Да
- b) Не
- c) Не може да бъде решено въз основа на тези експерименти.

Задача 2 15 % от общия брой ТОЧКИ

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

a) Обеми на изразходвания за титруване разтвор на Ce^{4+} :

Осреднена стойност на изразходвания за титруване обем (V_1):

b) Химично уравнение на реакцията, протичаща при титруване:

Изчисление на масата на пробата:

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

c) Обеми на изразходвания за титруване разтвор на цинк:

Осреднена стойност на изразходвания за титруване обем (V_2):

d) Отбележете верния отговор.

Индикаторът дифениламин променя цвета си в крайния момент на титруването

- a) защото концентрацията на Zn^{2+} йони се увеличава.
- b) защото концентрацията на $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ йони намалява.
- c) защото концентрацията на $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ йони се увеличава.
- d) защото индикаторът се освобождава от неговия комплекс.

Име:

Код: BUL-

Коя форма на индикатора присъства преди крайната точка на титруването?

- a) Окислената
 b) Редуцираната
 c) Комплексно свързаната към металния йон

В началния момент на титруването редокси потенциалът на системата хексацианоферат(II) - хексацианоферат(III) е по-нисък от редокси потенциала на индикатора дифениламин.

- a) Вярно
 b) Грешно

е) Определете формулата на утайката. Покажете вашата работа.

Формулата на утайката:

Позиции, които са заменени
или допълнени:

Подпис на студента:

Подпис на ръководителя:

Име:

Код: BUL-

**Задача 3 15 % от общия брой
ТОЧКИ**

Задача 3
108

Трябва само да попълните таблицата по-долу, когато сте готови с всички ваши определяния.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Катион								
Анион								