

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17
Krajské kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 40 bodov (111 pb (pomocných bodov), 1 pb = 0,3604 b
Doba riešenia: 210 minút

Úloha: Stanovte hmotnosť kyseliny šťaveľovej a šťaveľanu draselného vo vzorke (hmotnosti v mg)

Materiál:

100 cm³ roztoku HCl známej koncentrácie (0,1 mol.dm⁻³)

– presná hodnota je X,XXX mol.dm⁻³

250 cm³ roztoku KMnO₄ neznámej koncentrácie (asi 0,01 mol.dm⁻³)

250 cm³ roztoku kyseliny šťaveľovej neznámej koncentrácie (asi 0,05 mol.dm⁻³)

250 cm³ roztoku NaOH neznámej koncentrácie (asi 0,1 mol.dm⁻³)

Spoločné roztoky:

Indikátorové roztoky metylčerveň, fenolftaleín resp. tymolftaleín, Tashiro, brómtymolová modrá

Roztok kyseliny sírovej ($w = 0,34$). Roztok použite len pri tých titráciách, kde je to potrebné. V týchto prípadoch použite 2 cm³ roztoku a pridajte ho priamo do titračnej banky.

Roztok CaCl₂ neutralizovaný na metylčerveň. Roztok použite len pri tých titráciách, kde je to potrebné. V týchto prípadoch použite 10 cm³ roztoku a pridajte ho priamo do titračnej banky.

Laboratórne pomôcky: 25 cm³ byreta, nedelené pipety 10-20-25 cm³, titračné banky, kadičky, byretový lievik, vhodný ohrev, handrička na držanie horúceho skla, kvapkadlá, filtračný papier/papierová vata

Úlohy:

1. Pomocou roztoku HCl so známou koncentráciou stanovte presnú koncentráciu roztoku NaOH.
2. Pomocou roztoku NaOH so známou koncentráciou stanovte presnú koncentráciu roztoku kyseliny šťaveľovej.
3. Pomocou roztoku kyseliny šťaveľovej so známou koncentráciou stanovte koncentráciu roztoku KMnO_4 .
4. Stanovte hmotnosť šťaveľanov v dodanej vzorke podľa nasledujúceho postupu:
Dodaný roztok doplňte v odmernej banke na objem 250 cm^3 .
 - 4a. Urobte manganometrickú titráciu (odber na jednu titráciu je $10,00 \text{ cm}^3$)
 - 4b. Urobte acidobázickú titráciu (odber na jednu titráciu je $20,00 \text{ cm}^3$)
5. Vypočítajte všetky potrebné presné koncentrácie dodaných roztokov
6. Vypočítajte hmotnosť kyseliny šťaveľovej (výsledok uďte v mg) a hmotnosť šťaveľanu draselného (výsledok uďte v mg) v dodanom neznámom roztoku.

Pri výpočtoch použite nasledujúce hodnoty relatívnych molekulových hmotností.

M_r (kyselina šťaveľová) = 90,03 (126,07 – dihydrát)

M_r (šťaveľan draselný) = 166,22 (184,21 – monohydrát)

Poznámky:

- V odpovedovom hárku stručne opíšte váš postup v jednotlivých stanoveniach. Významné kroky postupu stručne zdôvodnite, napíšte príslušné chemické rovnice, ak na uvedenie postupu nie je dostatok miesta, napíšte ho na druhú stranu hárka a zrozumiteľne označte
- Zdôvodnite vami zvolený indikátor a vami zvolené odoberané objemy roztokov na titrácie (v prípade potreby po prvej-orientačnej titracii upravte titrované množstvo). Urobte minimálne dve, optimálne tri relevantné opakované titrácie.
- Uvedte zrozumiteľne výpočty, stačí vzorový výpočet, ak na uvedenie výpočtu nie je dostatok miesta, napíšte ho na druhú stranu hárka a zrozumiteľne označte
- Používajte správny zápis numerických hodnôt!

V prípade, že v niektorej časti úloh samostatne nedokážete navrhnúť postup činnosti, požiadajte dozor o poskytnutie doplňujúceho textu. Za riešenie príslušnej časti podúlohy v odpovedovom hárku vám nebudú pridelené body.

PRAKTICKÁ ČASŤ – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – šk. rok 2016/2017

Krajské kolo

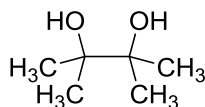
Matej Žabka, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

Príprava pinakolónu: pinakolový prešmyk

V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť pinakolón z východiskového diolu – pinakolu kyslo katalyzovaným pinakolovým prešmykom.



pinakol

Materiál a pomôcky:

2x 100 ml a 2x 25 alebo 50 ml guľatá banka so zábrusom, Liebigov chladič, 2x 50 ml kadička alebo Erlenmeyerova banka, 25 ml odmerný valec, 50 ml oddeľovací lievnik, 2 skúmavky, Pasteurove pipety, savička, kruh, filtračný papier, filtračný lievnik, olejový alebo pieskový kúpeľ, teplomer, hadice, svorky, lapáky, stojan, lyžička, elektrický varič (alebo magnetické miešadlo so zahrievaním), varné kamienky (alebo magnetické miešadielko), nožnice, vata, alobal, ochranné okuliare, ochranné rukavice.

Chemikálie

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
pinakol, 5,00 g v 100 ml banke	315	-
3 M vodný roztok kyseliny sírovej, v sklenej fľaši	290, 314	280, 305+351+338, 310
Lucasovo činidlo (chlorid zinočnatý v kys. chlorovodíkovej), v označenej nádobe	290, 314, 315, 319, 335, 411	261, 280, 305+351+338, 310
chlorid sodný, v pôvodnej nádobe	-	-
síran sodný bezvodý, v pôvodnej nádobe	-	-

* - zdroj: karty bezpečnostných údajov na <http://www.sigmaaldrich.com>

Výstražné upozornenia (H-vety)

- H 290** Môže byť korozívna pre kovy.
H 302 Škodlivý po požití.
H 314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.
H 315 Dráždi kožu.
H 319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.
H 335 Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
H 400 Veľmi toxický pre vodné organizmy.
H 411 Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 273** Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
P 261 Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
P 280 Noste ochranné rukavice/ochranný odev/ochranné okuliare/ochranu tváre.
Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
P 301/312/320 PO POŽITÍ: Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára. Vypláchnite ústa.
P 305/351/338 PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstaňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
P 310 Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.

Postup:

Do 100 ml banky s guľatým dnom upevnenej v lapáku s 5,00 g pinakolu (alebo zodpovedajúceho množstva hexahydrátu pinakolu) pridajte pomocou odmerného valca 25 ml 3 M vodného roztoku kyseliny sírovej. Do banky pridajte varné kamienky, banku umiestnite do olejového alebo pieskového kúpeľa, nasadte Liebigov chladič s teplomerom, pustite vodu (proti smeru kondenzujúcich pár) a zapnite zahrievanie. Pre urýchlenie destilácie obaľte zábrus na destilačnej banke a tubus chladiča z vonkajšej strany vatou a alobalom. Oddestilujte cca ½ obsahu banky do predlohy (100 ml banka). Do destilátu potom pridajte 2 g NaCl a zamiešajte. Destilát potom opatrne prelejte do oddeľovacieho lievika, vypustite spodnú (vodnú) vrstvu do kadičky a vrchnú (organickú) vylejte do suchej kadičky. K organickej vrstve v kadičke pridajte 1 g bezvodého síranu sodného. Zmes premiešajte, nechajte stáť 10 min a prefiltrujte ju do suchej 25 alebo 50 ml guľatej banky.

Destilácia produktu:

Do banky so surovým produktom pridajte varné kamienky (alebo miešadielko), banku umiestnite do olejového alebo pieskového kúpeľa, nasadte Liebigov chladič s teplomerom, pustite vodu (proti smeru kondenzujúcich pár) a zapnite zahrievanie. Do vopred odváženej banky oddestilujte frakciu s teplotou varu približne 100 – 110 °C. Odvážte banku s produktom.

Dôkazová reakcia s Lucasovým činidlom:

Do skúmavky s 2 – 3 kryštálkami východiskovej látky pridajte Pasteurovou pipetou cca 1 ml činidla, dobre premiešajte a pozorujte. Dôkazovú reakciu vykonajte aj s produktom.

Príprava Lucasovho činidla (vykoná dozor): 13,6 g bezvodého chloridu zinočnatého sa rozpustí v 10,5 ml konc. kyseliny chlorovodíkovej.

Poznámky

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia. Pri práci používajte tiež ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Úloha 1 (8 b)

- a) Uvedte hmotnosť získaného produktu v g.
- b) Uvedte pozorovania dôkazových reakcií a stručne zdôvodnite.

Úloha 2 (1,2 b)

- a) Napíšte reakčnú schému prípravy pinakolónu.
- b) Pomenujte východiskovú látku a produkt systémovým názvom.

Úloha 3 (1,2 b)

- a) Vypočítajte teoretický výťažok produktu v g.
- b) Vypočítajte experimentálny výťažok produktu v %.

Úloha 4 (0,4 b)

Odpovedzte na nasledujúce otázky týkajúce sa tejto praktickej úlohy:

- a) Vysvetlite princíp destilácie s vodnou parou.
- b) Prečo sa do destilátu pridal NaCl?

Úloha 5 (1,0 b)

Napíšte mechanizmus pinakolového prešmyku.

Úloha 6 (1,3 b)

a) Priradíte k východiskovej látke a produktu nasledujúce ^1H NMR a IČ spektrá, zdôvodnite svoj výber a priradíte v ^1H NMR spektrách signály jednotlivým atómom vodíka a vybrané pásy v IČ spektrách charakteristickým vibráciám chemických väzieb:

Zlúčenina A: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 2,14 (s, 3H), 1,15 (s, 9H); IČ (cm^{-1}): 1708.

Zlúčenina B: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 2,40 (široký s, 2H), 1,23 (s, 12H); IČ (cm^{-1}): 3400 (široký signál), 1150.

Pozn.: s (singlet).

b) Ako by ste tieto zlúčeniny rozlíšili na základe ^{13}C NMR spektier?

Úloha 7 (1,1 b)

Napíšte všetky možné produkty kyslo katalyzovaných pinakolových prešmykov:

a) bi(1,1'-cyklopentán)-1,1'-diolu;

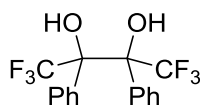
b) 1-(difenylhydroxymetyl)cyklopentán-1-olu;

V b) znázorníte, ktorý produkt bude prevládať a stručne zdôvodnite.

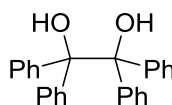
Úloha 8 (0,8 b)

a) 1,1-Difenyl-2-metylpropán-1,2-diol vykazuje zaujímavú reaktivitu: v prítomnosti kys. sírovej pri 0 °C vzniká produkt pinakolového prešmyku **A**, ale v prítomnosti acetanhydridu a katalytického množstva kys. sírovej vzniká izomérny produkt *semipinakolového* prešmyku **B**. Napíšte štruktúry produktov **A** a **B** a stručne zdôvodnite.

b) Jedna zo zlúčenín **C** a **D** reaguje rýchlejšie a za miernejších reakčných podmienok ako pinakol, naopak druhá v kyslom prostredí nereaguje vôbec. Stručne zdôvodnite pozorovanú reaktivitu.



C



D