

Четврта Српска хемијска олимпијада

Београд, 26.-27. маја 2017.

Није било лако стићи овамо



NIS
GAZPROM NEFT



”...Добро дошли. Честитам. Одушевљен сам због тога што сте успели да дођете. Знам да није било лако стићи овамо. Заправо, претпостављам да је било и мало теже него што појмите. За почетак, да бисте сада били овде, билиони лебдећих атома морали су некако да се прикупе на сложен и необично обвезујући начин да би вас створили. То је тако специјализован и посебан аранжман да никада раније није био опробан и постојаће само једном, овај пут. Много наступајућих година (надамо се) те мајушне честице беспоговорно ће учествовати у свим тим милијардама умешних, кооперативних напора неопходних да останете нетакнути и да искусите крајње пријатно, али генерално потцењено стање познато као постојање...”

Бил Брајсон, Кратка историја безмало свачега

1																	18					
1 1,00794 H 0,28																	2 4,00260 He 1,40					
2																	13	14	15	16	17	
3 6,941 Li	4 9,01218 Be											5 10,811 B 0,89	6 12,011 C 0,77	7 14,0067 N 0,70	8 15,9994 O 0,66	9 18,9984 F 0,64	10 20,1797 Ne 1,50					
11 22,9898 Na	12 24,3050 Mg											13 26,9815 Al	14 28,0855 Si 1,17	15 30,9738 P 1,10	16 32,066 S 1,04	17 35,4527 Cl 0,99	18 39,948 Ar 1,80					
19 39,0983 K	20 40,078 Ca	21 44,9559 Sc	22 47,867 Ti 1,46	23 50,9415 V 1,33	24 51,9961 Cr 1,25	25 54,9381 Mn 1,37	26 55,845 Fe 1,24	27 58,9332 Co 1,25	28 58,6934 Ni 1,24	29 63,546 Cu 1,28	30 65,39 Zn 1,33	31 69,723 Ga 1,35	32 72,61 Ge 1,22	33 74,9216 As 1,20	34 78,96 Se 1,18	35 79,904 Br 1,14	36 83,80 Kr 1,90					
37 85,4678 Rb	38 87,62 Sr	39 88,9059 Y	40 91,224 Zr 1,60	41 92,9064 Nb 1,43	42 95,94 Mo 1,37	43 (97,905) Tc 1,36	44 101,07 Ru 1,34	45 102,906 Rh 1,34	46 106,42 Pd 1,37	47 107,868 Ag 1,44	48 112,41 Cd 1,49	49 114,818 In 1,67	50 118,710 Sn 1,40	51 121,760 Sb 1,45	52 127,60 Te 1,37	53 126,904 I 1,33	54 131,29 Xe 2,10					
55 132,905 Cs	56 137,327 Ba	57-71 La-Lu	72 178,49 Hf 1,59	73 180,948 Ta 1,43	74 183,84 W 1,37	75 186,207 Re 1,37	76 190,23 Os 1,35	77 192,217 Ir 1,36	78 195,08 Pt 1,38	79 196,967 Au 1,44	80 200,59 Hg 1,50	81 204,383 Tl 1,70	82 207,2 Pb 1,76	83 208,980 Bi 1,55	84 (208,98) Po 1,67	85 (209,99) At	86 (222,02) Rn 2,20					
87 (223,02) Fr	88 (226,03) Ra 2,25	89-103 Ac-Lr	104 (261,11) Rf	105 (262,11) Db	106 (263,12) Sg	107 (262,12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo					

Опште упутство:

Експериментални део такмичења се састоји из три практична задатка:

1. Одређивање стехиометрије реакције салицилне киселине и брома
2. Неорганска квалитативна анализа
3. Синтеза комплекса метал-ацетилацетонат и одређивање састава добијеног комплекса

Пре почетка рада на другим задацима, потребно је да припремите узорке за први задатак, а које ћете титровати након истека барем 30 минута од њихове припреме. За време док узорци стоје, можете решавати теоријска питања у оквиру тог задатка или кренути са израдом другог задатка.

Узорак	Слепа проба	а)	б)	в)	г)	д)	ђ)	е)	ж)	Укупно	
50	30	2	2	2	1	1	6	1	5	100	13 %

1. Одређивање стехиометрије реакције салицилне киселине и брома

Терапеутска ефикасност екстракта коре врбе која садржи салицин (гликозид салицилне киселине) је позната скоро 2000 година. Салицилна киселина и салицилати у биљкама играју централну улогу у активирању одбрамбеног одговора у случају напада патогена. Распрострањеност салицилата у биљкама је омогућила њихово лако добијање екстракцијом биљног материјала. Натријум-салицилат је у прошлости, чак пре 120 година, често коришћен у терапији реуматских болести, а аспирин, који нема непријатан слadak укус салицилата, регистрован је као лек 1899. године. Биле су потребне још 72 године док Вејн (1971) није показао да је „инхибиција синтезе простагландина механизам дејства лекова сродних аспирину“. Данас се натријум-салицилат (натријум-2-хидроксibenзоат) у медицини користи као аналгетик, антипиретик и нестероидни антиинфламаторни лек. Терапија натријум-салицилатом прописује се пацијентима који су осетљиви на аспирин.

Аналитичка метода за одређивање садржаја натријум-салицилата у лековима заснива се на индиректној јодометријској титрацији. У овом задатку бавићете се испитивањем стехиометрије реакције салицилата и брома користећи поменућу аналитичку методу.

Експеримент:

Важне напомене: Пре почетка рада, како би се садржај суда заштитио од светлости, потребно је обавити алуминијумском фолијом ерленмајере (четири ерленмајера са стакленим затварачима, запремине 250 cm³). Паралелно се припремају два узорка за титрацију натријум-салицилата и две следеће пробе (видети доле).

Припрема узорака:

У епендорфу, мали пластични суд са поклопцем, налази се узорак натријум-салицилата за анализу. Садржај епендорфа истрести у нормални суд (100 cm³) кроз мали стаклени левак. Унутрашњост епендорфа и левак испрати више пута са по мало дестиловане воде. Након што сте квантитативно пренели (целокупну количину) у нормални суд, узорак растворити и разблажити до црте дестилованом водом. У два претходно припремљена ерленмајера (обавијена фолијом), одмерити пипетом узорак (проба) раствора натријум-салицилата запремине 10,0 cm³, додати 25,0 cm³ раствора 0,0200 mol/dm³ калијум-бромата, који у 1 dm³ садржи 15 g калијум-бромида, и, на крају, пажљиво, уз повремено мешање, укапати 10 cm³ раствора сумпорне киселине концентрације 1 mol/dm³. Одмах након додатка киселине ерленмајер затворити стакленим запушачем (издвајају се токсичне мрке паре!) и оставити да стоји 30 минута уз повремено мућкање.

Припрема слепих проба:

Слепа проба се припрема на исти начин као и узорци за титрацију, сем што се уместо раствора узорка натријум-салицилата додаје иста запремина дестиловане воде. За одмеравање воде, користите пипету, више пута испрану дестилованом водом, којом сте претходно одмеравали раствор салицилата. Потребно је припремити две слепе пробе.

Титрација:

Након 30 минута стајања, у пробу додати пуну кашичицу (око 5 g) чврстог калијум-јодида у једној порцији. Затим, брзо, поново затворити ерлемајер и промешати садржај, да би се у потпуности растворио и изреаговао додати јодид. Скинути фолију, па припремљену пробу титровати раствором натријум-тиосулфата концентрације $0,1037 \text{ mol/dm}^3$. На почетку титрације, раствор са суспендованим талогом је браон обојен. Током титрације долази до његовог обезбојавања. Пред крај титрације, раствор изнад пахуљастог талог је бледожуте боје. За завршну тачку титрације узмите онај тренутак када раствор постане потпуно безбојан. Забележите утрошену запремину натријум-тиосулфата у доле дату табелу.

	Број пробе	Маса узорка (g)	Утрошено $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (cm^3)
Проба	1		
	2		
Слепа проба	1	-	
	2	-	

Питања:

а) Закишељавање проба узрокује издвајање мрких пара. Од чега оне потичу? Напишите једначину одговарајуће хемијске реакције.

б) Неопходно је титровати слепу пробу. Један од разлога је тај што раствор тиосулфата није стабилан при ниским рН вредностима. Напишите реакцију која се одвија при тим условима. Како то утиче на потрошњу тиосулфата при титрацији (да ли је повећава или смањује)?

в) Наведите још барем један разлог за неопходност титрације слепе пробе. Да ли се неки други реагент губи у току реакције?

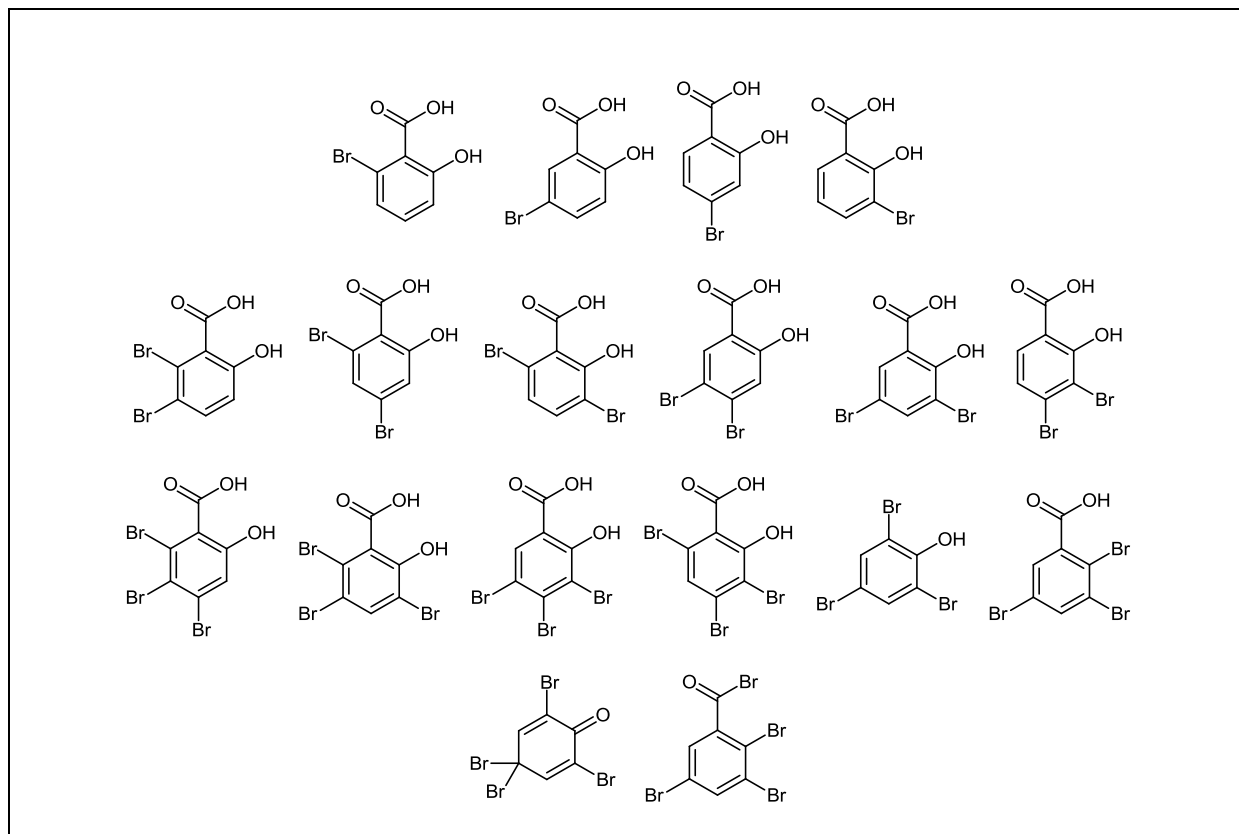
г) Зашто приликом додатка калијум-јодида боја реакционе смеше постаје тамно браон? Напишите једначину ове реакције.

д) Напишите једначину реакције која се одиграва приликом титрације раствором натријум-тиосулфата.

ђ) Изведите општи израз за израчунавање моларног односа у коме реагују бром и салицилат, ако сте утрошили $V_1 \text{ cm}^3$ тиосулфата на титрацију узорка салицилата масе m , односно $V_2 \text{ cm}^3$ за титрацију слепе пробе.

е) На основу потрошње тиосулфата за узорке и слепе пробе (определите се за једну од вредности или израчунајте средњу вредност), израчунати у ком стехиометријском односу реагују салицилат и бром.

ж) У реакцији брома са салицилном киселином образује се бели пахуљичасти талог (једињење **A**). Које од понуђених структурних формула (заокружити формулу) могу да одговарају структури једињења **A** или неком од међупроизвода који воде до тог једињења?



Практични задатак 2

Укупно 13,5 % поена, сваки јон по 0,75

Неорганска квалитативна анализа

У овој вежби ћете доказати природу девет соли користећи ограничен избор реагенаса. У обзир долазе катјони: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Na^+ и K^+ , а од анјона: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и CO_3^{2-} . Једна од соли је двогуба со. На располагању су вам све хемикалије који се налазе на радном месту.

Решење

1 =

2 =

3 =

4 =

5 =

6 =

7 =

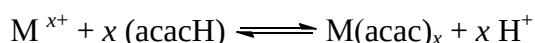
8 =

9 =

Синтеза	Титрација	а)	б)	в)	г)	д)	ђ)	е)	Укупно	
45	35	3	3	1	1	1	6	5	100	13,5%

3. Синтеза комплекса метал-ацетилацетонат, $M(acac)_x$, и одређивање састава добијеног комплекса

Ацетилацетон (2,4-пентандион), најједноставнији β -дикетон, један је од најкориснијих хелирајућих реагенаса који се користи за екстракцију метала из водених раствора. Ацетилацетонатни анјон ($acac^-$) гради неутралне комплексе типа $M(acac)_x$ са више од 60 метала. Најчешћа метода за њихово добијање је реакција соли метала са ацетилацетоном у базном раствору:



База уклањања протон из ацетилацетона и помера равнотежу у корист настајања комплекса. Оба атома кисеоника се вежу за метал у облику шесточланог хелатног прстена. У неким случајевима хелатни ефекат (стабилност добијених цикличних структура) је толико снажан да није потребно додавати базу за настајање комплекса. Како настали метални комплекс није наелектрисан, лоше је растворљив у води, а добро растворан у неполарним органским растварачима.

У овом задатку ћете синтетисати комплекс типа $M(acac)_x$ неког непознатог метала пратећи доле дато експериментално упутство. Након извршене синтезе, комплексометријском титрацијом ћете одредити идентитет метала, односно састав комплекса.

Експеримент:

Синтеза комплекса $M(acac)_x$:

У ерленмајеру се налази узорак воденог раствора соли метала M , у коме је његово наелектрисање $+x$. У ерленмајер пажљиво ставити магнет, па га поставити на магнетну мешалицу и укључити мешање. Пренети ацетилацетон (течност) из епендорфа који вам је дат у чашу, па са укупно око 4 cm^3 метанола (одмерити пластичном Пастеровом пипетом) испрати унутрашњост епендорфа. Сјединити ацетилацетон са метанолним испирцима. Затим, полако, истом пипетом, додавати у капима тако добијен раствор ацетилацетона у метанолу у ерленмајер са раствором соли непознатог метала који се меша на магнетној мешалици. У другој чаши, у 6 cm^3 воде растворити сав натријум-ацетат трихидрат из одговарајуће обележене стаклене бочице са поклопцем, па и овај раствор додати у ерленмајер. Након тога, смешу, која се и даље меша, загрејати до 80°C и наставити са грејањем наредних 10 минута. Температуру повремено проверавати помоћу термометра. Током загревања ерленмајер поклопити сахатним стаклом. Након истека овог времена, ерленмајер скинути са вреле плоче мешалице. Оставити да се

кратко хлади на ваздуху (тј. на површини лабораторијског стола), па пажљиво додатно охладити под млазом воде (да на додир буде само топао) и на крају ставити у ледено купатило (лед-вода) да се потпуно охлади (5 min). Раствор са талогом комплекса процедити кроз гуч са синтерованим стаклом уз помоћ вакуум боце и водене пумпе. Када највећи део талогa пренесете на гуч, а матични луг (раствор) прође кроз филтар, испрати ерленмајер и сам талог на гучу са пар милилитара хладне воде. Оставити талог на вакууму извесно време да се што боље осуши пре него што га предате.

Титрација:

Узорак комплекса $M(acac)_x$ који ћете користити за титрацију се налази у одговарајућем епендорфу на радном месту. Препишите масу комплекса која је наведена на епендорфу.

Маса комплекса $M(acac)_x$: _____ g

Најпре садржај епендорфа истрести у нормални суд од 100 cm^3 кроз мали стаклени левак и растворити у минималној количини разблаженог (2%) раствора хлороводоничне киселине (за сипање киселине користите пластичну Пастерову пипету). Унутрашњост епендорфа и левак више пута испрати прво са мало киселине, а затим са мало дестиловане воде. Након што сте квантитативно пренели (целокупну количину) узорак комплекса у нормални суд, раствор разблажити допуњавањем нормалног суда до црте дестилованом водом.

У ерленмајер са широким грлом одмерити пипетом пробу запремине $20,0\text{ cm}^3$, па на мешалици загрејати ерленмајер са узорком до појаве белих пара изнад раствора, а затим одмах кренути са титрацијом стандардним раствором Na_2EDTA ($0,0200\text{ mol/dm}^3$). Раствор је на почетку тамноцрвено обојен, а током титрације та боја бледи и прелази у жуту. За завршну тачку титрације узмите онај тренутак када раствор постане потпуно жут, без примеса црвене боје. Ради лакшег уочавања завршне тачке, можете претитровати једну пробу од око 10 cm^3 . Забележите утрошену запремину стандардног раствора Na_2EDTA у доле дату табелу. Поновите титрацију још два или три пута.

Број пробе	Запремина одмерене пробе (cm^3)	Na_2EDTA (cm^3)
1		
2		
3		
4		

Питања:

а) Ацетилацетон у чистом стању или у раствору постоји у облику равнотежне смеше таутомера. Приказати структуре ових таутомерних облика. Упоредите релативни садржај таутомера ацетилацетона у хексанском и метанолном раствору.

б) Који водоников атом у ацетилацетону је најкиселији? Обележити тај атом на сваком таутомерном облику. Написати резонантне структуре добијене конјуговане базе, тј. анјона acac^- .

в) Која је улога натријум-ацетата у синтези комплекса?

г) Зашто је потребно загревати растворе приликом синтезе комплекса, односно приликом титрације? У одговору навести да ли су настали комплекси термодинамички стабилни или нестабилни, кинетички лабилни (брзо се граде или дисосују) или инертни. Заокружити тачан одговор.

- а) стабилан и лабилан,
- б) стабилан и инертан,
- в) нестабилан и лабилан,
- г) нестабилан и инертан.

д) Синтетисани комплекс се не раствара у води, али се раствара у раствору киселине. Прикажите одговарајућом једначином разлог његове растворљивости у киселини.

ђ) Изведите општи израз за израчунавање атомске масе метала M , ако сте добили m g узорка чистог комплекса за титрацију, а утрошили V cm³ раствора Na₂EDTA.

е) На основу потрошње раствора Na₂EDTA (определите се за једну од вредности или израчунајте средњу вредност), израчунајте вредност атомске масе метала M као и број лигананда x који су везани за њега. Нацртајте структурну формулу комплекса $M(acac)_x$. Колико различитих стереоизомера има овај комплекс?