

40^a Olimpiade
Internazionale della
Chimica

Prova pratica

15 Luglio 2008
Budapest, Hungary

Instruzioni

- Questa prova ha **10** pagine e **5** pagine per il fascicolo delle risposte: (8+4 per le prove 1-2, 2+1 per la prova 3).
- Avete **3 ore** per completare le **prove 1 e 2**. Dopodichè dovete lasciare il laboratorio per una breve pausa durante la quale l'assistente cambia la vostra vetreria e le sostanze chimiche. Quindi avete **2 ore** per eseguire la **prova 3**.
- Iniziate solo quando è dato il segnale d'inizio. Voi dovete smettere di lavorare non appena il comando di fine viene dato dopo ciascuna prova. Un ritardo di tre minuti nell'eseguire ciò porterà all'annullamento della vostra prova sperimentale.
- Seguite le norme di sicurezza date nelle regole del IChO. Quando siete nel laboratorio dovete indossare gli occhiali di sicurezza oppure i vostri occhiali personali se essi sono stati approvati, e usate le propipette di gomma per riempire la pipetta fornita. Usate i guanti quando maneggi i liquidi organici.
- Riceverete **un richiamo** dall'assistente di laboratorio se violerete le regole di sicurezza **una volta**. Alla seconda violazione voi sarete espulsi dal laboratorio con uno zero per l'intera prova sperimentale.
- Non esitate a chiedere al supervisore se avete problemi riguardanti la sicurezza o se avete bisogno di lasciare il laboratorio.
- Usate solo la penna ed il calcolatore che vi sono stati forniti.
- Scrivete il vostro nome ed il vostro codice su ciascun foglio delle risposte. Non provate a separare i fogli.
- Tutti i risultati devono essere riportati nelle aree appropriate dei fascicoli risposta. Tutto ciò che è scritto fuori da esse non sarà valutato. Usate il rovescio dei fogli se avete bisogno di carta per la brutta copia.
- Dovrete riutilizzare parte della vetreria durante la prova. Pulite la vetreria attentamente nel lavandino più vicino a voi.
- Usate i contenitori per i rifiuti riportanti l'etichetta sotto cappa per i liquidi organici, provenienti dalla prima prova e per i liquidi provenienti dalla prova 3.
- Il numero di cifre significative nelle risposte numeriche deve essere conforme alla valutazione degli errori sperimentali. Ogni errore sarà penalizzato, anche se la tua prova pratica è perfetta.
- Non è previsto che i prodotti chimici e la vetreria siano riforniti o rimpiazzati. Ciascun incidente (escludendo il primo, che vi è permesso) sarà penalizzato con la perdita di 1 dei 40 punti previsti per l'intera prova pratica.
- Quando avete terminato una parte della prova, dovete introdurre nella busta ricevuta il fascicolo delle risposte senza sigillare la busta.
- Una versione ufficiale in inglese è disponibile su richiesta solo per chiarire i dubbi.

Apparatus

For common use in the lab:
Heating block preadjusted to 70 °C under the hood
Distilled water (H ₂ O) in jugs for refill
Latex gloves (ask for a replacement if allergic to latex)
Labeled waste containers for Task 1 (organic liquids) and Task 3 (all liquids)
Container for broken glass and capillaries
On each desk:
Goggles
Heat gun
Permanent marker
Pencil and ruler
Stopwatch, ask supervisor about operation if needed. (You can keep it.)
Tweezers
Spatula
Glass rod
Ceramic tile
Paper tissue
Spray bottle with distilled water
9 Eppendorf vials in a foam stand
TLC plate in labeled ziplock bag
Plastic syringe (100 cm ³) with polypropylene filter disc
Pipette bulb
14 graduated plastic Pasteur pipettes
Petri dish with etched competitor code
Burette
Stand and clamp
Pipette (10 cm ³)
2 beakers (400 cm ³)
Beaker and watchglass lid with filter paper piece for TLC
10 capillaries
2 graduated cylinders (25 cm ³)
3 Erlenmeyer flasks (200 cm ³)
Beaker (250 cm ³)
2 beakers (100 cm ³)
Funnel
Volumetric flask (100 cm ³)
30 test tubes in stand*
Indicator paper pieces and pH scale in ziplock bag*
Wooden test tube clamp*
2 plugs for test tubes*

* Only handed out for Task 3

Chemicals

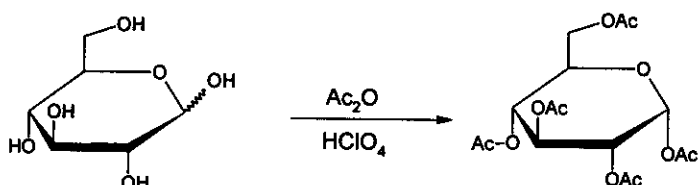
Sets for 4-6 people	R phrases	S phrases
0.025 mol/dm ³ ferroin solution	52/53	
0.2 % diphenylamine, (C ₆ H ₅) ₂ NH solution in conc. H ₂ SO ₄	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
0.1 mol/dm ³ K ₃ [Fe(CN) ₆] solution	32	
Pumice stone		
On each desk:		
50 mg anhydrous ZnCl ₂ in a small test tube (in the foam stand, labeled with code)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg β-D-glucopyranose pentaacetate (labelled as BPAG)		
3.00 g anhydrous glucose, C ₆ H ₁₂ O ₆ , preweighed in vial		
(CH ₃ CO) ₂ O in Erlenmeyer flask (12 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O in vial (10 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH in vial (15 cm ³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH in vial (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO ₄ in CH ₃ COOH in vial (1 cm ³)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 isobutyl acetate – isoamyl acetate in vial (20 cm ³), labeled as ELUENT	11-66	16-23-25-33
solid K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O sample with code in small flask	32	22-24/25
ZnSO ₄ solution labeled with code and concentration (200 cm ³)	52/53	61
0.05136 mol/dm ³ Ce ⁴⁺ solution (80 cm ³)	36/38	26-36
1.0 mol/dm ³ H ₂ SO ₄ solution (200 cm ³)	35	26-30-45
Sample solutions for Task 3 (to be handed out at the start of Task 3)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

Frasi di rischio e sicurezza

Indicazioni di rischi particolari			
1	Esplosivo quando anidro	33	Dannoso da effetti cumulativi
10	Infiammabile	34	Causa ustioni
11	Altamente infiammabile	35	Causa severe ustioni
22	Dannoso se ingoiato	39	Causa danni molto seri ed irreversibili
32	A contatto con acidi concentrati libera gas molto tossici		
Combinazione di rischi particolari			
20/22	Dannoso per inalazione ed ingestione	36/38	Irritante per gli occhi e la pelle
23/24/25	Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione	50/53	Molto tossico per gli organismi acquatici, può causare effetti dannosi a lungo termine per l'ecosistema acquatico
26/27/28	Molto tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione	52/53	Dannoso per gli organismi acquatici, può causare effetti dannosi a lungo termine per l'ecosistema acquatico
Precauzioni di sicurezza			
7	Conservare i contenitori accuratamente chiusi	30	Non aggiungere acqua a questo prodotto
16	Tieni lontano da fonti d'innesco. Non fumare	33	Fai attenzione alle scariche statiche
22	Non inalare polveri	36	Indossa un abbigliamento protettivo
23	Non inalare fumi/vapori	45	In caso di incidente se non ti senti bene chiedi immediatamente l'intervento medico (mostra se possibile l'etichetta)
25	Evitare il contatto con gli occhi	60	Questo materiale e/o il suo contenitore deve essere classificato come un materiale a rischio
26	In caso di contatto con gli occhi lava immediatamente con acqua e richiedi l'intervento medico	61	Non disperdere nell'ambiente.
Combinazioni di consigli di prudenza			
24/25	Evitare contatto con la pelle e gli occhi	36/37/39	Indossa indumenti protettivi adeguati, guanti e protezione oculare e facciale.
36/37	Indossa un abbigliamento protettivo e guanti		

Prova 1

Sintesi dell' α -D-glucopiranosio pentacetato

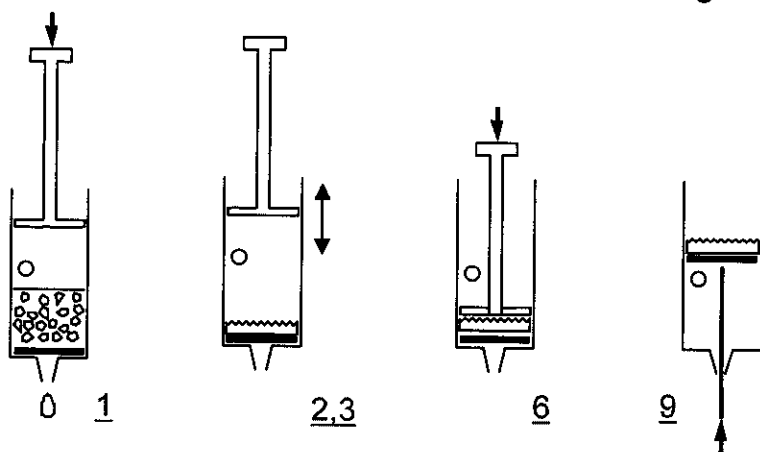


Attenzione: usa i guanti quando maneggi acid acetico e anidride acetica. Avverti i superiori se rovesci uno dei due.

Aggiungi cautamente l'acido acetico glaciale (12 cm³) all'anidride acetica che è stata fornita in una beuta (12 cm³), quindi aggiungi il glucosio (3.00 g); l'anidride acetica è in eccesso. Con una pipetta-Pasteur aggiungi alla soluzione 5 gocce di una soluzione di HClO₄ in acido acetico (al 30%). All'aggiunta di questo catalizzatore la soluzione può scaldarsi in modo considerevole.

Copri e lascia riposare la miscela per 10 minuti agitandola di tanto in tanto. Poni in un becker 100 cm³ di acqua e quindi versa in esso la miscela di reazione. Gratta le pareti del becker con la bacchetta di vetro per iniziare una evidente cristallizzazione e lasciala completare per 10 minuti. Filtra e lava il prodotto con acqua (2x10 cm³), usando la siringa in cui hai introdotto il disco filtrante poroso di polipropilene.

Operazioni di filtrazione mediante l'uso della siringa di plastica.

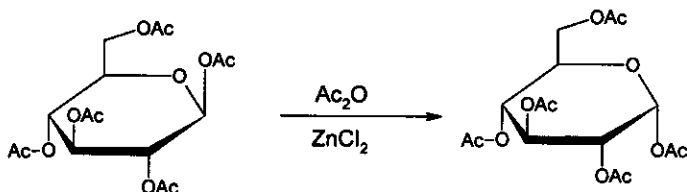


1. Togli il pistone dalla siringa. Riempi la siringa dall'alto con la sospensione da filtrare. La siringa può essere riempita fino al foro presente. Rimetti il pistone nella siringa.
2. Con il tuo dito chiudi il foro e comprimi il pistone oltre il buco.
3. Apri il foro e toglì il pistone. Non aspirare aria attraverso il filtro
4. Ripeti le operazioni 2 e 3 volte per eliminare tutta la fase liquida.
5. Ripeti le operazioni 1-4 finchè non hai riportato sul filtro tutto il prodotto solido
6. Comprimi il pistone contro il filtro per eliminare tutto il liquido.
7. Lava il prodotto con acqua (2 volte con 10 cm³) ripetendo le operazioni dei punti 1-4.
8. Comprimi di nuovo il pistone contro il prodotto sul filtro ed elimina l'acqua.
9. Chiudi il foro con il dito ed estrai il pistone facendo venir fuori prodotto e filtro (aiutati alla fine con la spatolina)

- a) Riponi il tuo prodotto nella capsula di Petri che deve riportare il tuo codice. Lascialo sul tuo banco. Gli organizzatori lo seccheranno, lo peseranno valutandone la purezza.
- b) Calcola la resa teorica (in massa) del tuo prodotto in g. (assumi che $M(C) = 12$ g/mol, $M(O) = 16$ g/mol, $M(H) = 1.0$ g/mol)

Sintesi dell' α -D-glucopiranosio pentacetato dal β -D-glucopiranosio pentacetato

Una sintesi alternativa dell' α -D-glucopiranosio pentacetato parte dal, facilmente disponibile β -D-glucopiranosio pentacetato. In questo esperimento noi studieremo la cinetica della reazione mediante cromatografia su strato sottile (TLC).



Nella provetta contenente $ZnCl_2$ anidro prepesato (50 mg) aggiungi anidride acetica (1.5 cm^3). Aggiungi ora il β -D-glucopiranosio pentacetato puro (BPAG, 100 mg) ed agita finché tutto è sciolto. Poni tre gocce della soluzione in un contenitore di plastica Eppendorf, aggiungi metanolo (0.5 cm^3) e tieni il campione da parte.

Poni la provetta di reazione nella piastra riscaldante forata più vicina al tuo banco di lavoro. Il blocco è preriscaldato a $70^\circ C$. Miscela il contenuto della provetta di tanto in tanto. Durante lo svolgimento della reazione preleva tre gocce di campione dalla miscela di reazione usando una diversa pipetta Pasteur e ponendole in un diverso contenitore di plastica Eppendorf. Fai questo dopo 2, 5, 10 e 30 minuti dall'inizio. Appena prelevato ciascun campione, aggiungi ad esso metanolo (0.5 cm^3) per bloccare la reazione nell'Eppendorf.

Predisponi la lastrina per TLC per studiare la cinetica di reazione mediante i campioni raccolti. Usa ogni composto di riferimento necessario per identificare le macchie sulla lastrina. Indica il punto di deposizione delle macchie con la matita e sviluppa la lastrina usando l'eluente che è formato da una soluzione di acetati di isobutile e di isoamile (1:1). Scalda bene la lastrina sviluppata con una pistola termica (posto sotto cappa!) per sviluppare le macchie (il colore è stabile). Puoi chiedere una seconda lastrina, per chiarire eventuali dubbi, senza ricevere alcuna penalità.

- c) Riproduci la tua lastrina finale sul foglio delle risposte e riponila nella bustina di plastica etichettata.
- d) Interpreta il tuo risultato sperimentale rispondendo alle domande del foglio risposte.

Prova 2

Aiuto: la pipetta di vetro è a due tacche. Fermati alla seconda tacca per prelevare l'esatto volume. Non lasciar cadere la soluzione oltre la seconda tacca.

Quando l'esacianoferrato(II) di potassio $K_4[Fe(CN)_6]$ è aggiunto ad una soluzione contenente ioni zinco si forma immediatamente un precipitato insolubile. La tua prova consiste nel trovare la composizione stechiometrica del precipitato che non contenga acqua di cristallizzazione.

La reazione di precipitazione è quantitativa e così veloce che può essere usata come una titolazione. Il punto finale può essere determinato usando un indicatore redox, ma prima bisogna determinare la concentrazione dell'esacianoferrato(II) di potassio.

Preparazione della soluzione di $K_4[Fe(CN)_6]$ e determinazione della sua esatta concentrazione.

Sciogli in acqua il campione solido di $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422.41$ g/mol) presente nella beutina e trasferiscilo quantitativamente nel matraccio da $100,00$ cm³, portando a volume. Da questa soluzione di esacianoferrato(II) di potassio, preleva una porzione da $10,00$ cm³. Aggiungi acido solforico (20 cm³ 1 mol/dm³) e due gocce dell'indicatore ferroina prima di iniziare la titolazione. Effettua la titolazione usando la soluzione di Ce^{4+} (0.05136 mol/dm³). Ripeti la titolazione quante volte è necessario.

Il Cerio(IV) è un forte ossidante in condizioni acide dove forma $Ce(III)$.

- Riporta i volumi delle soluzioni consumate di Ce^{4+} .
- Scrivi l'equazione della reazione di titolazione. Quale era la massa del tuo campione di $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$?

Reazione tra ioni zinco ed esacianoferrato(II) di potassio.

Prendi una porzione della soluzione madre di esacianoferrato(II) ($10,00$ cm³) ed aggiungi acido solforico (20 cm³ 1 mol/dm³). Aggiungi tre gocce della soluzione di indicatore (difetilammia) e due gocce della soluzione comune di $K_3[Fe(CN)_6]$. Infatti, l'indicatore funziona solo se il campione contiene una piccola quantità di esacianoferrato(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Inizia la titolazione con la soluzione di ioni zinco. Continua fino alla comparsa di un colore blu violetto. Ripeti la titolazione quante volte è necessario.

- Riporta i volumi della soluzione di ioni zinco usati.
- Interpreta la titolazione rispondendo alle domande presenti sul testo risposte.
- Determina la formula del precipitato.

Attenzione: I migliori punteggi non sono necessariamente attribuiti ai risultati numericamente più vicini a quelli teorici.

Prova 3

Attenzione: manipola tutte le soluzioni sconosciute come se fossero tossiche e corrosive. Smaltiscile solo negli appropriati contenitori per rifiuti. Le pistole termiche soffiano aria calda (fino a 500°C). Non dirigere i flussi verso materiali combustibili o persone. Stai attento con le parti calde.

Aggiungi sempre un pezzo di pomice nei liquidi prima di scaldarli per evitare una ebollizione improvvisa. Non rivolgere mai l'apertura di un provetta verso una persona.

Tu hai otto soluzioni acquose di composizione sconosciuta.

Ciascuna soluzione contiene un solo composto.

Lo stesso ione può comparire in più di una soluzione.

Ogni composto è formato da un solo tipo di cationi ed un solo tipo di anioni di quelli compresi nelle seguenti liste:

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^-

Tu hai a disposizione provette e relative piastre riscaldanti, ma non hai ulteriori reagenti, escluso l'acqua distillata e cartina indicatrice di pH.

Identifica i composti nelle soluzioni 1-8. Per alcuni degli anioni, tu puoi usare la tabella di solubilità nella pagina successiva. Se non sei in grado di identificare uno ione esattamente, riporta le alternative che tu ritieni più probabili.

Richiami:

Le soluzioni a composizione incognita possono contenere piccole impurezze derivanti dall'esposizione all'aria. La concentrazione di tutte le soluzioni è circa del 5% in massa, pertanto ti puoi aspettare la formazione di precipitati evidenti solo dai componenti principali. In alcuni casi la precipitazione non è immediata; alcune sostanze possono rimanere in soluzione in condizioni di sovrasaturazione per un intervallo di tempo. Non trarre conclusioni negative troppo presto, decidi solamente dopo 1-2 minuti se necessario. Guarda sempre attentamente per ogni indizio di reazione.

Tieni presente che il riscaldamento accelera tutti i processi chimici, aumenta di solito la solubilità di molte sostanze e può innescare reazioni che non hanno luogo a temperatura ambiente.

Tabella di solubilità a 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)	↓	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		↓ (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)

Casella vuota: Composto solubile

↓: Composto insolubile

R: Reazione Redox a temperatura ambiente

HR: Solubile a temperature ambiente. Per riscaldamento da luogo ad una reazione con un effetto evidente (che non è necessariamente un precipitato). Solubilità in g di sostanza / 100 g di acqua. Sono riportati solo i valori noti con accuratezza tra 0.1 e

4.

Precipitati di colore notevolmente diverso da quello dei loro ioni in soluzione acquosa: (B) = nero, (P) = porpora, (W) = bianco, ((Y)) = giallo pallido, (Y) = giallo.

Nome:

Code: ITA-

Prova 1

10% del totale

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

a) Resa del prodotto in g, misurata dall'organizzatore:

b) Calcola la resa teorica del tuo prodotto in g.

Resa teorica:

c) Riproduci la tua lastrina TLC sviluppata e lasciala sul tuo banco per essere valutata.

Nome:

Code: ITA-

d) **Interpreta il tuo esperimento** scegliendo la risposta corretta.

Indica se la reazione di acetilazione del glucosio è esotermica.

- a) Sì
- b) No
- c) Non è possibile decidere sulla base di questi esperimenti.

Indica se la reazione di isomerizzazione del β -D-glucopiranosio pentaacetato può essere usata per la preparazione dell' α -D-glucopiranosio pentaacetato puro.

- a) Sì
- b) No
- c) Non è possibile decidere sulla base di questi esperimenti

Nome:

Code: ITA-

Prova 2

15 % del totale

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

a) Consumo di Ce^{4+} :

Media dei volumi usati (V_1):

b) Equazione della reazione di titolazione:

Calcolo della massa del campione:

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

c) Consumo della soluzione di ioni zinco:

Media dei volumi usati (V_2):

d) Indica la risposta corretta.

Indica perchè l'indicatore a base di difenilammina cambia colore al punto finale:

- a) perchè la concentrazione di ioni Zn^{2+} aumenta
- b) perchè la concentrazione di ioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ diminuisce
- c) perchè la concentrazione di ioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ aumenta
- d) perchè l'indicatore è liberato dal suo complesso

Nome:

Code: ITA-

Quale forma dell'indicatore è presente prima del punto finale?

- a) Ossidata
- b) Ridotta
- c) Complessata con uno ione metallico

Indica se all'inizio della titolazione il potenziale di ossidoriduzione della coppia esaciano ferrato(II)/ esaciano ferrato(III) è inferiore di quello dell'indicatore redox della difenilammina.

- a) Vero
- b) Falso

e) Determina la formula del precipitato. Riporta i tuoi ragionamenti

Formula del precipitato:

Vetreteria o reagenti rimpiazzati:

Firma dello studente:

Firma del supervisore:

Nome:

Code: ITA-

Prova 3

15 % del totale

Prova 3
108

Riporta in questa tabella le tue attribuzioni solo quando sei sicuro e convinto.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Catione								
Anione								