

40. Mezinárodní
chemická olympiáda

Praktické úlohy

15. července 2008
Budapešť, Maďarsko

Pokyny

- Tento návod obsahuje **10 stran a 5 stran** odpovědních listů (8+4 pro úlohy 1-2 a 2+1 pro úlohu 3).
- Pro vyřešení **úloh 1 a 2** máte **3 hodiny**. Poté opustíte laboratoř a budete mít krátkou **přestávku**, zatímco asistenti vymění pomůcky. Poté budete mít **2 hodiny** na vyřešení **úlohy 3**.
- Začněte řešit po vydání příkazu **START**. Musíte skončit bezprostředně po příkazu **STOP**, který bude vydán na konci každé části. Pokud překročíte daný čas o **3 minuty**, vaše experimentální práce nebude uznána.
- Dodržujte bezpečnostní pravidla platná pro IChO. Po celý čas práce v laboratoři noste **ochranné brýle** nebo vaše vlastní brýle, pokud byly schváleny. Používejte **pipetovací balónek**. Pro práci s organickými látkami používejte **rukavice**.
- Pokud porušíte bezpečnostní pravidla, budete **NAPOMENUTI pouze JEDNOU** vedoucím laboratoře. Při druhém napomenutí budete vykázáni z laboratoře s nulovým počtem bodů za celou praktickou část.
- Neváhejte se zeptat dozoru, pokud si nejste jisti bezpečnostními pravidly nebo pokud potřebujete opustit laboratoř.
- Používejte pouze propisku a kalkulačku, kterou jste dostali.
- Napište své **jméno a kód na každý odpovědní list**. Nerozebírejte složku odpovědních listů.
- Všechny výsledky a výpočty musí být napsány do odpovídajících polí odpovědních listů. Cokoliv napsané jinde nebude bráno v úvahu. Pro vlastní poznámky používejte opačnou stranu odpovědních listů.
- Během praktické části budete používat některé chemické nádoby vícekrát. Vymyjte je pečlivě ve výlevce.
- Pro odpadní organická rozpouštědla používejte označené **odpadní nádoby** umístěné v digestoři zvlášť pro úlohu 1 a 3.
- Pro vyjádření přesnosti výsledků používejte odpovídající počet platných číslic. Za chyby v počtu platných číslic vám budou strženy body, přestože experimentální práce bude správně provedena.
- Můžete požádat dozora o **doplnění nebo vyměnění** buď jedné chemikálie **nebo** jednoho kusu laboratorního nádobí bez bodové ztráty. Za každé další požadované doplnění chemikálie nebo laboratorního nádobí vám bude stržen **jeden bod** (ze 40 možných).
- Po skončení první a druhé praktické části vložte odpovědní listy do připravené obálky. Obálku nezalepujte.
- Na požádání je k dispozici oficiální anglická verze.

Chemické nádobí

Pro společné použití:
Blok s ohřevem nastavený na 70 °C umístěný v digestoři
Destilovaná voda v kanystrech
Latexové rukavice (speciální rukavice pro alergiky na požádání)
Označené odpadní nádoby pro úlohu 1 (organická rozpouštědla) a úlohu 3 (všechny roztoky)
Nádoby pro rozbité sklo a kapiláry
Na každém stole:
Ochranné brýle
Horkovzdušná pistole
Lihová fixa
Tužka a pravítko
Stopky (v případě nejasností se spouštěním se zeptejte dozoru). Stopky si můžete ponechat.
Pinzeta
Špachtlička
Skleněná tyčinka
Keramická dlaždice
Papírové ubrousky
Stříčka
9 plastových "Eppendorfek" v molitanovém stojánku
TLC destička v pytlíku
Plastová stříkačka (100 cm ³) s polypropylenovým filtrem
Pipetovací balónek
14 plastových Pasteurových pipetek se stupnicí
Petriho miska s vyrytým kódem soutěžícího
Byreta
Stojan s držákem
Pipeta (10 cm ³)
2 kádinky (400 cm ³)
Kádinka s hodinovým sklem a filtračním papírem pro TLC
10 kapilár
2 odměrné válce (25 cm ³)
3 Erlenmeyerovy baňky (200 cm ³)
Kádinka (250 cm ³)
2 kádinky (100 cm ³)
Nálevka
Odměrná baňka (100 cm ³)
30 zkumavek ve stojanu*
Indikátorové papírky s barevnou pH stupnicí v pytlíku *
Dřevěný držák na zkumavky *
2 zátky na zkumavky*

* K dispozici pouze pro úlohu 3

Chemikálie

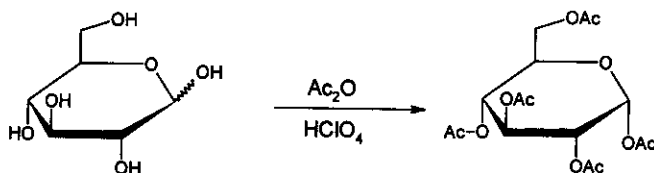
Pro 4-6 soutěžících	R-věty	S-věty
0,025 mol/dm ³ roztok ferroinu	52/53	
0,2 % roztok difenylaminu, (C ₆ H ₅) ₂ NH, v konc. H ₂ SO ₄	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
0,1 mol/dm ³ roztok K ₃ [Fe(CN) ₆]	32	
Varné kamínky (označené Pumice)		
Na každém stole:		
50 mg bezvodého ZnCl ₂ v malé zkumavce (v molitanovém stojánku, označené kódem)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg pentaacetátu β-D-glukopyranosy (označené jako BPAG)		
3,00 g bezvodé glukosy, C ₆ H ₁₂ O ₆ , odvážené v lahvičce		
(CH ₃ CO) ₂ O v Erlenmeyerově baňce (12 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O v lahvičce (10 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH v lahvičce (15 cm ³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH v lahvičce (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO ₄ v CH ₃ COOH v lahvičce (1 cm ³)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 isobutylacetát – isoamylacetát v lahvičce (20 cm ³), označené jako ELUENT	11-66	16-23-25-33
pevný vzorek K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O označený kódem, v malé baničce	32	22-24/25
roztok ZnSO ₄ označený kódem a koncentrací (200 cm ³)	52/53	61
0,05136 mol/dm ³ roztok Ce ⁴⁺ (80 cm ³)	36/38	26-36
1,0 mol/dm ³ H ₂ SO ₄ (200 cm ³)	35	26-30-45
Roztoky vzorků pro úlohu 3 (budou dodány na začátku úlohy 3)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

R- a S-věty

Jednoduché R-věty			
1	Výbušný v suchém stavu	33	Nebezpečí kumulativních účinků
10	Hořlavý	34	Způsobuje poleptání
11	Vysoce hořlavý	35	Způsobuje těžké poleptání
22	Zdraví škodlivý při požití	39	Nebezpečí velmi vážných nevratných účinků
32	Uvolňuje vysoce toxický plyn při styku s kyselinami		
Kombinované R-věty			
20/22	Zdraví škodlivý při vdechování a při požití	36/38	Dráždí oči a kůži
23/24/25	Toxický při vdechování, styku s kůží a při požití	50/53	Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
26/27/28	Vysoce toxický při vdechování, styku s kůží a při požití	52/53	Škodlivý pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
S-věty			
7	Uchovávejte obal těsně uzavřený	30	K tomuto výrobku nikdy nepřidávejte vodu
16	Uchovávejte mimo dosah zdrojů zapálení - Zákaz kouření	33	Proveďte preventivní opatření proti výbojům statické elektřiny
22	Nevdechujte prach	36	Používejte vhodný ochranný oděv
23	Nevdechujte plyny/dýmy/páry/aerosoly	45	V případě úrazu nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc
25	Zamezte styku s očima	60	Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad
26	Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc	61	Zabraňte uvolnění do životního prostředí.
Kombinované S-věty			
24/25	Zamezte styku s kůží a očima	36/37/39	Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít
36/37	Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné rukavice		

Úloha 1

Syntéza pentaacetátu α -D-glukopyranosy



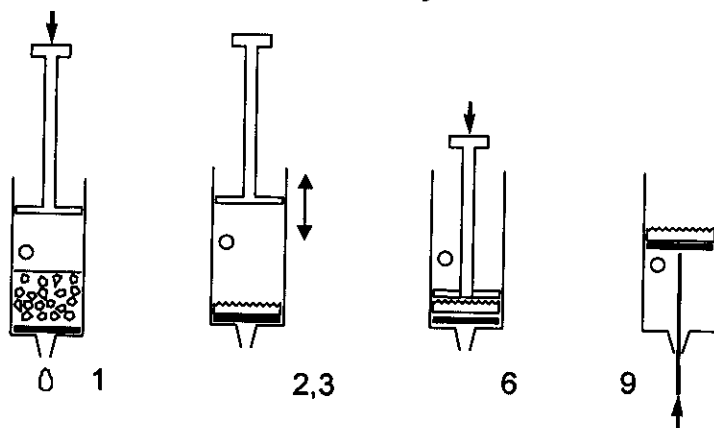
Varování: Při práci s kyselinou octovou a acetanhydridem používejte rukavice. Rozlití těchto chemikálií oznamte dozoru.

Přidejte 12 cm³ kyseliny octové k 12 cm³ acetanhydridu (v Erlenmeyerově baňce) a zamíchejte. Přidejte 3,00 g glukosy (acetanhydrid je v nadbytku). Přidejte Pasteurovou pipetkou 5 kapek 30% roztoku HClO₄ v kyselině octové. Po přidání tohoto katalyzátoru se může roztok značně zahřát.

Za občasných promíchání nechte reagovat 10 min v zakryté baňce. Vlejte reakční směs do 100 cm³ destilované vody v kádince. Třete skleněnou tyčinkou stěny kádinky dokud nezačne roztok krystalizovat. Poté ho nechte krystalizovat 10 min.

Produkt zfiltrujte pomocí plastové stříkačky s polypropylenovým filtrem a propláchněte dvakrát 10 cm³ destilované vody.

Filtrace pomocí plastové stříkačky

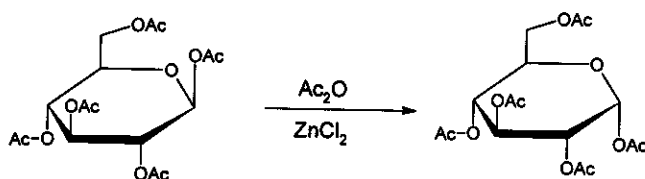


1. Vysuňte píst. Naplňte stříkačku shora suspenzí. Stříkačka může být naplněna nejvýše k postrannímu otvoru. Vpravte píst zpět do ústí stříkačky.
2. Zakryjte postranní otvor prstem a zasuňte píst až těsně nad otvor.
3. Uvolněte postranní otvor a vysuňte píst zpět nahoru. Vyvarujte se nasátí vzduchu přes filtr.
4. Pro úplné odstranění kapaliny několikrát zopakujte kroky 2-3.
5. Zopakujte kroky 1-4, dokud nepřivedete do stříkačky veškerý produkt.
6. Nyní vytlačte pístem zbytek kapaliny z filtračního koláče.
7. Promyjte produkt dvakrát 10 cm³ vody (kroky 1-4).
8. Vytlačte pístem zbytek vody z filtračního koláče.
9. Zakryjte postranní otvor prstem a vytáhněte pomocí pístu filtr i s filtračním koláčem. (Můžete si pomoci opačným koncem špachtličky zespodu stříkačky.)

- a) Vložte produkt do otevřené Petriho misky označené vaším kódem. Ponechte ji na vašem stole. Organizátoři produkt vysuší, zváží a zjistí jeho čistotu.
- b) Vypočítejte teoretický výtěžek (hmotnost) vašeho produktu v gramech. ($M(C) = 12 \text{ g/mol}$, $M(O) = 16 \text{ g/mol}$, $M(H) = 1,0 \text{ g/mol}$).

Syntéza pentaacetátu α -D-glukopyranosy z pentaacetátu β -D-glukopyranosy

Alternativní syntézu pentaacetátu α -D-glukopyranosy lze provést z dobře dostupného pentaacetátu β -D-glukopyranosy. V tomto experimentu budeme studovat kinetiku reakce pomocí tenkovrstvé chromatografie.



Přidejte $1,5 \text{ cm}^3$ acetanhydridu k 50 mg bezvodého ZnCl_2 (předvážený ve zkumavce). Přidejte 100 mg čistého pentaacetátu β -D-glukopyranosy (BPAG) a míchejte, dokud se nerozpustí. Odeberte 3 kapky z této reakční směsi do eppendorfky (plastové mikrozkušavky), přidejte $0,5 \text{ cm}^3$ methanolu a uschovejte.

Vložte zkumavku do vyhřívaného bloku nastaveného na $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (v nejbližší digestoři). Občas promíchejte obsah zkumavky. V průběhu reakce odeberte 3 kapky reakční směsi Pasteurovou pipetou po 2, 5, 10 a 30 min. Ke každému vzorku v eppendorfce přidejte ihned $0,5 \text{ cm}^3$ methanolu pro zastavení reakce.

Pro studium reakční kinetiky naneste jednotlivé vzorky na TLC destičku. Naneste též všechny potřebné referenční látky, které umožní identifikaci skvrn na destičce. Označte skvrny tužkou a vyvíňte destičku v eluentu (isobutylacetát – isoamylacetát 1:1). Zahřejte destičku v digestoři horkovzdušnou pistolí, aby se skvrny zviditelnily (zbarvení je stálé). Potřebujete-li, můžete požádat ještě o druhou destičku, aniž byste ztratili jakékoliv body.

- c) Překreslete destičku na odpovědní list a vložte ji zpět plastového pytlíku, který označíte.
- d) Vysvětlete svá experimentální pozorování zodpovězením otázek na odpovědním listě.

Úloha 2

Poznámka: Pipeta má dvě kalibrační značky. Pro přesné odměření objemu zastavte vypouštění u druhé kalibrační značky. Nevypouštějte všechnu kapalinu z pipety!

Po přidání hexakynoželesnatanu draselného $K_4[Fe(CN)_6]$ k roztoku obsahujícímu zinečnaté ionty se ihned vytvoří nerozpustná sraženina. Vaším úkolem je určit stechiometrické složení sraženiny, která neobsahuje žádnou krystalovou vodu. Srážecí reakce je kvantitativní a natolik rychlá, že může být využita pro titraci. Konec titrace může být určen pomocí redoxního indikátoru. Nejprve však musíte určit koncentraci roztoku hexakynoželesnatanu.

Příprava roztoku $K_4[Fe(CN)_6]$ a stanovení jeho přesné koncentrace

Rozpusťte pevný vzorek $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) v malé Erlenmeyerově baničce a převedte kvantitativně do $100,00$ cm³ odměrné baňky. Odpipetujte $10,00$ cm³ tohoto roztoku hexakynoželesnatanu. Ke každému vzorku přidejte 20 cm³ 1 mol/dm³ kyseliny sírové a dvě kapky roztoku ferroinu. Titrujte $0,05136$ mol/dm³ roztokem Ce^{4+} . Zopakujte titraci podle potřeby. Ce^{4+} je v kyselém roztoku silným oxidačním činidlem a redukuje se na Ce^{3+} .

- Napište do odpovědního listu spotřeby roztoku Ce^{4+} .
- Uveďte chemickou rovnici pro reakci probíhající při titraci. Jaká byla hmotnost vašeho vzorku $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$?

Reakce zinečnatých iontů s hexakynoželesnatanem draselným

Odpipetujte $10,00$ cm³ roztoku hexakynoželesnatanu a přidejte 20 cm³ 1 mol/dm³ kyseliny sírové. Přidejte 3 kapky roztoku indikátoru (difenylamin) a dvě kapky roztoku $K_3[Fe(CN)_6]$. Indikátor funguje pouze v případě, když roztok obsahuje malé množství hexakynoželesnatanu $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titrujte pomalu roztokem zinečnatých iontů. Pokračujte až do modrofialového zbarvení. Titraci zopakujte podle potřeby.

- Uveďte spotřebu roztoku zinečnatých iontů.
- Vysvětlete titraci zodpovězením otázek na odpovědním listě.
- Určete vzorec sraženiny.

Upozornění: Maximální počet bodů není nezbytně udělen za změřené hodnoty přesně odpovídající teoreticky očekávaným výsledkům.

Úloha 3

Upozornění: Se všemi neznámými roztoky zacházejte, jako kdyby byly jedovaté a žíravé. Vylévejte je pouze do připravených odpadních nádob.

Horkovzdušná pistole zahřívá vzduch až na 500 °C. Nemiňte proudem horkého vzduchu na hořlavé materiály a části těla. Pozor na horké ústí pistole.

Před zahříváním kapalin vložte vždy varný kamínek (Pumice) pro zabránění utajeného varu. Nikdy nemiňte ustím zahřívání zkuševky proti lidem.

Dostanete 8 neznámých vodných roztoků. Každý z nich obsahuje pouze jednu látku. Stejný ion se může vyskytnout ve více než jednom roztoku. Každá sloučenina se skládá formálně z jednoho kationtu a jednoho aniontu uvedeného v následujícím seznamu:

Kationty: 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+}

Anionty: 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^-

Můžete použít zkumavky a zahřívání, avšak kromě destilované vody a pH papírků žádná další činidla.

Identifikujte sloučeniny přítomné v roztocích 1-8. Pro některé anionty můžete použít tabulku rozpustností na následujícím listě. Pokud si nejste jisti s přesnou identifikací daného iontu, uveďte alespoň co nejužší výběr možných iontů.

Poznámky:

Neznámé roztoky mohou obsahovat minoritní nečistoty pocházející ze styku se vzduchem. Koncentrace všech roztoků je přibližně 5% (hmotnostních), takže můžete očekávat zřetelné srážení hlavních složek. V některých případech nedochází ke srážení ihned; některé látky mohou po jistou dobu vytvářet přesycené roztoky. Nedělejte proto unáhlené závěry a počkejte vždy raději 1-2 min. Věnujte pozornost všem projevům reakce.

Uvědomte si, že zahřátí urychluje všechny procesy, zvyšuje rozpustnost většiny látek a může započít reakce, které neprobíhají při pokojové teplotě.

Tabulka rozpustností při 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	↓			↓		↓	(Žl)		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO ₂ ⁻	HR				HR			HR		↓ R				HR	↓		0,41 (Žb)	↓ R	↓	↓				↓
NO ₃ ⁻																								↓
F ⁻		0,13		↓	0,5		↓	4,0	1,0	(Bí)	↓	1,4	2,6	↓	1,6	↓						0,16	↓	↓
SO ₄ ²⁻							0,21											0,84	↓	↓		↓	↓	
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	(Bí)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	(Žl)	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	(Bí)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	(Žl)	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1,0	HR	HR		↓	HR		↓	↓	HR	↓	(Žl)	↓	↓	HR	↓	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2,1																		
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0,91	R	R	R		↓ R		
Br ⁻																								
I ⁻											R			↓ R				↓	↓	↓			↓	↓

Prázdné políčko: rozpustná sloučenina

↓: sraženina

R: redoxní reakce při pokojové teplotě

HR: rozpustná sloučenina při pokojové teplotě. Při zahřátí proběhne viditelná reakce (nemusí nezbytně vzniknout sraženina).
Rozpustnosti v g (sloučeniny) / 100 g vody. Jsou udány jen doře známé hodnoty mezi 0.1 a 4.

Sraženiny, jejichž barva se významně liší od zbarvení hydratovaného iontu: (Če) = černá, (Pu) = purpurová, (Bí) = bílá, (Žb) = žluto-bílá, (Žl) = žlutá.

Úloha 1**10% z celkového počtu bodů**

1a	1b	1c	1d	Úloha 1
30	2	12	4	48

a) Výtěžek produktu v gramech zjištěný organizátorem:

b) Vypočítejte teoretický výtěžek produktu v gramech.

Teoretický výtěžek:

c) Do rámečku překreslete vaši vyvinutou TLC destičku a ponechte ji na vašem stole pro vyhodnocení organizátorem.

d) Vysvětlete váš experiment vybráním správné odpovědi.

Acetylace glukosy je exotermickou reakcí.

- a) Ano
 b) Ne
 c) Nelze rozhodnout na základě provedených experimentů

Izomeraci pentaacetátu β -D-glukopyranosy lze použít pro přípravu čistého pentaacetátu α -D-glukopyranosy.

- a) Ano
 b) Ne
 c) Nelze rozhodnout na základě provedených experimentů

Úloha 2 **15% z celkového počtu bodů**

2a	2b	2c	2d	2e	Úloha 2
25	4	25	6	5	65

a) Spotřeby Ce^{4+} :

Průměrná spotřeba (V_1):

b) Chemická rovnice titrace:

Výpočet hmotnosti vzorku:

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

c) Spotřeby roztoku zinku:

Průměrná spotřeba (V_2):

d) Označte správnou odpověď.

Indikátor difenylamin mění své zabarvení na konci titrace, protože

- a) se zvýší koncentrace Zn^{2+}
- b) se sníží koncentrace $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- c) se zvýší koncentrace $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- d) indikátor je uvolněn ze svého komplexu.

Jméno:

Kód: CZE-

Jaká forma indikátoru je přítomna před koncem titrace?

- a) oxidovaná
 b) redukováná
 c) komplex s iontem kovu

Na začátku titrace je redoxní potenciál systému hexakynoželeznatán-hexakynoželezitan nižší než redoxní potenciál indikátoru difenylaminu.

- a) Správně
 b) Špatně

e) Určete vzorec sraženiny. Ukažte váš postup.

Vzorec sraženiny:

Doplněné a vyměněné položky:

Podpis studenta:

Podpis vedoucího:

Jméno: _____

Kód: **CZE-** _____

Úloha 3

15% z celkového počtu bodů

Úloha 3
108

Vyplňte tuto tabulku až tehdy, když jste si jisti se svými závěry.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kation								
Anion								